Дж. Хант

ГЕОХИМИЯ И ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИР

PETROLEUM GEOCHEMISTRY AND GEOLOGY

JOHN M. HUNT

Woods Hole Oceanographic Institution
Woods Hole, Massachusetts

W. H. Freeman and Company
San Francisco
1979

3899

Дж. Хант

ГЕОХИМИЯ И ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Перевод с английского
канд. геол.-мин. наук А. И. Конюхова,
Г. В. Семерниковой, В. В. Чернышева

под редакцией
чл.-корр. АН СССР Н. Б. Вассоевича
и канд. геол.-мин. наук А. Я. Архипова

Библиотека Института геологических наук АН Арм.ССР

МОСКВА «МИР» 1982

УДК 553.982

В книге известного американского ученого Дж. Ханта освещены все важнейшие вопросы геологии и геохимии нефти и газа — состав нефти и ее производных, происхождение, миграция и аккумуляция, условия нахождения и преобразования, роль геохимических исследований при поисках и разведке нефтегазоносных бассейнов.

Для специалистов в области геологии нефти и газа, преподавателей и студентов геологических вузов.

Редакция литературы по геологии

Дж. Хант

ГЕОХИМИЯ И ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ

Научный редактор В. Чернышева. Мл. научный редактор А. Швыряева
Художник Р. Косаренкова. Художественный редактор А. Проценко
Технический редактор М. Страшнова. Корректор А. Шехтер

ИБ № 2603

Сдано в набор 25.08.81. Подписано к печати 07.04.82. Формат 60×90$^1/_{16}$. Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 22 бум. л. Усл.-печ. л. 44. Усл. кр.-отт. 44. Уч.-изд. л. 48,26. Изд. № 5/1170. Тираж 2400 экз. Зак. 372. Цена 7 р. 40 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2.

Ленинградская типография № 8 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР *по делам издательств*, полиграфии и книжной торговли 190000, г. Ленинград, Прачечный переулок, 6.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

Крупный американский специалист Дж. Хант широко известен геохимикам и геологам-нефтяникам нашей страны своими работами по геологии и геохимии углеродистого органического вещества в осадочной оболочке Земли, происхождению нефти и газа и формированию их скоплений.

В предисловии, написанном одним из известнейших и старейших американских геологов Холлисом Хедбергом, книга Дж. Ханта названа «сплавом химии и геологии». Действительно, это первая книга такого содержания, хотя следует отметить, что геохимия углеродистого вещества, в частности нафтидов, во многих работах наших исследователей (А. А. Карцев, А. Э. Конторович, С. Г. Неручев, В. А. Успенский и др.) рассматривается в органической связи с геологическими процессами. Дж. Хант хорошо знает работы советских геологов и геохимиков и широко использует их в данной монографии.

При переводе и редактировании книги возникли некоторые трудности, часть которых удалось преодолеть в результате переписки с автором. В ряде случаев они были связаны с разным пониманием в нашей и американской литературе некоторых широко распространенных терминов. Это относится, например, к стадиям литогенеза. Многие годы в США и у нас к диагенезу относили не только превращение осадка в породу, но и дальнейшие изменения породы по мере увеличения глубины ее залегания при погружении вплоть до наступления собственно метаморфизма. Такое содержание в термин *диагенез* вкладывал, например, И. М. Губкин, что явилось причиной неверного толкования его представлений о происхождении нефти. После работ А. Е. Ферсмана, Н. М. Страхова, Н. Б. Вассоевича большинство исследователей диагенезом стали называть только стадию превращения осадка в породу. Стадию изменения пород в результате процессов, протекающих в них при повышении температуры и давления, они называют катагенезом, выделяя в нем ряд подстадий (прото-, мета- и апокатагенез). Под влиянием этих работ и зарубежные исследователи стали более дробно расчленять литогенез, но границы стадий разными исследователями определяются неоднозначно. Так, Дж. Хант

в своей книге понимает диагенез более широко, включая в него и подстадию протокатагенеза (буроугольную подстадию); температурную границу между диагенезом и катагенезом он проводит по изотерме +50°С. Нижней граничной температурой катагенеза Дж. Хант считает ~200°С, относя подстадию апокатагенеза к метагенезу, что следует иметь в виду при чтении книги.

По-разному толкуется и термин *кероген,* используемый Дж. Хантом. Под керогеном шотландский химик А. Крум-Броун, впервые употребивший этот термин, понимал органическое вещество шотландских горючих сланцев в целом. В таком же смысле применяет его и большинство советских исследователей. За рубежом, в частности в США, керогеном стали называть лишь ту часть рассеянного органического вещества, содержащегося в породах, которая нерастворима в органических растворителях, т. е. понятие керогена стало химико-аналитическим и более неопределенным, так как в разных лабораториях нередко применяют различные по составу растворители. При таком толковании не очень ясно представляется применение по отношению к керогену термина *созревание* (maturation).

Труд Дж. Ханта высоко оценен в ряде появившихся в зарубежной печати рецензий, и мы полностью присоединяемся к такой оценке. В качестве одной из главных целей своей книги Дм. Хант считает пропаганду среди геологов-поисковиков знаний геохимии нафтидов, геохимических методов исследования органического вещества пород (седикахитов) и внедрение результатов этих исследований при проведении поисковых работ на нефть и газ. Для книги Дж. Ханта характерны практическая направленность и убедительный показ необходимости геохимических исследований, тесной увязки геологии нефти с органической геохимией.

Несомненно, что эта книга будет весьма полезна не только специалистам, но и студентам в качестве хорошего учебного пособия.

Н. Вассоевич
А. Архипов

ПРЕДИСЛОВИЕ К АМЕРИКАНСКОМУ ИЗДАНИЮ

В наше время перед нефтяной геологией стоят такие задачи, которые требуют фундаментального знания природы нефти, ее происхождения и форм нахождения в земной коре. На ранних этапах нефтяной эры большинство нефтяников не задавались вопросами, *как*, *почему* и *когда* образовались нефть и газ; все, что они стремились узнать, сводилось к ответу на вопрос: *где* залегают эти полезные ископаемые? Те годы прошли, и теперь мы все больше и больше осознаем, что вопросы *как, почему* и *когда* являются ключевыми для повышения эффективности поисковых работ.

Кто-то сказал, что мы не решим проблему происхождения, миграции, аккумуляции и сохранения нефти до тех пор, пока не обнаружим последнюю ее каплю. Возможно, что это и так; но в равной мере верно и то, что мы не подойдем вплотную к открытию этой последней капли, пока не добьемся ответов на эти вопросы.

Несмотря на все более распространяющееся мнение об истощении нефтяных ресурсов, мы, вероятно, еще не разрабатываем и половины мировых нефтяных месторождений. Более того, вряд ли уже обнаружена половина имеющихся скоплений. Несомненно, впрочем, что мы открыли наиболее легкую, доступную и крайне дешевую часть запасов нефти и что для поисков и извлечения оставшейся их части потребуются более сложные методы, чем те, какие применялись в прошлом. И эти методы в значительной степени будут базироваться на лучшем знании химических и физических свойств нефти и тех законов физики и химии, которые контролируют ее генезис, перемещение и концентрацию в залежах промышленного значения, а также ее сохранение. Эти знания помогут нам не только во всем, что касается традиционных залежей нефти и газа, но также в освоении других источников углеводородов: асфальтовых песков, горючих сланцев, угольного газа, насыщенных газом вод и т. п.

Поэтому для геологов, геохимиков, геофизиков, инженеров, преподавателей, всех лиц, имеющих отношение к поискам и добыче нефти, очень ценно то, что один из наиболее опытных и крупнейших знатоков геохимии нефти при всей своей занятости

взял на себя труд написать и опубликовать монументальную монографию «Геохимия и геология нефти и газа».

Джон М. Хант получил звание доктора философии по химии в 1946 г. в Пенсильванском университете и после годичного пребывания в университете следующие шестнадцать лет проработал в исследовательской лаборатории Standart Oil Company of New Jersey (ныне Exxon) в Талсе, Оклахома, где с 1956 по 1963 г. руководил геохимическими исследованиями. На этом посту он близко познакомился с разносторонней исследовательской и производственной деятельностью крупной нефтяной компании. В 1964 г. он оставил промышленность и стал председателем отделения геохимии и геологии Океанографического института в Вудс-Холе (1964—1967), а затем председателем его отделения по химии (1967—1974). В настоящее время он является главным специалистом Океанографического института.

На всех этапах своей деятельности д-р Хант был тесно связан с исследованиями происхождения, миграции и распространения нефти и практическим применением этих исследований. Им лично или в соавторстве с другими опубликованы многочисленные статьи, многие из которых внесли выдающийся вклад в наши знания по этому предмету. Следует упомянуть исследование состава нефти в зависимости от ее стратиграфического положения, проведенное Хантом в Вайоминге (1953), статьи Ханта и Джеймисона о нефтематеринских породах (1956), Кидуэлла и Ханта о миграции нефти в молодых осадках на территории Венесуэлы (1958), Форсмана и Ханта о керогене в осадочных породах (1958), Дантона и Ханта о распределении низкомолекулярных углеводородов в современных и древних осадках (1962), о составе и происхождении битумов в бассейне Юинта (1963), о происхождении нефти в карбонатных породах (1967), Дикки и Ханта о поисках стратиграфических ловушек (1972) и его исследование легких углеводородов в образцах, полученных при глубоководном бурении (1974—1978).

Профессиональная деятельность д-ра Дж. Ханта в компании Exxon и в Океанографическом институте Вудс-Хола была связана с поездками в районы, где эти организации проводили активные исследования. В 1964 г. он был признан лучшим лектором Американской ассоциации геологов-нефтяников и вел занятия на курсах повышения квалификации с момента их организации. С 1966 г. он стал помощником редактора «Бюллетеня Американской ассоциации геологов-нефтяников». Многие годы был председателем консультативного комитета JOIDES (Joint Oceanographic Institution for Deep Earth Sampling) по органической геохимии, а в настоящее время состоит членом этого комитета и комитета JOIDES по пассивным континентальным окраинам. Он — научный руководитель экспедиций

в Красное (1966) и Черное (1969) моря. Результаты последней опубликованы в «Записках Американской ассоциации геологов-нефтяников» (№ 20). Он читал лекции по геохимии во многих странах мира, и на его работы в этой области часто ссылаются в иностранных публикациях.

Предлагаемая читателю книга охватывает широкий круг вопросов. Это поистине удачный сплав химии и геологии в вопросах, касающихся нефти и газа. Вслед за вводным разделом (часть I), посвященным углероду и составу нефти, в книге помещены 3 объемистые главы части II, в которых автор отвечает на вопросы: как образуется нефть, как образуется газ и как происходит их миграция и аккумуляция? В двух главах части III описываются материнские породы и коллекторы. Часть IV, озаглавленная «Применение геохимических методов», посвящена поверхностным нефтепроявлениям, методам наземной и глубинной разведки, корреляции нефтей и оценке перспектив. Многочисленные таблицы и рисунки, краткие выводы к главам и весьма подробная библиография, помещенная в конце, делают книгу в еще большей мере доходчивой и полезной.

История научных достижений в области разведки нефти полна примеров, когда новые направления и новые методы вначале применялись весьма редко, но, будучи признаны, начинали внедряться с преувеличенным энтузиазмом, подогревавшимся первыми успехами. Антиклинальная теория, в которую однажды уверовали, долгое время доминировала при проведении поисковых работ. Это привело к недооценке перспектив, связанных с многочисленными ловушками неантиклинального типа, которые, как мы теперь знаем, реально существуют в природе. Микропалеонтология, исследование тяжелых минералов, электрокаротаж, метод отраженных сейсмических волн, воздушная магнитометрия, превращение глинистых минералов, стратиграфические ловушки, новая глобальная тектоника, метод яркого пятна, понятие о температурном окне (главной фазе нефтеобразования) — вот примеры ныне признанных, но когда-то новых концепций (и методов), которые сыграли и продолжают играть весьма полезную роль в разведке нефти, но значение которых нередко переоценивалось. Органическая геохимия довольно молода, чтобы ее методы могли широко применяться при разведке нефтяных залежей, тем не менее ее успехи уже феноменальны. Впрочем, и при внедрении этих методов нужен осторожный и разумный подход, иначе мы рискуем впасть в предубеждение относительно их эффективности.

Мне кажется, что, внимательно прочитав книгу д-ра Ханта, нельзя не осознать разнообразия и сложности проблем, стоящих перед геохимической наукой: это касается и нерешенных

вопросов, которые еще остаются, и различий между бытующими точками зрения. Для успешного практического использования больших потенциальных возможностей органической геохимии нам необходимы опыт, ознакомление с концепциями ведущих специалистов, которые в каждом случае базируются на индивидуальном опыте, и широкая пропаганда этих концепций. Более того, геохимия должна быть надлежащим образом, как это сделал д-р Хант, увязана с возможностями геологии, геофизики и других наук о Земле, каждая из которых играет значительную роль в разведке нефти.

Я надеюсь, что каждый, кто интересуется нефтью — вторым после воды по распространенности в земной коре флюидом,— будь то в научных или практических целях и где бы он ни работал: в академии или в качестве профессионального геолога-разведчика — найдет возможность прочитать, изучить и осмыслить этот выдающийся труд.

Январь 1979 г.

Холлис Д. Хедберг,
проф. геологии
Принстонского университета

Первым ученым, работавшим в конце 1940-х и начале 1950-х годов в отделе геологических исследований бывшей Картеровской исследовательской лаборатории в Талсе, Оклахома

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Эта книга написана для студентов, изучающих в качестве основных предметов геологию и химию, а также для лиц, работающих в нефтяных компаниях и интересующихся применением геохимии при разведке нефти. Автор полагает, что книгу можно будет использовать не только как учебник, но и как справочное руководство. В ней рассматриваются вопросы геохимии и геологии нефти, хотя упор сделан на геохимию.

Тридцать лет назад применение геохимии нефти крупнейшими нефтяными компаниями ограничивалось такими аспектами, как поиски залежей с помощью исследований на поверхности, корреляция нефтей и выявление нефтематеринских пород. Сегодня — это весьма разветвленная прикладная наука, в активе которой имеются разнообразные геохимические концепции и методы, играющие важную роль в решении проблем, связанных с разведкой нефти. Цель этой книги — объяснить основные принципы геохимии нефти и научить эффективно использовать их вместе с геологическими и геофизическими данными при поисках нефти и газа.

Материал в книге подобран и изложен с таким расчетом, чтобы он был одинаково легко доступен как геологу, так и химику. Любая геохимическая концепция сначала описывается с достаточной детальностью, и лишь затем следует обсуждение возможностей ее практического применения. Чтобы ознакомить читателя с объектом исследования, в начале книги приводятся общие сведения о составе нефти и основных областях ее использования.

В настоящее время общей тенденцией стало стремление к упрощению измерений. Международная система единиц (СИ), которую иногда называют метрической системой, уже принята более чем 30 странами и предназначена стать универсальной в науке и торговле. В этой книге используются как единицы СИ,

так и единицы английской системы мер и весов, чтобы читатель мог постепенно привыкнуть к единицам СИ.

В основу книги легли заметки, составленные для курсов повышения квалификации, которые проводились в виде семинаров при университете и на предприятиях для лиц, непосредственно занимающихся разведкой. Автор участвовал в работе этих курсов с начала 1960-х годов, когда компания Jersey Production Research (бывшая Картеровская исследовательская лаборатория) в Талсе, штат Оклахома, создала школу для сотрудников филиалов компании Exxon, разбросанных по всему миру. Позднее А. Леворсен, один из лучших лекторов нашего первого преподавательского коллектива, предложил мне написать эту книгу. Меня ободрили также замечания студентов о курсе, прочитанном мною в крупных городах США, Канады, Южной Америки, Европы, Африки и Ближнего Востока. При чтении лекций я отмечал для себя, насколько часто задавались те или иные вопросы, и здесь постарался по возможности более подробно ответить на них. Я также решился рассказать о некоторых интересных случаях из практики моих полевых исследований и наблюдений во время поездок по США, Канаде, Венесуэле и СССР.

В настоящее время геохимия нефти представляет собой быстро обновляющуюся науку, и данная книга должна заложить основу для понимания ее основных концепций и принципов. Однако читатель должен следить за новыми достижениями в этой области по научным публикациям и посещая курсы повышения квалификации. Литература по нефтяной геохимии так обширна, что я не смог сослаться на все важные работы в этой области знания. Я хочу поблагодарить моих многочисленных друзей-геохимиков, тех, кто присылал копии своих статей до их опубликования и тем самым предоставил возможность сослаться на некоторые последние работы.

Я особенно благодарен многочисленным рецензентам, не пожалевшим своего времени и энергии для улучшения этой книги. Холлис Хедберг и Дмеймс Гиллули составили детальные отзывы на монографию в целом. Дж. Уилан просмотрел химические разделы, а Брайан Хитчон — все, что касается геохимии. Гл. 6, посвященную миграции нефти, рецензировали Филип Лоу, Парк Дикки, Питер Гретенер и Джерард Лиймбах, который просмотрел также и гл. 5.

Ценные комментарии к отдельным частям монографии прислали А. Вудфорд, Т. Мак-Каллох, Т. Голдстейн, Оливер Зафириу и К. Эмери.

Я также благодарен моей жене Филлис Лейкинг, которая взяла на себя составление библиографического списка и указателей, а также переписку с исследователями, материалы ко-

торых были использованы в этой книге, и другую разнообразную работу, требовавшую больших затрат времени. Опыт, приобретенный ею при составлении ранее опубликованной собственной книги «Черное море. Библиография» (Океанографический институт, Вудс-Хол, 1974 г.), оказался очень полезным при доработке настоящего текста.

Особую благодарность я приношу Шарон Каллахан и Джулии Кертизак, которым пришлось несчетное число раз считывать рукопись, и Кристин Джонсон, которая перепечатывала ее ранние варианты.

Джон М. Хант

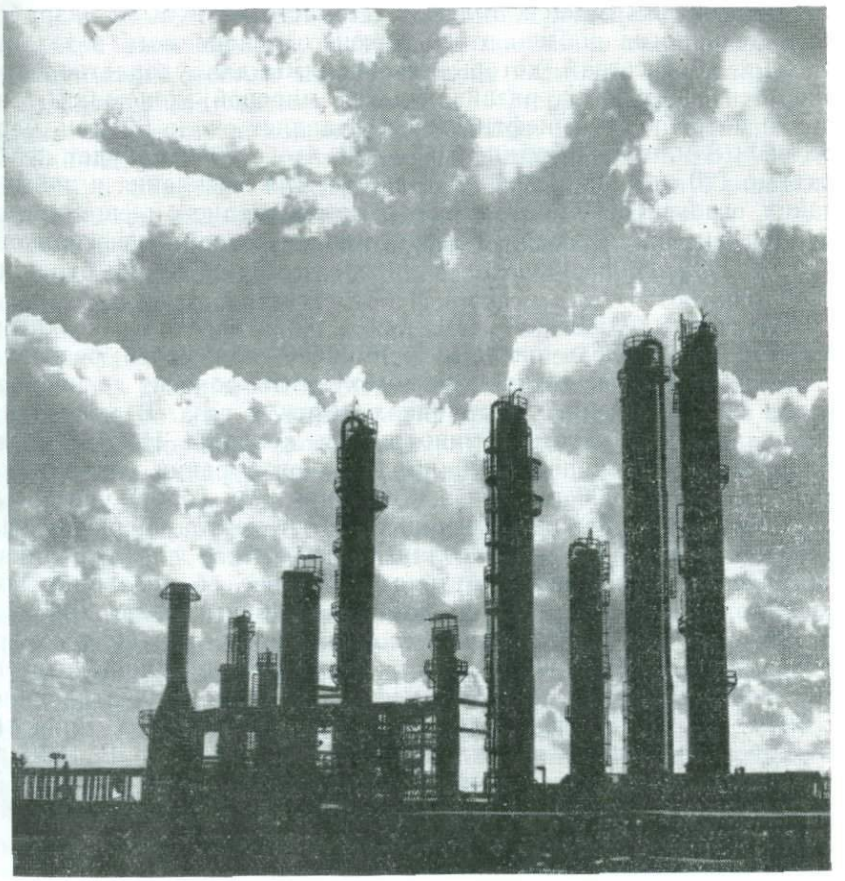
Январь 1979 г.

Геохронологическая шкала

Эра	Северная Америка			Европа			Приблизительный возраст, 10^6 лет
	период	эпоха	век	период	эпоха	век	
Кайнозойская	Четвертичный	Современная Плейстоценовая		Неогеновый	Голоценовая Плейстоценовая		1,6
	Третичный	Плиоценовая Миоценовая			Плиоценовая Миоценовая		5 23
		Олигоценовая	Джексонский	Палеогеновый	Олигоценовая	Хаттский	37
		Эоценовая	Клайборнский Уилкоксский		Эоценовая	Бартонский	53
		Палеоценовая	Мидуэйский		Палеоценовая	Датский	65
Мезозойская	Меловой	Поздняя	Маастрихтский Сенонский Туронский Сеноманский	Меловой	Поздняя	Маастрихтский Сенонский Туронский Сеноманский	100
		Ранняя	Альбский Аптский Неокомский		Ранняя	Альбский Аптский Неокомский	136
	Юрский	Поздняя Средняя Ранняя	Кимериджский Батский Тоарский	Юрский	Поздняя Средняя Ранняя	Мальмский Доггерский Лейасский	190
	Триасовый	Поздняя Средняя Ранняя	Кейперский Анизийский Скифский	Триасовый	Поздняя Средняя Ранняя	Кейперский Анизийский Скифский	230
Палеозойская	Пермский	Поздняя	Очоанский Гвадалупский	Пермский	Поздняя	Цехштейн	
		Ранняя	Леонардский Вольфкемпский		Ранняя	Красный лежень	280
	Пенсильванский	Поздняя Средняя Ранняя	Вирджильский Миссурийский Десмойнезийский Атокский Морроуанский	Каменноугольный (карбон)	Поздняя	Стефанский Вестфальский Намюрский	325
	Миссисипский	Поздняя Средняя Ранняя	Честерский Мерамекский Осейджский Киндерхукский		Ранняя	Визейский Турнейский	360
	Девонский	Поздняя	Чаутокуанский Сенекский	Девонский	Поздняя	Фаменский Франский	
		Средняя	Эрийский Онесквегванский		Средняя	Живетский Кувинский	
		Ранняя	Орискианский Гельдербергский		Ранняя	Эйфельский Жединский	400
	Силурийский	Поздняя Средняя Ранняя	Кейюганский Ниагарский Медианский	Силурийский	Поздняя Ранняя	Лудловский Венлокский Лландоверийский (Валентийский)	435
	Ордовикский	Поздняя Средняя Ранняя	Цинциннатский Шамплейнский Канадский	Ордовикский	Поздняя Средняя Ранняя	Ашгиллский Карадокский Аренигский	500
	Кембрийский	Поздняя Средняя Ранняя	Кривский Альбертский Вакобский	Кембрийский	Поздняя Средняя Ранняя	Туорский Амгинский Алданский	570
Докембрийская	Протерозойский Архейский						

Часть
I

ВВЕДЕНИЕ



Глава

1

РАЗВИТИЕ ГЕОХИМИИ И ГЕОЛОГИИ НЕФТИ

Нефтяная геохимия — наука, задачей которой является применение законов химии к исследованиям проблем происхождения, миграции, аккумуляции и трансформации нефти, а также использование полученных знаний для поисков и выявления залежей газа, нефти и родственных ей битумов. Хотя нефть известна с незапамятных времен, только в этом столетии была разработана технология добычи этого горючего ископаемого в тех огромных количествах, которые необходимы для удовлетворения энергетических нужд развивающейся мировой экономики. Мировая потребность в нефти ныне составляет около 60 млн. баррелей[1] (8 млн. т) в сутки; считается, что в 2000 г будет необходимо 120 млн. баррелей (16 млн. т). Для выявления и добычи таких огромных количеств нефти потребовались и еще потребуются знания и тяжелый труд многих людей — нефтяников-разведчиков, геофизиков, геохимиков, специалистов по бурению и добыче.

Нет точных данных о том, когда геологические и геохимические знания были впервые применены для целей разведки нефти. Уже первые исторические документы доносят до нас сведения об естественных источниках нефти и газа. В местах их выхода на поверхность обычно рылись колодцы. Нефть зачастую получали как побочный продукт при бурении на соляные рассолы. Еще в 600 г. до н. э. Конфуций (см. [454]) упоминал о скважинах глубиной в несколько сотен метров. Горючий газ использовали в некоторых соляных выработках для выпаривания рассола. Созданное китайцами буровое оборудование позволило им уже в 1132 г. достичь глубины около 1000 м. В конце XVIII столетия на месторождении нефти Йенангяунг в Бирме было пробурено свыше 500 скважин, с помощью которых добывали около 40 000 т нефти ежегодно. Впечатляющие дебиты бакинских нефтяных и газовых источников привели к раннему развитию нефтяной индустрии в России. В 1870 г. ежегодная продукция в Баку достигла почти 28 000 т. В США рождение нефтяной промышленности, получившей в дальней-

[1] 1 баррель = 158,988 л.

шем мощное развитие, связывают с именем Эдвина Дрейка, который в 1859 г. заложил скважину у источника нефти близ Тайтесвилла в Пенсильвании. В 1871 г. 91% мировой добычи, или 700 000 т нефти, поступал из пенсильванской нефтегазоносной зоны, обнаруженной скважиной Дрейка. Ежегодная добыча в Баку устойчиво росла и достигла в 1890 г. почти 4 млн. т, т. е. приблизительно сравнялась с добычей в штатах Пенсильвания и Нью-Йорк за тот же год [454].

Эти ранние успехи в разведке нефти были связаны с предпринимателями, бурившими скважины («дикие кошки») наугад на базе очень слабых геологических знаний или при полном их отсутствии. Геологические принципы стали приниматься в расчет не сразу. Раньше всего была применена «антиклинальная» теория, сыгравшая большую роль. Вкратце суть ее сводилась к следующему: так как нефть легче воды, она должна всплывать в наиболее приподнятую часть находящейся под землей антиклинальной складки. Поэтому антиклиналь является более благоприятным местом для бурения на нефть, чем синклиналь.

Эта концепция связана с именем Т. Стерри Ханта, геолога и химика из Геологической службы Канады, который изложил ее в публичной лекции, прочитанной в Монреале в марте 1861 г. Позднее в Canadian Naturalist and Geologist он опубликовал в развернутом виде текст своего выступления [311]:

«Эти источники расположены вдоль осевой линии широкой и пологой антиклинали, которая простирается в субширотном направлении через западную часть Канадского полуострова (район Великих озер.— *Ред.*) и сложена близ поверхности в районе Эннискиллена тонкослоистыми глинами и известняками группы Гамильтон, которые перекрыты слоем глины мощностью несколько футов. Нет сомнения, что нефть поднимается из вмещающего ее корниферового известняка. Будучи легче воды, которая вместе с ней проникает в пористый горизонт, нефть всплывает в ту часть толщи, которая в гипсометрическом отношении залегает наиболее высоко, а именно в свод над осевой частью антиклинали. Здесь нефть накапливается в обширной зоне, а затем постепенно через вертикальные трещины в перекрывающих глинах Гамильтон находит путь к поверхности и дает начало нефтяным источникам».

На стр. 250 своего обзора он пишет: «Говорят, что скопление значительного количества нефти находится в Диерхаме, примерно в четверти мили к юго-западу от Тилсонберга, и мы с полным правом можем надеяться найти и другие скопления вдоль антиклинали или в складках второго порядка».

В то время когда Хант описал антиклиналь в районе Эннискиллена, проф. Эндрюс из колледжа Мариэтты в Огайо сделал описание антиклинальных складок Западной Виргинии и юго-

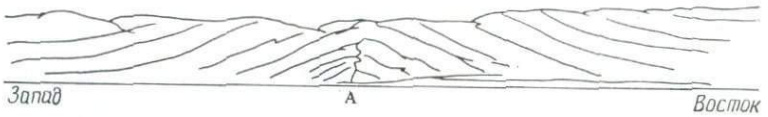


Рис. 1-1. Разрез через антиклиналь Кау-Крик в Виргинии (ныне Западная Виргиния), составленный проф. Э. Б. Эндрюсом (колледж Мариэтты) в 1861 г. [21].
Нефтяные и газовые залежи приурочены к своду (*A*).

восточной части Огайо [21]. В его статье охарактеризовано несколько антиклинальных поднятий со сводовыми нефтяными залежами, типичным примером которых является месторождение Кау-Крик в Виргинии (ныне Западная Виргиния). Нефтяные и газовые залежи расположены вдоль осевой линии антиклинали (*A* на рис. 1-1). Эндрюс понимал, что благодаря тектоническому сжатию в сводах антиклиналей развиваются трещины, которые заполняются нефтью лишь по прошествии значительного геологического времени. Он писал (стр. 92): «В нарушенных породах, которые находятся вдоль центральной зоны крупного поднятия, мы встречаем наибольшее количество нефти».

Это основополагающее правило о высоком положении нефти в структуре все еще остается важнейшим критерием при разведке с помощью бурения «диких кошек». Впрочем, к наземному геологическому картированию с тех пор добавилось геофизическое картирование глубоких структур.

После того как в начале 1900-х годов на территории США и Канады появились новые районы нефтедобычи, обнаружилось, что нефть наряду с антиклиналями встречается и во многих синклинальных зонах. Действительно, ее можно было встретить в самых разнообразных геологических условиях, чего антиклинальная теория объяснить была не в силах. Временами из-за казавшейся необъяснимой природы скоплений нефти геологи с трудом могли убедить буровиков в важности использования геологических принципов при выборе мест заложения скважин. Некоторые из таких предубежденных буровиков полагали, что привлечение геолога является лучшей гарантией получить «сухую скважину». В эти трудные времена мнение о природе нефти ясно выразил один судья из Пенсильвании, который сказал, вынося предварительное судебное постановление: «Нефть — минерал, способный течь». Он имел в виду, что нефть обладает способностью перемещаться из мест своего рождения, что делает затруднительным юридическое определение границ ее географического распространения.

Открытие нефти в пределах крупных антиклинальных поднятий в Канзасе, Оклахоме и Калифорнии в период первой мировой войны привело к возрождению структурной геологиче-

ской разведки и дало геологу право последнего слова при вынесении решений, касавшихся разведочного бурения. Успешное применение отраженных сейсмических волн в 1920-е годы для картирования глубинных структур еще более усилило веру в антиклинальную теорию. Затем в середине 1930-х годов было найдено крупное месторождение в восточном Техасе. Открытие этого стратиграфически экранированного вместилища нефти и газа заставило буровиков и геологов понять, что обнаружение нефти требует знаний всех важнейших законов науки о Земле. Геологи-поисковики не могли больше ограничиваться разведкой складчатых структур. Они должны были разбираться в вопросах литологии, стратиграфии, палеонтологии, геохимии, минералогии, петрографии, геоморфологии и исторической геологии. Времена предпринимателей, «чующих нефть носом», миновали, и месторождения стали открывать в результате детальных исследований с использованием всех имевшихся в распоряжении научных данных.

Однако даже при наличии всех этих новых подходов поиски нефти продолжают оставаться весьма рискованным предприятием. Сегодня только одна скважина типа «дикая кошка» из 10 оказывается перспективной на нефть, и примерно одна из 50 скважин вскрывает залежь с запасами свыше 1 млн. баррелей нефти или $1{,}68 \cdot 10^8$ м^3 газа. Учитывая подобные шансы, не удивительно, что нефтяная индустрия США не способна удовлетворять энергетические потребности своего растущего населения. Геологи-разведчики должны быть осторожными оптимистами. В этой отрасли промышленности неприемлем консерватизм. Периодически появляющимся предсказаниям о том, что запасы нефти в мире истощаются, должны быть противопоставлены новые идеи, новые концепции, а также новые методы разведки. Структурное картирование открыло путь для стратиграфического подхода — поисков нефти в рифах, соляных куполах, под несогласиями, в зонах выклинивания пластов по восстанию, в местах литофациальных замещений и регионального выклинивания, в дельтовых отложениях, в осадках неморского происхождения, а в конечном итоге — к использованию всех этих концепций при бурении в открытом море.

Х. Д. Хедберг [262] подытожил философию поисков нефти таким образом:

«От геологической разведки можно требовать эффективного результата и быстрой с экономической точки зрения передачи месторождений в аренду или концессию лишь в регионах с общими благоприятными геологическими предпосылками. Выявление таких регионов должно базироваться на геологических предпосылках, но при этом следует опасаться проявления крайнего всезнайства, которое характерно для части геологов.

Оценка большей части регионов обычно требует проведения бурения, и зачастую в достаточно большом объеме, прежде чем будет получен логичный окончательный результат. Его достижению не должен мешать и чрезмерный геологический консерватизм. При этих условиях он никогда не окажется случайным и будет обладать преимуществом, которое дают полноценные геологические знания».

В связи с тем, что поиски нефти становятся все более трудными, от геолога требуется знание геохимии нефти. Каков состав нефти? Как она возникла и каким образом мигрировала по направлению к поверхности? Как она меняется в зависимости от глубины, температуры и давления? Можно ли использовать знания такого рода с целью облегчения поисков пригодных к разработке месторождений?

Хотя Т. Стерри Хант, канадец по рождению, был признан первым среди мировых авторитетов в области геологии нефти [454], он был к тому же ученым, обладавшим обширными познаниями, и применял химические концепции в своих исследованиях нефти. В его первом высказывании о происхождении нефти было выражено согласие с теорией Карла Бишофа, профессора химии из Бонна, которая связывала образование нефти с постепенным разложением органического вещества. Хант развил эту теорию, назвав в качестве возможных источников нефти низшие формы морских организмов [312, стр. 527]:

«Органический материал, находящийся в форме битумов в палеозойских породах Северной Америки, возник либо из морских растений, либо из остатков морских животных. Последние, в особенности низшие формы, отличаются, но не сильно, по элементному составу от растений, и при их разложении могли легко образовываться битумы. Трансформация, благодаря которой органическое вещество могло превращаться в битумы, несколько отличалась от той, вследствие которой возникают обогащенные битуминозными компонентами каменные угли, к каковым весьма близки по составу некоторые асфальты. В настоящих нефтях сохраняется значительное количество водорода, а их происхождение связано с изменениями при условиях, еще до конца не понятых, но способствующих сохранению большей части водорода в природной комбинации».

В то время как часть геологов размышляла о происхождении нефти, другие обратили свое внимание на практическое использование геохимических знаний, в том числе на теорию углеродного коэффициента. Эта теория, которая связывает нахождение нефти в недрах с катагенезом (метаморфизмом) углей, получила последовательное развитие в конце XIX столетия в ряде статей Г. Роджерса. Однако только Дэвиду Уайту из Геологической службы США удалось четко сформулировать

соответствующую концепцию в ставшей классической работе, которая была выпущена в качестве его президентского обращения к Академии наук в Вашингтоне [657].

Он показал, что нефтяные залежи в восточных районах США залегают там, где угли характеризуются устойчивым содержанием углерода (нелетучего углерода) на уровне 60%. На глубинах ниже зоны распространения углей с содержанием углерода в пределах 65—70% исчезают газовые месторождения. Эта теория впервые доказывала, что аккумуляция нефти и газа в недрах контролируется уровнем постдиагенетических изменений. Как будет показано ниже, в модифицированном виде эта идея находит применение и сегодня.

Когда бурением были охвачены западные и южные районы США, оказалось, что многие скважины, заложенные в благоприятных структурных условиях, не встречали нефти даже при наличии хороших природных резервуаров. Естественно возник вопрос: «Обусловлено ли отсутствие нефти отсутствием исходного материала?» Взгляд на битуминозные глины как на материнские породы по отношению к залежам нефти, расположенным на территории Пенсильвании, был высказан еще в 1860 г. геологом Ньюберри, находившимся на государственной службе. Позднее Ньюберри и другие подчеркивали, что в Огайо и Кентукки нефть следует искать там, где пески контактируют с черными сланцами Огайо.

Положение, что нефть происходит из битуминозных материнских пород и мигрирует в пласты-резервуары, получило полное признание в 1926 г., когда Американский нефтяной институт совместно с Геологической службой США предпринял детальные исследования с целью выработать критерии для выявления нефтематеринских толщ. За осуществление этой тяжелой задачи взялся Паркер Траск, который в конечном итоге опубликовал результаты анализов 35 000 образцов керна и шлама из нефтедобывающих районов США. Исследования Траска, однако, не увенчались разработкой метода однозначного выявления материнских пород. Тем не менее он внес большой вклад в геохимию осадков, с трансформацией которых связано появление продуцирующих нефть горизонтов.

Между тем исследователи-полевики все еще продолжали поиски магического «черного ящика», который бы точно указывал на скопления нефти под землей. Первую возможность прямой наземной разведки открывал патент, зарегистрированный в Германии и в США в 1929 г. под названием «Метод и прибор для обнаружения в недрах продуктивных отложений». Его изобретатель Г. Лаубмейер рассматривал углеводороды находящегося в почве газа в качестве показателя наличия нефтяных скоплений под землей. Примерно в то же самое время моло-

дой советский физик В. А. Соколов начал работать над методами наземного поиска. В 1930 г. он в соавторстве с М. Г. Гуревичем изобрел прибор для определения радона и тория, выделяющихся при радиоактивном распаде элементов ряда урана [567]. Это привело Соколова к мысли, что если из вмещающих нефть резервуаров происходит утечка микроскопических количеств газа, это может привести к адсорбции радиоактивных газов на поверхности. Изобретенный им прибор должен обнаружить это. Он проверил свою идею на месторождениях Грозного и Баку и пришел к выводу, что находящиеся в недрах нефтеносные отложения могут быть обнаружены на поверхности. Затем Соколов совместил радиоактивное обследование с прямыми чувствительными методами анализа метана и более тяжелых углеводородов. Это привело к разработке широкой программы наземной геохимической разведки в СССР, рассчитанной на несколько последующих десятилетий.

Пионерские работы Соколова и Лаубмейера подтолкнули геохимиков в США, прежде всего Розера [502] и Хорвитца, на организацию компании, ведущей наземную разведку для нефтяных компаний, которые не имели собственного штата геохимиков. Тем временем главные нефтяные компании организовали собственные геохимические группы в составе своих исследовательских лабораторий, чтобы изучить возможности прямого поиска нефти с поверхности Земли. Эти исследования не увенчались успехом, за исключением нескольких нетипичных случаев. Однако они имели определенную ценность для региональной оценки перспектив. Методы прямого поиска с поверхности детально рассмотрены в гл. 9.

В историческом плане наземные поиски явились основным толчком для развития всех геохимических методов поисков. Вскоре геохимики поняли, что для целей поисков можно применять не только наземные, но и подземные исследования, и в наши дни гораздо шире ведутся исследования материала скважин (шлама и керна) и глубинных флюидов, чем собственно наземный поиск.

Многие успешно работавшие геологи-нефтяники обладали познаниями в области геохимии нефти. Это, естественно, помогало им принимать наиболее правильные решения при выборе участков для разведки на нефть. Одним из наиболее известных геологов-практиков прошлых лет был Уоллас Е. Пратт, который стал затем главным геологом и директором Humble Oil and Refining Company. В 1941 г. Пратт прочел ряд лекций в Канзасском университете, в которых продемонстрировал замечательную проницательность в вопросах происхождения, миграции и аккумуляции нефти. Многие идеи, которые он выдвинул в этих лекциях, подтвердились при выполнении последующих

исследовательских и изыскательских программ. Наиболее важный для того времени вывод, к которому он пришел, касался повсеместного распространения углеводородов [478]:

«Нефть — неизбежный результат происходящих в недрах фундаментальных процессов, настолько характерных, что они реализовывались в каждом последующем цикле истории Земли. Я полагаю, что нефть в недрах распространена гораздо шире и в бóльших количествах, чем это обычно представляют. Нефть — естественный компонент неметаморфизованных пород прибрежно-морского происхождения. Породы же этого типа слагают примерно 40% всей поверхности суши на Земле. Нефть — продукт непосредственного воздействия самых обычных земных сил на обычные вещества, находящиеся в недрах».

Сегодня мы осознаем, что углеводороды присутствуют практически в любых осадочных породах, поэтому нельзя забраковать ни один из разрезов неметаморфизованных отложений до тех пор, пока не оценено содержание углеводородов в нем. Реальные различия между богатыми и бедными нефтью областями носят скорее количественный, чем качественный характер.

Пратт также четко изложил положения, которые ныне рассматриваются в качестве наиболее последовательного варианта теории происхождения нефти, подчеркнув, что небольшие молекулы образуются из больших молекул в результате природного крекинга в недрах. В лекциях, прочитанных в Канзасе, он утверждал [478]: «Основными чертами эволюции нефти в земной коре в масштабах геологического времени было уменьшение молекулярных размеров при соответствующем возрастании водород-углеродного отношения. Для молодых нефтей типичной является ненасыщенность; они характеризуются дефицитом водорода и содержат в небольшом количестве газ. Это асфальтовые нефти, которые состоят из крупных и тяжелых молекул. Нефть из древних в геологическом отношении пород часто оказывается парафиновой, она сложена насыщенными молекулами, с ней обычно связан в большом объеме свободный газ. Эти факты предполагают наличие прогрессирующего природного крекинга в природной лаборатории».

Применение Праттом его геологических и геохимических взглядов в практике полевых изысканий привело к превращению Humble Oil — относительно небольшой компании — в крупнейшего производителя нефти в США.

В других странах вскоре осознали, что разведка нефти представляет собой сложную проблему, требующую точных научных знаний. Хотя СССР и отставал в отношении технологии разработки месторождений нефти, там уже был накоплен большой объем основополагающих данных по геохимии нефти и органического вещества. Отец русской геохимии В. И. Вернадский был

воодушевлен идеей интенсивного развития горнодобывающей промышленности СССР. В своей книге «Очерки геохимии» [637], которая была переведена на многие языки, он подчеркивал значение органического вещества в происхождении нефти. По его мнению, на поверхности Земли нет другой химической силы, которая действует с бóльшим постоянством и поэтому наиболее могущественна, чем живые организмы, взятые в целом. Химический феномен биосферы прослеживается в течение всей геологической истории.

Вернадский [637] был одним из первых, кто четко сформулировал, что углеводородные газы (главным образом метан) возникают из органического вещества всех типов и могут иметь независимые от нефти источники: «Часть их в значительной мере генетически связана с нефтяными месторождениями. Это газовая фаза нефтей. Другая должна быть увязана с рассеянным органическим веществом осадочных пород, т. е. в значительной мере имеет сложное происхождение, выражаемое схемой: морская жизнь—морской ил—осадочные породы—газы». Вернадский отвергал неорганическую (карбидную) гипотезу образования нефти: «Таким образом, если самый механизм процесса недостаточно известен и если образование нефтяных нахождений со многих точек зрения еще спорно, главный факт все же установлен: нефти происходят из определенных живых организмов, из живого вещества — определенного химического состава, определяющего структуру нефтей. Это фреатические тела, генезис которых имеет свое начало на земной поверхности. Нефти не ювенильные минералы». Вернадский также понимал, что общая масса нефти, рассеянной в неколлекторских породах, например в глинах, далеко превосходит ту, которая находится в виде скоплений в природных резервуарах.

В Советском Союзе в разведке нефти большое участие принимают геохимики. Хотя развитие советской нефтяной промышленности началось позднее, она добилась замечательного прогресса в последние десятилетия, а запасы нефти в СССР все еще имеют тенденцию к росту в сравнении с тенденцией к понижению, которая отмечается в 48 штатах Америки.

Во многих других странах за последнее десятилетие увеличился объем геохимических исследований и расширилось использование нефтяной геохимии в поисковых работах. Быстрое развитие методик аналитических исследований способствовало тому, что стало возможным детально изучать распределение всех типов углеводородов в осадочном бассейне. Идентификация материнских пород, корреляция нефтей, корреляция нефти с материнской породой, оценка перспективности бассейна по геохимическим данным, а также определение уровня диагенетического и постдиагенетического преобразования органического

вещества вошли в практику повседневных исследований многих крупных нефтяных компаний. Даже менее крупные компании внимательно следят за применением таких методов, как газовый каротаж и анализ проб газа в стволе скважин, для оценки перспектив нефтематеринских горизонтов, а также выявления нефти в коллекторах. Весьма важным обстоятельством явилось осознание геологами-нефтяниками, что наличие благоприятной структуры или стратиграфической ловушки с удовлетворительными емкостными возможностями коллекторов не представляет ценности, если отсутствовали условия для образования и аккумуляции углеводородов. Знание особенностей формирования, миграции и аккумуляции нефти в бассейне имеет значение также и для полуколичественной оценки потенциальных ресурсов нефти.

В следующих главах излагаются основы нефтяной геохимии для геологов и показано, каким образом можно применять геохимические теории и методы для установления местонахождения новых нефте- и газоносных отложений.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. В задачу нефтяной геохимии входит применение химических принципов при изучении происхождения, миграции, аккумуляции и изменений нефти, а также использование этих знаний для поисков и открытия нефти, газа и родственных с ними битумов.

2. Появившаяся в конце XIX столетия теория углеродного коэффициента оказалась первой геохимической концепцией, в которой образование скоплений нефти и газа связывалось с процессами постдиагенетической трансформации. Нефтяные залежи преобразовывались в газовые в зонах, где содержание углерода в углях превышало 60%. Газовые скопления исчезали там, где содержания углерода в углях были выше 65—70%.

3. Прямая наземная геохимическая разведка по газу, мигрирующему вертикально из нефтяных скоплений, явилась основным толчком, приведшим к появлению первых геохимических групп в крупных нефтяных компаниях.

4. Концепция происхождения нефти из органического вещества битуминозных глин с последующей миграцией в пески впервые зародилась в конце XIX столетия в умах геологов-практиков как результат полевых наблюдений.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

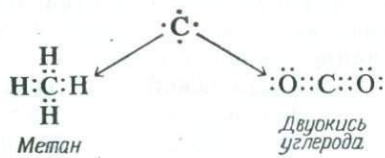
Owen E. W. Trek of the oil finders: A history of exploration for petroleum: Amer. Assoc. Petrol. Geol. Memoir 6. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 1975.

Глава

2

УГЛЕРОД И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЖИЗНИ

Углерод (по-английски carbon, от carbo, означающего charcoal — древесный уголь) находится в четвертой группе периодической таблицы элементов. Это означает, что он имеет четыре электрона на наиболее удаленной электронной орбите. Углерод необычен тем, что он образует сильные углерод-углеродные связи, которые сохраняют прочность, даже когда углеродные группы ассоциируются с другими элементами. Наиболее стабильными элементами или комбинациями элементов являются те, которые содержат восемь электронов (октет) во внешней оболочке. Для углерода такая комбинация возможна при образовании ковалентных связей; она достигается посредством разделения электронов между углеродом и другими элементами. Например, углерод легко восстанавливается водородом или окисляется кислородом с образованием двух наиболее распространенных соединений углерода в земной коре — метана и двуокиси углерода.



Вокруг атомов углерода образуется октет электронов посредством заимствования одного электрона от каждого из четырех атомов водорода или двух электронов от каждого из двух атомов кислорода.

Однако истинная уникальность углерода, которая позволила ему стать основным элементом любой формы живого вещества, заключается в его способности взаимодействовать самому с собой, образуя длинные углеродные цепи, кольца и сложные мостиковые структуры. Только еще один элемент, кремний, также имеющий четыре валентных электрона, обладает сходными свойствами. Кремниевые цепочки можно получить в лаборатории, но они не существуют в природе по следующим причинам: 1) энергия кремний-кремниевой связи равна 53 ккал/моль, что

гораздо меньше энергии углерод-углеродной связи, равной 83 ккал/моль; 2) электроны на внешней оболочке кремния легко вступают во взаимодействие с водой, кислородом или аммиаком, поэтому кремниевые цепочки неустойчивы в присутствии этих соединений; 3) кремний не способен образовывать двойные связи с кислородом, в противном случае мы бы имели мономер SiO_2, наподобие углекислого газа. Окислы кремния существуют только в виде твердых высокомолекулярных полимеров. Эти твердые кристаллические вещества не способны циркулировать в гидросфере и биосфере подобно CO_2.

Углерод, насколько нам известно, находился в основе всего живого с момента зарождения жизни на Земле. В связи с этим химию углерода часто рассматривают в качестве *органической* химии, тогда как химия всех остальных элементов известна как *неорганическая* химия. Свыше 100 элементов, в число которых не входит углерод, образуют в комбинации друг с другом примерно 70 000 неорганических соединений, в то время как взаимодействие атомов углерода между собой и с другими элементами дает около четырех миллионов органических соединений. Углерод содержится в пище, которую мы едим; в воздухе, которым мы дышим; в одежде, которую мы носим; в домах, которые мы строим; в горючем, которым отапливаются наши дома и приводятся в движение наши автомобили, поезда, самолеты. Углерод — один из самых распространенных элементов на Земле; он широко распространен в земной коре.

ПЕРВИЧНАЯ ЗЕМЛЯ

Так как нефть имеет органическое происхождение, о чем будет говориться ниже, важно правильно представлять себе происхождение и развитие жизни на Земле. Рассуждения относительно преобладания докембрийской нефти правомерны лишь в той степени, в какой в докембрии могло образовываться и сохраняться органическое вещество.

Полагают, что наша планета так же стара, как и древнейшие из известных метеоритов и обнаруженный на ее поверхности свинец. Возраст ее около $4{,}7 \cdot 10^9$ лет [458]. Вначале Земля, вероятно, на 90 % состояла из железа, кислорода, кремния и магния, а остальные 10 % приходились на все другие известные в природе элементы. Согласно одной из гипотез, Земля в течение первого миллиарда лет своего существования разогревалась вследствие выделения энергии при ударах падающих частиц первичного пылевого облака, а также сжатия, вызванного гравитационными силами, и распада радиоактивных элементов. Повышение температуры вызвало плавление железа и опускание его к центру планеты, в то время как более легкий

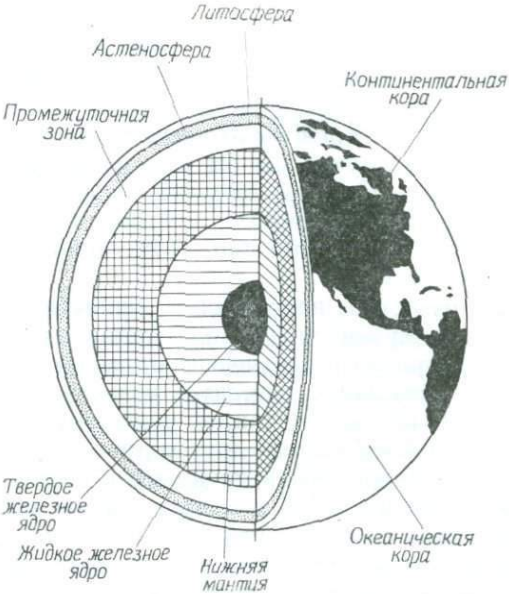


Рис. 2-1. Схема расслоения Земли по плотности.

Наибольшей плотностью отличается центральное ядро, сложенное железом. Плотность вещества снижается в направлении к поверхностному слою — коре, которую слагают легкие породы. (Заимствовано из книги «Earth», 2 nd ed., by F. Press and R. Siever, W. H. Freeman and Company, Copyright ©, 1978.)

материал поднимался к поверхности. Это привело к расслоению относительно однородного тела планеты с образованием ядра из железа, мантии, близкой к изначальному составу Земли, и коры, состоящей из легкого материала (рис. 2-1). Рассматривая эту модель, Пресс и Сивер [479] утверждают: «Дифференциация, возможно, наиболее значительное событие в истории Земли. Она привела к формированию коры и в конечном итоге континентов. Дифференциация, вероятно, вызвала выделение газов из недр, что в конце концов обусловило образование атмосферы и океанов». Хотя в деталях эта модель пока выглядит неубедительно, считается общепризнанным, что в течение первого миллиарда лет Земля испытала катаклизмы, в результате которых исчезла первичная кора. На Земле не были встречены породы древнее $3{,}7 \cdot 10^9$ лет, тогда как возраст лунных пород колеблется от 3,1 до $4{,}5 \cdot 10^9$ лет.

Взгляды на эволюцию атмосферы более противоречивы. В соответствии с одной из моделей [279] первичная атмосфера имела восстановительный характер; это означает, что в ее составе находились водород и в небольшом количестве пары воды, однако кислород отсутствовал. Возможно также, что атмосфера содержала азот, метан и в меньшем количестве аммиак. Когда произошел разогрев Земли и наиболее легкие вещества стали подниматься к поверхности, в атмосферу в процессе вулканической деятельности было выброшено огромное количество во-

дяного пара, двуокиси углерода, азота и водорода. Водород постепенно рассеялся в космическом пространстве, а водяные пары сконденсировались. В итоге основными компонентами атмосферы остались азот и двуокись углерода. Примерно $3{,}7 \times \times 10^9$ лет назад в атмосфере скопились достаточно большие массы углекислого газа, что обусловило широкое химическое выветривание вследствие повышенной кислотности поверхностных вод. В свою очередь выветривание привело к растворению значительного количества кремнезема и формированию широко распространенных в докембрии кремнистых образований и кварцитов. Независимым свидетельством, подтверждающим гипотезу о более высоком содержании двуокиси углерода в атмосфере докембрия по сравнению с современной, являются результаты анализа изотопного состава углерода в докембрийских отложениях [214].

В атмосфере, состоявшей главным образом из азота и углекислого газа, развитие жизни было ограничено одноклеточными организмами, которые могли существовать при восстановительных условиях, например сульфатредуцирующими бактериями, которые распространены в настоящее время в застойных водоемах с анаэробными условиями. Развитие жизни, как мы теперь знаем, оказалось заторможено до того момента, пока кислород не стал важным компонентом атмосферы.

Геохимические данные подтверждают вывод о том, что бескислородная атмосфера сохранилась примерно до периода $2 \cdot 10^9$ лет назад. Широко развитые полосчатые железистые кварциты, подобные распространенным в районе озера Верхнего, представляют собой чередование железистых и кремнистых горизонтов и имеют возраст не моложе $1{,}7 \cdot 10^9$ лет [237]. Существование этих формаций, которые известны на всех континентах, свидетельствует о бескислородной атмосфере, так как в этих условиях большое количество железа могло переноситься в форме растворенных соединений к местам отложения. В качестве примера можно назвать породы формации Судан в Северной Америке (возраст свыше $2{,}5 \cdot 10^9$ лет), формации Дхарвар в Индии (около $2{,}5 \cdot 10^9$), криворожский комплекс в СССР (около $2{,}1 \cdot 10^9$ лет) и отложения гуронского периода в Северной Америке ($1{,}7$—$2{,}5 \cdot 10^9$ лет).

Другим доказательством бескислородной атмосферы является существование урановосных конгломератов и россыпных месторождений уранинита, образовавшихся более $2 \cdot 10^9$ лет назад. По Холланду [281], парциальное давление кислорода в то время не превышало 0,004 атм. Современное парциальное давление кислорода равно 0,2 атм, а углекислого газа — 0,0003 атм.

Красноцветные слои — отложения, в которых зерна покрыты рубашкой из окислов железа,— впервые получили достаточно широкое распространение $1{,}8—2 \cdot 10^9$ лет назад. Их появлением отмечено начало значительного увеличения содержания кислорода в атмосфере. Высвобождение огромных количеств кислорода было обусловлено фотосинтезом примитивных организмов. В процессе фотосинтеза растения, содержащие хлорофилл, превращают углекислый газ и воду в сахара (углеводы), играющие роль носителей биологической энергии, и высвобождают кислород в следующей реакции:

$$\underset{\text{Двуокись углерода}}{CO_2} + \underset{\text{Вода}}{H_2O} \xrightarrow[\text{Солнечный свет}]{\text{Хлорофилл}} \underset{\text{Сахара}}{CH_2O} + \underset{\text{Кислород}}{O_2}.$$

В процессе фотосинтеза каждый атом вступившего в реакцию углерода производит одну молекулу кислорода. Часть этого кислорода использовалась для образования карбонатов, окислов и сульфатов в земной коре.

ПРИМИТИВНЫЕ ФОРМЫ ЖИЗНИ

Доказательства предположения об очень раннем появлении жизни мы находим в породах группы формаций Свазиленд в Южной Африке. В отложениях, возраст которых меняется от $3{,}1 \cdot 10^9$ до более $3{,}3 \cdot 10^9$ лет, встречаются палочки, напоминающие бактерии, и водорослеподобные сферы [524]. Последние по морфологии похожи на современные сине-зеленые водоросли. Их водорослеподобная структура свидетельствует о том, что зеленые фотосинтезирующие растения, способные продуцировать кислород, видимо, уже начали развиваться в это время.

Эти первичные организмы называются *прокариотами*, так как генетический материал в них не сконцентрирован в клеточном ядре. У них отсутствует деление по признаку пола. Морфология подобных организмов, должно быть, очень мало менялась в течение длительного геологического времени из-за их неспособности к мутациям. Докембрийские и современные их формы близки друг к другу. Слоистые подушки, образованные сине-зелеными водорослями, или *строматолиты*, впервые появились примерно $3{,}1 \cdot 10^9$ лет назад. По основным морфологическим признакам они схожи со слоистыми биогермами современных сообществ сине-зеленых водорослей. $2{,}3 \cdot 10^9$ лет назад строматолиты распространились повсеместно. Наряду с ними широко были представлены различные морфологически сложные микроорганизмы [525].

Наиболее крупным шагом в эволюционной истории было появление *эукариотов*. Они имели хромосомы и клетки с ядрами,

которые близки к аналогичным образованиям всех более высоких по уровню развития форм жизни. Первые эукариоты (1—1,5 · 10^9 лет назад) характеризовались отсутствием разнополой организации и поэтому не отличались генетическим разнообразием. В интервале от 0,8 · 10^9 до 1 · 10^9 лет назад появились разнополые эукариоты [526]. Это послужило «эволюционным толчком», который повлек за собой взрывоподобное увеличение разнообразия форм жизни и дальнейшее эволюционное их развитие. В течение нескольких сотен миллионов лет Мировой океан был заселен огромными по размерам зелеными, красными и бурыми водорослями. Бурые водоросли вендского возраста (680—570 млн. лет) описаны Гниловской [230] на территории СССР, а зеленые водоросли позднедокембрийского возраста — в Норвегии [576]. Описание других находок приводится Шопфом и др. [526].

Распространение этих многоклеточных организмов повлекло за собой широкое развитие фауны и флоры в раннем кембрии. В кембрийских пластах заключены остатки по крайней мере 1200 различных видов организмов, среди которых широко представлены брахиоподы, гастроподы, известковые губки, водоросли, черви и сложно организованные трилобиты весом свыше 5 кг.

Распространение жизни все еще ограничивалось озерами, реками и океанами. Лишь в позднесилурийскую эпоху растения вышли на сушу. Изменения содержания органического углерода в отложениях фанерозоя [499] указывают на более позднее спорадическое усиление и падение биологической продуктивности. Об этом свидетельствуют и колебания в количестве остатков фитопланктона [592].

На рис. 2.2 показаны основные черты эволюции жизни и атмосферы: по геохимическим и биологическим данным вначале преобладал водород, однако он вскоре рассеялся; азот, обладающий гораздо меньшей реакционной способностью в сравнении с другими газами, уже на ранних этапах геологической истории стал важным компонентом атмосферы; углекислый газ также приобрел важное значение, но затем его содержание сократилось вследствие уменьшившейся скорости выделения ювенильного и возвращаемого в круговорот углекислого газа; концентрация кислорода возрастала по мере того, как растения распространялись по поверхности Земли. Уровень содержания кислорода, вероятно, стабилизировался в позднем мезозое [280]. Разнообразие живых организмов стало возможным лишь после появления первых разнополых эукариотов. Лишь на рубеже 0,6 · 10^9 лет назад эволюция фауны и флоры привела к появлению многообразных форм жизни.

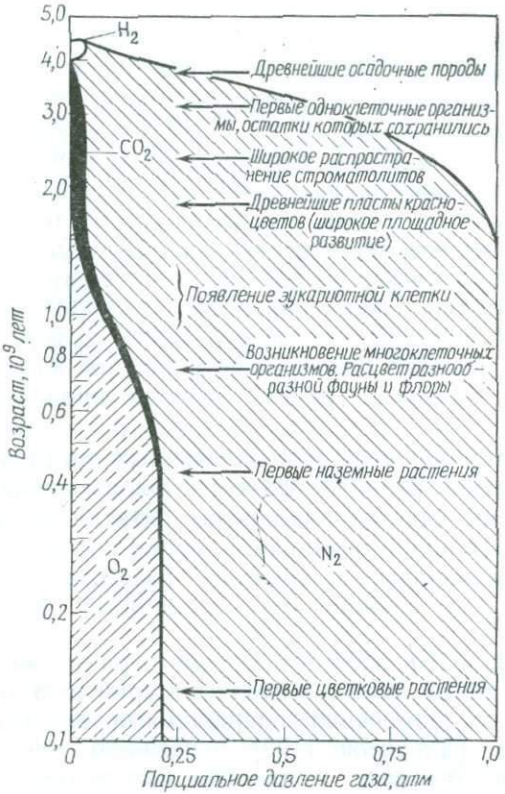


Рис. 2-2. Эволюция жизни на фоне изменения атмосферы Земли.

НЕФТЯНОЙ ПОТЕНЦИАЛ ДОКЕМБРИЙСКИХ ПОРОД

В 1965 г. Гровер Мюррей указал на то, что геологи-нефтяники пропускают обширные потенциально благоприятные зоны, пренебрегая разведкой неметаморфизованных горизонтов докембрийских отложений. Статья Мюррея была написана под впечатлением открытия скоплений автохтонных углеводородов в докембрийских толщах центральной Австралии, однако этому событию предшествовали сообщения об успешной разведке залежей автохтонных углеводородов в верхнем докембрии Русской и Сибирской платформ. В 1962 г. было открыто крупное месторождение Марково к северу от Иркутска — многопластовая залежь газа и конденсата в образованиях рифейского и вендского отделов докембрия и, кроме того, нефть в нижнем кембрии. Распределение нефти и газа в этих отложениях по Н. Б. Воссоевичу и др. [636] представлено в табл. 2-1. Наибо-

Распределение залежей нефти и газа в кембрийских и протерозойских породах месторождения Марково, СССР, по Вассоевичу и др. [636]

Возраст, 10^6 лет	Мощность, м	Литология	Состав залежи	Содержание углеводородов $C_1 - C_4$** в составе газа, %			
				C_1	C_2	C_3	C_4
Ранний кембрий	270 – 1350	Переслаивание доломитов, известняков и эвапоритов	Нефть	72	13	8	—
570							
Венд	380 – 600	Доломиты, известняки, глины, пески	Газ-конденсат со следами нефти	74	8	3	—
680 *							
Поздний рифей	0 – 300	Аргиллиты, пески, глины	Газ-конденсат (Марково)	72	11	7	5
950			Газ	81	11	4	2

* Датировка по глаукониту.
** C_1 — метан; C_2 — этан; C_3 — пропан; C_4 — бутан.

лее глубокой из введенных в разработку является небольшая газовая залежь в терригенных песках и гравелитах, которые залегают на гнейсах и сланцах. Значительными дебитами газа и конденсата отличается марковский горизонт, представляющий собой слой плохо отсортированных песков мощностью от 19 до 29 м, перекрытых 70-метровой пачкой доломитизированных аргиллитов. Трещины в этих хрупких аргиллитах, видимо, служат путями миграции углеводородов в основной продуктивный горизонт, парфеновский, который залегает в основании венда [358]. Мощность парфеновских песков колеблется от 16 до 37 м, а проницаемость от 0,5 до 30 миллидарси (мД). Флюидоупором для этой газоконденсатной залежи служит мощный горизонт доломитовой глины, содержащей смектит, который в свою очередь перекрывает 250-метровая толща тонкозернистых доломитов. Небольшая нефтяная залежь приурочена к трещиноватым, кавернозным водорослевым известнякам — базальному горизонту кембрия.

Добываемый газ является жирным, а не сухим. Отсюда следует, что материнские и коллекторские горизонты пород не подвергались воздействию высоких температур, как это имело место в Западно-Канадском бассейне, где отложения содержат глубинный сухой газ, обязанный происхождением метаморфизованному органическому веществу. Н. Б. Вассоевич и др. [636] приводят много других примеров наличия углеводородов в докембрии. Они опубликовали карту, на которой показано девять потенциально нефтегазоносных бассейнов в Евразии, Африке и Австралии.

Совершенно очевидно, что нельзя пренебрегать неметаморфизованными отложениями докембрия. Наши знания о происхождении и развитии жизни, а также о распределении органического вещества в докембрии должны помочь нам в оценке тех докембрийских отложений, которые могут содержать нефть. Жизнь появилась по крайней мере $3 \cdot 10^9$ лет назад (рис. 2-2). Если предположить, что вся нефть на Земле имеет органическое происхождение, о чем речь будет идти ниже, то с породами старше $3 \cdot 10^9$ лет будет связано совсем мало нефти, либо она в них вообще отсутствует. В интервале от $3 \cdot 10^9$ до $1 \cdot 10^9$ лет назад жизнь была представлена малочисленными весьма примитивными формами. Где-то между $0{,}6 \cdot 10^9$ и $1 \cdot 10^9$ лет назад произошло взрывоподобное расширение всемирной популяции организмов вследствие появления буквально тысяч видов растений и животных. Наиболее вероятно, что именно с этим интервалом времени, т. е. в пределах той части шкалы, которую можно отнести к фанерозою, связано формирование нефтематеринских отложений.

Увеличение концентрации кислорода в атмосфере и появление многоклеточных организмов в период $0{,}7 \cdot 10^9$—$1{,}0 \cdot 10^9$ лет назад совпадает с заметным возрастанием биомассы живых существ на планете. Ронов и др. [501] отмечают значительное повышение среднего содержания углерода в глинах и сланцах, сформировавшихся на рубеже докембрия и фанерозоя и широко представленных на территории СССР и Северной Америки. По меньшей мере в одном случае отложения этого возраста — мичиганские глины Ноунсач — по содержанию углеводородов близки фанерозойским породам, которые считают хорошими нефтематеринскими образованиями.

Данные о содержании органического углерода и углеводородов в докембрийских и фанерозойских кремнях и глинах представлены в табл. 2-2. Породы, возраст которых определяется в $1{,}9 \cdot 10^9$—$3{,}3 \cdot 10^9$ лет, повсеместно отличаются низкими концентрациями углеводородов, и почти все, кроме глин Судан,— низкими концентрациями углерода. Содержания углеводородов обычно настолько невелики, что исключают возможность рассмотрения их в качестве источников нефти и газа. Если они

Таблица 2-2

Органический углерод и углеводороды в докембрийских и фанерозойских отложениях

Образцы	Возраст, 10^9 лет	$C_{орг}$, вес. %	Алканы, мкг/г
Докембрий			
Кремни Диспрейт	>3,3	0,2—1,0	
Кремни Онфервахт	3,3	0,05—1,0	0,05
Кремни Фигтри	3,1	0,02—0,14	0,015
Глины Судан	2,5	3,0	0,02—0,5
Кремни Ганфлинт	1,9	0,07—0,37	0,03
Глины Ноунсач	1,0	0,8—1,2	620
Глины Пертататака	0,8	0,9	~500
Глины из СССР (33 образца)	~0,8	0,3	—
Фанерозой			
Кайнозойские глины, СССР	~0,04	0,94	~180
Глины из Северной Америки (800 образцов)	~0,1	1,2	300

Использованы данные Дангуорта и Шварца [173], Квенволдена [366], Смита и др. [558], Оро и Нунера [451], Силлера и др. [546], Ханта [292] и Ронова [499].

когда-то и содержали большее количество углеводородов, то, вероятно, лишились их вследствие метаморфизма. Смит и др. [558] представили данные, показывающие, что и присутствующие углеводороды, вероятно, являются аллохтонными, т. е. привнесенными в породы уже после их образования.

Однако известны жидкие и твердые углеводороды, бесспорно автохтонные, в черных глинах Ноунсач из серии Кивино в районе озера Верхнего [91]. Эти глины подстилаются и перекрываются красноцветными породами, в которых углеводороды не установлены. Результаты отдельных анализов заметно варьируют, однако все они показывают присутствие полного набора углеводородов, типичных для нефти (табл. 2-3). Приведенные в табл. 2-3 соединения рассматриваются подробно в гл. 3.

Глины Ноунсач, впрочем, отличаются от нефтепроизводящих пород фанерозойского возраста. Так, содержания углеводородов бензинового ряда C_4—C_8 в них составляют лишь 1 мкг/г, тогда как для хорошо изученных нефтепроизводящих глин характерны содержания от пяти до нескольких сотен микрограммов на грамм. Из табл. 2-2 видно также, что докембрийские глины на Русской платформе содержат в три раза меньше органического углерода по сравнению с кайнозойскими отложениями СССР.

В целом имеющиеся в настоящее время разрозненные данные показывают, что вероятность существования благоприятного соотношения материнская порода—коллектор в отложениях старше $1 \cdot 10^9$ лет весьма мала. Впрочем, неметаморфизованные породы, имеющие несколько более молодой возраст, могут обладать хорошим нефтематеринским потенциалом. Не существует отрицательных биохимических предпосылок, которые заставили бы нас пренебречь этими отложениями; на территории СССР они определенно относятся к нефтепроизводящим породам, обусловившим формирование крупных нефтяных и газовых скоплений. Проблема нефтематеринского потенциала верхнедокембрийских — кембрийских пород так же тесно связана с метаморфизмом и тектонической активностью региона, как и с изначальным содержанием углерода. Породы этого возраста зачастую в буквальном смысле «выгорают», утрачивая, как это будет показано ниже, способность генерировать углеводороды, а многие скопления, которые сформировались когда-то, впоследствии разрушились в результате денудации и утечки углеводородов из залежей. Еще предстоят открытия скоплений нефти в докембрийских толщах, прежде всего в разрезах неметаморфизованных слабо нарушенных пород, а также в толщах, куда могли мигрировать углеводороды из более молодых материнских отложений. То обстоятельство, что подобные отложения до сих пор в большей степени остались нераз-

Таблица 2-3

Состав углеводородов, которые были экстрагированы из глин Ноунсач

Углеводороды $C_1 - C_9$	мкг/г	Углеводороды C_{15+} и неуглеводородные соединения	мкг/г
Метан+этан	0,232	Нормальные парафины+	479
Пропан	0,365	+циклопарафины	
Изобутан	0,058	Моноциклические нафтены	100
Бутан	0,356	Дициклические нафтены	54
Изопентан	0,040	Трициклические нафтены	41
н-Пентан	0,134	Тетрациклические нафтены	45
Циклопентан	0,004	Алкилбензолы	11
2-Метилпентан	0,018	Инданы	5
3-Метилпентан	0,006	Индены	8
н-Гексан	0,095	Нафталины	7
Метилциклопентан	0,002	Аценафтилены	23
Циклогексан	0,021	Аценафтены	14
2-Метилгексан	0,009	Фенантрены	16
3-Метилгексан	0,014	Пирен	0
Диметилциклопентаны+	0,064	Хризен	6
+2,2,4-Триметилпентан		Бензотиофены	7
н-Гептан	0,092	Дибензотиофены	17
Изооктаны	0,082	Тиофенофенантрен	7
н-Октан	0,194	Асфальт	100
Бензол	0,024	Кероген	8560
Толуол	0,125		
Общее содержание	1,935	Общее содержание	9500

Углеводороды C_1—C_8 определялись по методу Дантона и Ханта [178] (точность определения 0,001 мкг/г); углеводороды C_{15+} анализировались на масс-спектрометре. Содержание нормальных парафинов и циклопарафинов среди углеводородов ряда C_{15+} *почти одинаково; мкг/г — микрограмм* углеводородов на грамм высушенной глины.

веданными, вселяет надежду на открытие в них крупных скоплений. Впрочем, геолог должен понимать, что, если принять во внимание вышеприведенные соображения, шансы получить пустую скважину в данном случае несколько больше средних.

БАЛАНС УГЛЕРОДА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Круговорот углерода в биосфере обусловлен фотосинтезом и окислением:

Растения (фитопланктон) используют CO_2 для фиксации углерода в клетках, а животные (зоопланктон) поедают растения и выделяют избыток углерода в виде CO_2. Отмершие организмы окисляются в результате деятельности микроорганизмов или химическим путем до CO_2. Только около 0,1 % всего количества углерода, находящегося в круговороте, выводится из него и фоссилизируется в осадках [508]. С момента зарождения жизни около $^1/_{11\,000}$ этого 0,1 % углерода оказалось в составе промышленных скоплений нефти, которые сохранились до нашего времени.

Углерод в осадочных породах присутствует как в восстановленной форме, главным образом в виде органического вещества, образованного организмами за геологическую историю, так и в окисленной форме, главным образом в виде карбонатов. В табл. 2-4 отражено распределение обеих форм углерода в осадочных породах Земли [296, 301]. При определении количества углерода в осадочных породах использовались значения масс этих пород в земной коре, приведенные Роновым и Ярошевским [500], а также данные о распределении органического углерода, известные в мировой литературе. Были проанализированы также литературные источники, в которых сообщается о запасах асфальта. Асфальты, которые находятся в рассеянной форме в породах, не являющихся коллекторами, в основном рассматривались как вещества неуглеводородной фракции, растворимые в «жировых» растворителях, например бензоле. Цифры, приведенные в табл. 2-4, следует считать предварительными, так как при их выведении, вероятно, не удалось избежать тех ошибок, которые присущи подобным расчетам. Так,

Таблица 2-4

Содержание углерода в осадочных породах (в 10^{18} г)

	Органический углерод (восстановленный)	Углерод карбонатов (окисленный)
Отложения всех возрастов	Нерастворимое органическое вещество	
Глины	8 900	9 300
Карбонаты	1 800	51 100
Песчаники	1 300	3 900
Угли в пластах мощностью более 4,6 м	15	
Породы-неколлекторы	Растворимое органическое вещество	
Асфальт	275	
Нефть	265	
Породы-коллекторы		
Асфальт	0,5	
Нефть	1,1	
Общее содержание	~13 000	~64 000

Страхов [585] отметил, что приведенная Роновым цифра, характеризующая объем фанерозойских отложений в пределах Русской платформы, занижена. Некоторые величины, например масса угля, выведены на основании достаточно надежных данных; другие же, например глобальное содержание карбонатов в песчаниках, можно в лучшем случае рассматривать как приблизительные.

Полученные данные свидетельствуют о том, что около 17 % углерода в существующих ныне осадочных образованиях находится в восстановленной форме, тогда как остальной углерод присутствует в окисленной форме. Чтобы определить это соотношение для пород, образовавшихся на протяжении всей геологической истории, следует к углероду, находящемуся в метаморфических и осадочных породах, добавить углерод магматических пород.

Для геологов-нефтяников особенно интересно отношение органического углерода, находящегося в осадочных породах, к углероду нефти, аккумулированной в коллекторах и рассеянной в породах, которые не являются коллекторами. Имеющиеся на этот счет данные с очевидностью говорят о крайней неэффек-

тивности всего процесса генезиса, миграции и аккумуляции нефти. Если исходить из того, что бóльшая часть нефти сформировалась за счет органического вещества, то только 2 % углерода, рассеянного в осадочных породах, в конце концов превратилось в углерод микронефти и менее 0,5 % последнего находится в виде скоплений, сохранившихся до настоящего времени. Это составляет 0,01 % исходного продуцирующего материала. Хотя строение разрезов в осадочных бассейнах весьма многообразно, в общем очевидно, что только ничтожная часть нефтематеринского потенциала пород, не относящихся к коллекторам, реализуется в виде полезного компонента, выполняющего природные резервуары. Отношение нефти, заключенной в материнских породах (микронефти), к нефти, находящейся в залежах, как было показано, составляет 240 : 1, хотя в нефтепроизводящих бассейнах оно колеблется от 10 : 1 до 100 : 1. Вассоевич и др. [635] также отметили, что во всех известных в Советском Союзе нефтеносных районах количество рассеянной в породах микронефти сильно превосходит количество нефти, находящейся в залежах.

Для образования нефти из органического вещества необходимо огромное количество водорода. Большинство геохимиков-нефтяников полагают, что нефть возникает за счет медленного крекинга органического вещества по мере его захоронения на большие глубины [611]. При образовании нефти происходит перераспределение водорода между очень крупными неустойчивыми органическими молекулами и небольшими вновь образованными молекулами углеводородов. Согласно Мак-Айверу [399], водород составляет приблизительно 6 % органического вещества осадков нефтеносных бассейнов. Если $10\,700 \cdot 10^{18}$ г органического углерода, рассеянного в глинах и карбонатах (табл. 2-4), умножить на величину весового отношения водорода к углероду в осадках ($^{6}/_{82}$), то получим количество водорода, необходимого для формирования нефти с учетом стехиометрических соотношений ($800 \cdot 10^{18}$ г). Последнее примерно в 6000 раз больше количества водорода, заключенного в составе всех нефтяных залежей, находящихся в природных резервуарах, и в 13 раз больше количества водорода, участвующего в строении нефтеподобных соединений и асфальтов, рассеянных или сконцентрированных в породах различных типов. По мере погружения осадков на все большие глубины органическое вещество постепенно метаморфизуется до графита и часть огромного количества водорода высвобождается в форме метана и его гомологов. Это — основные углеводороды, встречающиеся в коллекторских горизонтах на глубинах свыше 6000 м.

ИЗОТОПЫ УГЛЕРОДА

Практически вся масса атома сосредоточена в плотном ядре, которое состоит из протонов с положительным электрическим зарядом, равным единице, и нейтрально заряженных нейтронов. Протоны уравновешены равным числом электронов, имеющих единичный отрицательный заряд и вращающихся по орбитам вокруг ядра. Число протонов называется *атомным номером* элемента. Сумма масс протонов и нейтронов составляет *атомный вес*. Протоны и нейтроны имеют одинаковую массу.

Атомы, ядра которых состоят из одинакового числа протонов, но содержат различное количество нейтронов, называются *изотопами*. Все атомы углерода сложены шестью протонами, однако среди них известны три изотопа, которые содержат соответственно 6, 7 и 8 нейтронов и имеют атомные массы 12, 13 и 14. О распределении этих трех изотопов в биосфере дает представление табл. 2-5. Углерод-12 и 13 представляют собой первичные формы углерода на Земле. Углерод-14 образуется в результате бомбардировки атмосферного азота нейтронами, которые связаны с космическим излучением, и входит в биосферу в виде CO_2.

Таблица 2-5

Распределение ^{12}C, ^{13}C и ^{14}C в биосфере

Изотопы	Протоны	Нейтроны	Атомная масса	Содержание в биосфере, вес. %
^{12}C	6	6	12	98,89
^{13}C	6	7	13	1,11
^{14}C	6	8	14	$1 \cdot 10^{-11}$

Изотопы ^{12}C и ^{13}C являются стабильными, тогда как ^{14}C трансформируется до ^{14}N. Один нейтрон (n) в атоме ^{14}C спонтанно распадается, испуская электрон (β-частицу) и превращаясь в новый протон (p). В результате этого появляется ^{14}N, так как в ядре атома азота находится семь протонов. Реакция протекает по схеме

$$^{14}C\ (6p + 8n) - \beta \rightarrow {}^{14}N\ (7p + 7n).$$

В массе атомы ^{14}C распадаются с постоянной скоростью, причем время превращения половины атомов углерода в азот составляет 5570 лет (период полураспада ^{14}C). Следовательно,

возраст углеродсодержащего вещества можно определить, измерив уровень излучения β-частиц. Такой метод пригоден только для интервала времени, равного примерно пяти периодам полураспада (30 000 лет), так как в образованиях более древнего возраста испускание β-частиц становится слишком незначительным, чтобы его можно было выделить из «фонового шума». Изотоп ^{14}C можно использовать для того, чтобы отличить болотный газ (метан) от метана, мигрирующего из нефтяной залежи, так как последний имеет слишком большой возраст и поэтому не содержит ^{14}C. Этот изотоп применялся также для датировки углеводородов, обнаруженных в очень молодых осадках.

Изотоп ^{13}C присутствует в отложениях любого геологического возраста в отличие от ^{14}C, который встречается только в очень молодых осадках. Хотя ^{13}C нельзя использовать для датировки отложений, с его помощью можно разрешить многие геохимические проблемы. Дело в том, что различия в массе между ^{13}C и ^{12}C приводят к их фракционированию как в биологических, так и в физических процессах. Отношение $^{13}C/^{12}C$ определяется на специальном масс-спектрометре. Расчет градиента отношения (δ), выраженного в частях на тысячу (промилле, или ‰), производится относительно стандарта по следующему уравнению:

$$\delta^{13}C = \left[\frac{(^{13}C/^{12}C) \text{ образца}}{(^{13}C/^{12}C) \text{ стандарта}} - 1 \right] \cdot 1000.$$

В качестве стандарта уже многие годы, судя по частоте упоминания в литературе, используется отношение $^{13}C/^{12}C$ в белемните из формации Пиди (PDB) Южной Каролины. В табл. 2-6 приведены сравнительные данные, отражающие современные содержания ^{13}C в процентах от общего содержания углерода в трех различных объектах. С помощью современной изотопной масс-спектрометрии можно определить концентра-

Таблица 2-6

Вариации содержаний ^{13}C в различных природных объектах

	^{13}C, %	$\delta^{13}C$, ‰ относительно PDB
Белемнит Пиди (PDB)	1,1112	0
Типичный известняк	1,1162	+5
Липиды в составе планктона	1,0862	−30

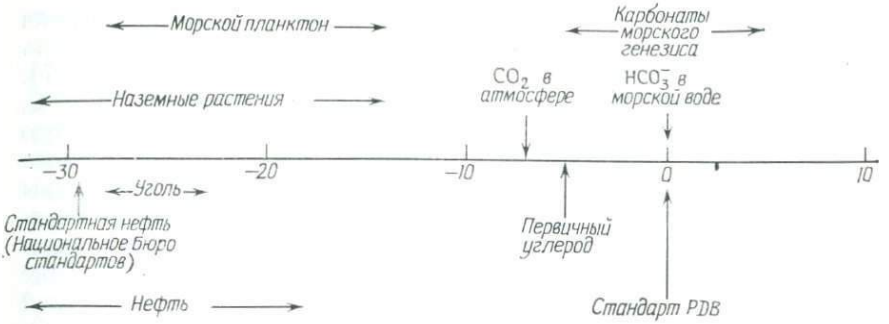


Рис. 2-3. Пределы колебаний содержания углерода-13 в различных природных вместилищах (резервуарах) углерода (в ‰ PDB).

цию ^{13}C с точностью до 1 части на 10 000. Как видно из табл. 2-6, довольно неудобно сравнивать величины, отличающиеся четвертым знаком, однако, если концентрации выразить относительно стандарта, разница станет более заметной.

В известняках ^{13}C содержится на 5 ‰ больше, чем в PDB, тогда как в липидах содержание ^{13}C на 30 ‰ ниже, чем в PDB. Общей закономерностью является то, что углерод в восстановленной форме, т. е. углерод метана, нефти, угля и органического вещества,— легкий, содержание ^{13}C в нем ниже, чем в PDB. Углерод, находящийся в окисленной форме, например углерод карбонатов, гораздо тяжелее и содержит столько же ^{13}C, сколько и PDB или больше.

Много данных о концентрациях ^{13}C в нефти приводится в советской научной литературе. В статьях советских авторов $\delta^{13}C$ часто выражается в частях на сто (процентах, %) относительно PDB [543]. Эти значения следует умножать на 10, чтобы их можно было сравнивать с американскими данными.

На рис. 2-3 представлены ряды значений $\delta^{13}C$, характерные для природных объектов, которые содержат углерод. $\delta^{13}C$ бикарбоната, растворенного в морской воде, почти равна $\delta^{13}C$ PDB. CO_2 атмосферы содержит на 7 ‰ меньше ^{13}C по сравнению с PDB. Фоссилизированное органическое вещество характеризуется величинами $\delta^{13}C$, выстраивающимися в один ряд со значениями $\delta^{13}C$ морского планктона и наземных растений. $\delta^{13}C$ метана микробиального происхождения изменяется в пределах от примерно —55 ‰ до —85 ‰, в то время как значения $\delta^{13}C$ для метана, возникшего в недрах при термальном разложении органического вещества, варьируют в пределах от —25 ‰ до —60 ‰. Стандарт нефти Национального Бюро стандартов США характеризуется $\delta^{13}C$, равной —29,4 ‰ [171, 207].

Для определения первичного соотношения изотопов углерода (на Земле) использовались данные о распределении углерода в земной коре [296] и значения $\delta^{13}C$, полученные Хофсом [277]. Так как количество изотопа ^{13}C по отношению к изотопу ^{12}C, вероятно, не изменилось за геологическое время, первичную величину $\delta^{13}C$ можно оценить на основе среднего, выведенного из значений, которые характеризуют различные резервуары углерода, приняв, что обмен между этими резервуарами и веществом мантии отсутствует. Соответствующие данные приведены в табл. 2-7. Согласно этим расчетам, среднее значение $\delta^{13}C$ составляет —5‰. Оно близко к средним значениям этой величины, характерным для алмазов, карбонатитов [139], CO_2 вулканического происхождения и газовых включений в магматических породах [213].

Таблица 2-7

Баланс изотопа ^{13}C в земной коре

	Общее количество углерода, 10^{21} г	$\delta^{13}C_{PDB}$
Магматические породы	7,2	—6
Метаморфические породы		
$C_{орг}$	3,5	—27
C_{CO_3}	2,6	—2
Осадочные породы		
$C_{орг}$	12,0	—27
C_{CO_3}	64,3	0
Нефть	0,2	—25
Среднее (первичный углерод)	—	~ —5

Наиболее значительное фракционирование изотопов углерода связано с биологическими процессами. Это главная причина тех вариаций $\delta^{13}C$, которые нашли отражение в табл. 2-7. Карбонаты, формирующиеся в морской воде за счет HCO_3^-, характеризуются значениями $\delta^{13}C$, близкими к нулю. Обитающие в море организмы используют для построения клеточного вещества растворенный CO_2, а не HCO_3^-. Величина же $\delta^{13}C$ растворенного в теплой воде CO_2 составляет —7‰, а в холодной воде —9‰ [148]. В процессе фотосинтеза [456] происходит обеднение среды изотопом ^{13}C, в результате чего в клетку

попадает разное его количество, от 6 до 19‰. Значения $\delta^{13}C$ для морского планктона колеблются от —13 до —28‰. Это определяется, с одной стороны, фракционированием изотопов между растворенным CO_2 и HCO_3^- (7—9‰), с другой — фракционированием в процессе фотосинтеза между CO_2 и клеткой (6—19‰). Планктон, живущий в теплых водах Гольфстрима, имеет $\delta^{13}C = -13$‰ [129], тогда как планктон из холодных вод низких широт Южной Атлантики сильно отличается по этому показателю: $\delta^{13}C = -28$‰ [513]. Так как ни с одним из известных неорганических процессов в геологических условиях не связано подобное широкое фракционирование, дефицит изотопа ^{13}C служит доказательством биологического происхождения (участия фотосинтеза) *любого* частного образца. Например, Ранкама [488] пришел к выводу, что углерод, находящийся в рассеянном состоянии в докембрийских сланцах возрастом $2{,}5 \cdot 10^9$ лет, является биогенным, так как $\delta^{13}C$ для него составляло —28‰ по шкале PDB.

Органический углерод, встречающийся в фанерозойских отложениях совместно с карбонатным материалом, содержит в среднем почти на 25‰ изотопа ^{13}C меньше, чем углерод карбонатов, что связано с процессом фотосинтеза. Исследование 53 образцов докембрийских пород, в которых одновременно присутствовали и органический углерод и карбонаты, выявило, что различие в содержании ^{13}C между ними приблизительно составляет 26‰ [183]. Это свидетельствует о том, что фракционирование изотопов углерода посредством фотосинтеза началось еще в раннем докембрии, примерно $3{,}1 \cdot 10^9$ лет назад.

Об использовании отношения $^{13}C/^{12}C$ для решения геохимических и геологических задач будет рассказано более подробно в следующих главах.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Жизнь на Земле возникла $3{,}1 \cdot 10^9$—$3{,}3 \cdot 10^9$ лет назад, однако наиболее резкий скачок в эволюционном развитии, повлекший за собой увеличение видового многообразия, произошел между $0{,}8 \cdot 10^9$—$1{,}0 \cdot 10^9$ лет назад.

2. Неметаморфизованные докембрийские породы моложе $1 \cdot 10^9$ лет в районах, где они слабо нарушены, перспективны на поиски нефтяных скоплений, хотя шансы пробурить пустую скважину в данном случае более высоки, чем в районах развития позднефанерозойских отложений.

3. Отношение углерода карбонатов к органическому углероду составляет примерно 5 : 1. Отношение углерода микронефти в тонкозернистых породах, не являющихся коллекторами, к углероду нефти, образовавшей промышленные скопления,

составляет 240 : 1. Отношение же всего органического углерода осадочных пород к углероду нефти достигает 11 000 : 1.

4. В результате фракционирования, которому подвергся первичный углерод на Земле, углерод карбонатов оказался обогащенным более тяжелым изотопом ^{13}C, тогда как органический углерод обогащен более легким изотопом ^{12}C. В органическом углероде содержание ^{13}C почти на 27 ‰ меньше, чем в углероде карбонатов. Для нефти характерны те же значения $\delta^{13}C$, что и для органического углерода в целом.

5. Нефть появилась в течение последнего миллиарда лет в результате преобразования остатков весьма небольшой части организмов, обитавших на Земле.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Cloud P. Adventures in earth history. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 992 p., 1970.

Faure G. Principles of isotope geology. New York: Wiley, 464 p., 1977.

Hoefs J. Stable isotope geochemistry. New York: Springer-Verlag, 140 p., 1973.

Schopf J. W. Precambrian Paleobiology: Problems and Perspectives. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, **3**, 213—249, 1975.

Глава

3

НАФТИДЫ

Нафтиды (Petroleum) — это *битумы,* состоящие главным образом из углеводородов, которые в газообразном или жидком состоянии находятся в природных резервуарах. Слово petroleum происходит от латинских petra (порода) и oleum (масло). В общем случае оно употребляется для обозначения любой смеси углеводородов, которую можно получить из буровой скважины. Так, некоторые нефти месторождения Дюшесн в бассейне Юинта, штат Юта, изливаются на поверхность в виде жидкости, сохраняющей пластовую температуру около 93 °С, но вскоре, охлаждаясь, затвердевают. Основными представителями нафтидов являются природный газ, который не конденсируется при стандартных температуре и давлении (760 мм рт. ст., 15,6 °С), конденсат, газообразный в недрах, но конденсирующийся на поверхности, и нефть.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ

Нафтиды почти нацело состоят из двух элементов — углерода и водорода в отношении 1,85 атома водорода на один атом углерода. Подчиненное значение имеют сера, азот и кислород; они составляют в большинстве нефтей менее 3 %. Кроме того в нафтидах присутствуют фосфор и тяжелые металлы, например ванадий и никель. В табл. 3-1 дается сравнение элементного

Таблица 3-1

Элементный состав природных веществ (в %)

	Нефть	Асфальт	Кероген
Углерод	84,5	84	79
Водород	13	10	6
Сера	1,5	3	5
Азот	0,5	1	2
Кислород	0,5	2	8
	100	100	100

Таблица 3-2

Содержание азота, серы и кислорода в нефтях различных месторождений [191]

Месторождение	Географический район	Возраст	Плотность, г/см³	Содержание в нефти		
				N	O	S
Эллеибергер	Западный Техас	Ордовик	0,823	0,018	0,082	0,19
Норт-Уорт-Эстес	„ „	Пермь	0,848	0,16	0,76	1,23
Бакстервилл	Миссисипи	Поздний мел	0,959	0,18	0,28	3,05
Винтон	Луизиана	Миоцен	0,942	0,20	0,44	0,09
Мерей	Венесуэла	Ранний олигоцен	0,949	0,39	1,82	1,64
Ла-Пас	„	Палеоцен	0,910	0,44	0,97	2,56
Фрио	Южный Техас	Олигоцен	0,904	0,49	0,66	0,26
Вафра № 17	Нейтральная зона	Средний мел	0,918	0,55	1,24	7,90
Уилмингтон	Калифорния	Миоцен	0,937	0,65	0,51	1,51
Норт-Белридж	„	Плиоцен	0,975	0,77	1,45	1,14
Раудатайн	Кувейт	Средний мел	0,870	0,82	1,81	7,70
Вафра № А-1	Нейтральная зона	„ „	0,918	1,03	1,51	7,80
Мак-Элрой	Западный Техас	Пермь	0,868	1,61	0,89	2,60

состава нефти, природного асфальта и рассеянного органического вещества (*керогена*) осадочных пород. Следует отметить значительное увеличение содержания углерода при одновременном снижении роли серы, азота и кислорода относительно углерода в ряду: кероген — асфальт — нефть. Процесс формирования нафтидов, как будет показано позднее, заключается в генерации из керогена и последующей аккумуляции легких молекул, богатых водородом.

Так как водород является наиболее легким элементом, нефти с более высоким содержанием водорода имеют более низкую плотность. Так, например, плотность пенсильванской нефти с содержанием водорода 14,2 % равна 0,862 г/см^3 (33° API[1]), тогда как нефть из Коалинги, штат Калифорния, содержащая 11,7 % водорода, характеризуется плотностью 0,951 г/см^3 (17° API). Данные элементного анализа, которые приведены в табл. 3-1, являются средними для нефтей всего мира. Некоторые нефти отличаются более высокими содержаниями азота, серы и кислорода (N, S, O), чем это показано в таблице. Эрдман [191] проанализировал группу нефтей различного возраста и происхождения, которые характеризовались повышенным в сравнении с обычным содержанием неуглеводородных компонентов. Эти данные приведены в табл. 3-2. Наиболее высокой концентрацией серы (7,9 %) отличалась нефть месторождения Вафра, азота (1,6 %) — нефть из западного Техаса, кислорода (1,8 %) — венесуэльская нефть. Некоторые из этих нефтей легкие, но во всех отмечается относительно высокое содержание N, S и O.

Углерод и водород дают начало углеводородам, различающимся по строению и размерам молекул. Различия в физических и химических свойствах нафтидов обусловлены различиями в распределении углеводородов различного строения и размеров.

РАЗМЕР МОЛЕКУЛ

Наименьший размер имеет молекула метана (молекулярный вес равен 16). Наиболее крупные молекулы характерны для асфальтенов с молекулярным весом в тысячи единиц. Между этими двумя крайними соединениями располагаются сотни других, структуры которых изменяются от самой простой до очень сложной. Углеводороды образуют ряды гомологов; это семейства молекул, члены которых обладают близкими свойствами, но отличаются размерами на одну CH_2-группу. Строение углеводородов ряда парафинов выражается формулой C_nH_{2n+2}.

[1] American Petroleum Institute (Американский нефтяной институт).

где n может быть равно любому числу от 1 и до 60. По мере того как возрастают размеры молекул в ряду углеводородов-гомологов, газы сменяются жидкостями, а эти последние — твердыми веществами. Так, среди парафинов с неразветвленной цепью соединения с n, равным 1—4, являются газами, соединения с n, равным 5—16,— жидкостями, а вещества с $n>16$ — твердыми веществами.

Нефть в процессе дистилляции разделяется на фракции, отвечающие соединениям с различным молекулярным весом. В обычной нефтеперегонной башне можно получать продукты, обладающие разными молекулярными размерами, от самых малых до самых больших: газ, бензин, керосин, легкий газойль (дизельное топливо), тяжелый газойль, смазочные масла и нефтяной остаток. Эти группы соединений, отличающиеся по размерам молекул, входящих в их состав, будут более подробно рассмотрены в разделе, посвященном применению нефти.

ВАРИАЦИИ В СТРОЕНИИ МОЛЕКУЛ

Различные структурные формы молекул углеводородов получили следующие названия: *алканы* — соединения с открытой цепью и с простыми связями между атомами углерода; *циклоалканы* — алкановые кольца; *алкены* — углеводороды с одной или двумя двойными связями между атомами углерода; наконец, *арены* — углеводороды с одним или несколькими бензольными кольцами. Для большинства геологов-нефтяников и инженеров более привычны другие термины: парафины вместо алканов; *нафтены* или *циклопарафины* вместо циклоалканов; *олефины* вместо алкенов и *ароматические углеводороды* вместо аренов. Далее в этой книге мы будем пользоваться преимущественно этими терминами.

Рассмотрение молекулярной структуры соединений невозможно без знакомства с условными и краткими структурными формулами, которые приведены на рис. 3-1 и 3-2. На рис. 3-1 показано строение нормальных парафинов и парафинов с разветвленной цепью. На рис. 3-2 приведены структурные формулы олефина, нафтена (циклопарафина) и ароматических углеводородов.

Парафины C_nH_{2n+2}. Вслед за нафтенами углеводороды парафинового типа являются вторыми по значению компонентами нефти. Парафины преобладают в бензиновой фракции нефти и в залежах, находящихся на больших глубинах, зачастую в древних по возрасту природных резервуарах. По отношению к этой группе применимы также термины *насыщенные* и *алифатические углеводороды*. Парафины с неразветвленной цепью, примеры которых показаны в верхней части рис. 3.1, называются

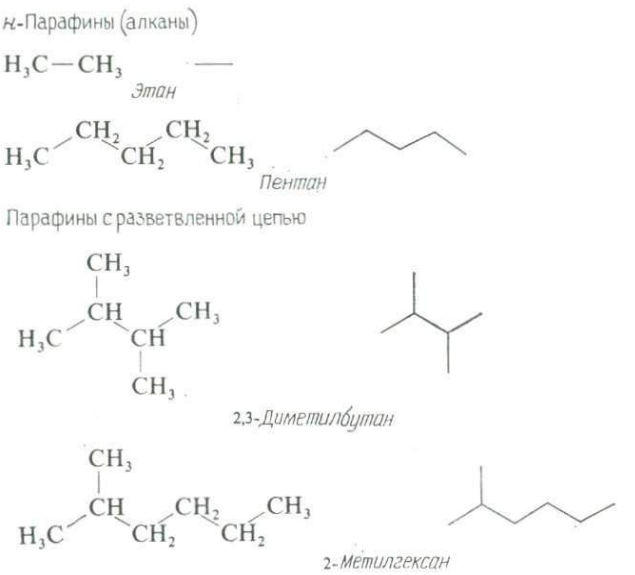


Рис. 3-1. Формулы нормальных и разветвленных алканов.
Слева — полная формула, справа — структурная.

нормальными парафинами или *н*-парафинами. Нормальные парафины образуют гомологичный ряд. В органической химии гомологичный ряд представляет собой ряд соединений, в котором каждый предыдущий член отличается от последующего на постоянную величину. *н*-Парафины в левой части рис. 3-3 образуют гомологичный ряд, так как каждый углеводород отличается от следующего на один атом углерода и 2 атома водорода, входящих в состав цепи. Члены ряда называются *гомологами*. К нормальным парафинам относятся только углеводороды с прямой неразветвленной цепью. В нефти их присутствует весьма ограниченное число — обычно менее 60 ($n=1\div60$)[1]. Это облегчает их анализ в сравнении с другими соединениями нефти. Другие молекулярные типы представлены сотнями различных молекул, поэтому их идентификация гораздо труднее.

Слово *парафин* происходит от латинского parum affinis, что означает «слабое сродство». Нормальные парафины в реакциях с сильными кислотами, щелочами или окислителями относительно инертны. Серную кислоту, например, используют для очи-

[1] Высокопарафинистые нефти, например нефти месторождений Алтамонт и Блубелл в бассейне Юинта, штат Юта, содержат в очень малых количествах парафины с числом атомов углерода в цепи более 200.

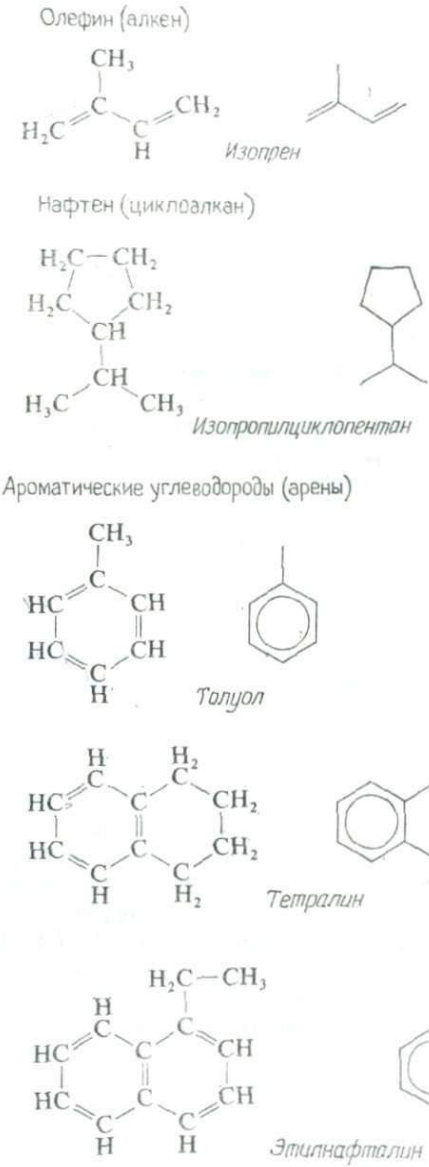


Рис. 3-2. Формулы олефина, нафтена и трех ароматических углеводородов.

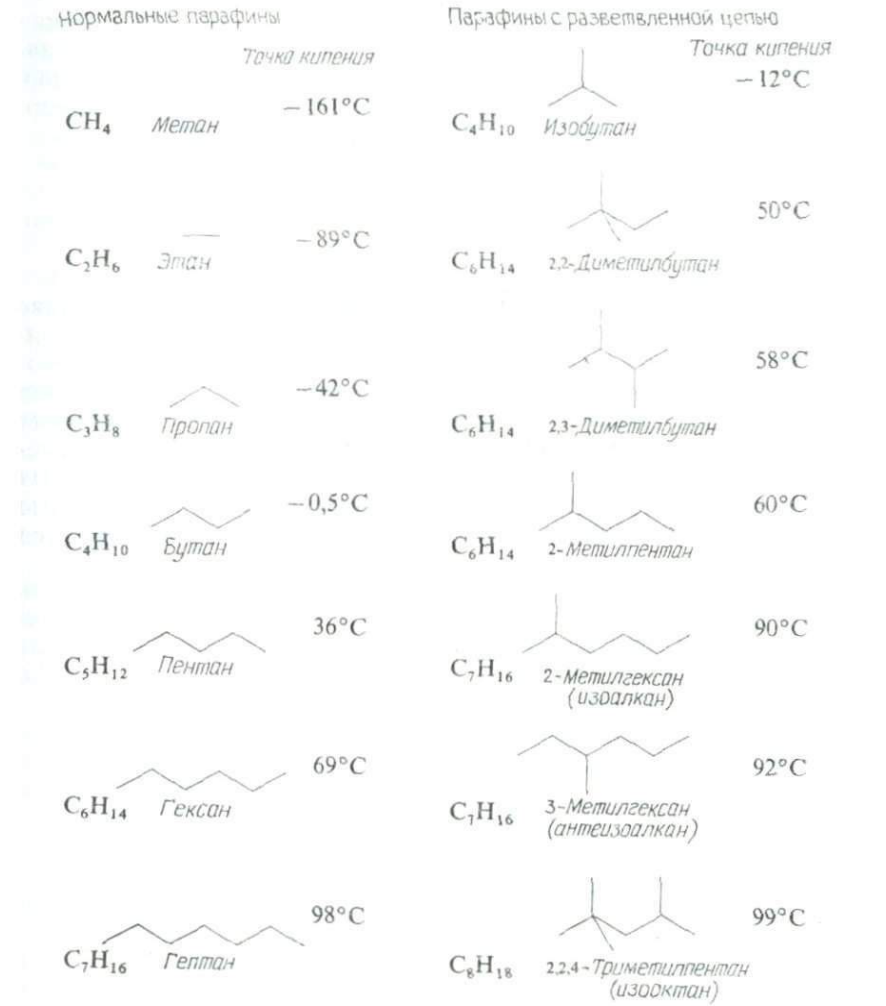


Рис. 3.3. Структурные формулы некоторых нормальных и разветвленных парафиновых углеводородов нефти и газа.

В нижней части рисунка представлена формула изооктана, принятого за стандарт при определении октанового числа топлива, используемого в бензиновых двигателях.

стки нормальных парафинов от примеси углеводородов других типов, чтобы их можно было применять в медицине и для изготовления упаковочного материала для продуктов питания. Растения начали синтезировать парафины уже на ранних этапах геологической истории, создавая из них оболочки вокруг семян, спор, листьев и других органов, что обеспечивало их защиту от раз-

рушения. В процессе диагенеза и катагенеза осадков большая часть исходного органического вещества изменяется или разлагается, однако парафиновые пленки сохраняются до тех пор, пока порода не подвергнется высокотемпературному метаморфизму. Растения, произрастающие в засушливых пустынных районах, чтобы свести к минимуму потери влаги, создают особенно твердые восковые покрытия. В связи с этим во многих древних отложениях, сформировавшихся в зонах пустынь, содержатся преимущественно парафиновые углеводороды.

Помимо парафинов с прямой цепью могут образовываться парафины с разветвленной цепью (рис. 3-3). Если в составе нефти встречается примерно 60 парафиновых структур с прямой цепью, то теоретически, как это показано в табл. 3-3, может существовать свыше миллиона разветвленных парафиновых структур. В этой таблице приводится количество возможных изомеров, характеризующихся одинаковым числом атомов углерода в цепи, но обладающих боковыми цепями у различных атомов углерода. Все они отвечают формуле C_nH_{2n+2}. Различные соединения с одинаковой молекулярной формулой называются *изомерами*.

Таблица 3-3

Возможное число изомеров углеводородов парафинового ряда

Углеводороды	Число изомеров	Углеводороды	Число изомеров
C_1, C_2, C_3	1 в каждом случае	C_{10}	75
C_4	2	C_{11}	159
C_5	3	C_{12}	355
C_6	5	C_{13}	802
C_7	9	C_{15}	4 347
C_8	18	C_{18}	60 523
C_9	35	C_{25}	36 797 588

К счастью, нефть возникла из ограниченного числа структур, находившихся в составе живых организмов, поэтому она не является смесью всех теоретически возможных изомеров. Однако значительное количество изомеров способно образовываться в процессе природного крекинга и трансформации органических структур по прошествии продолжительных отрезков геологического времени. Кроме того, не менее огромно разнообразие изо-

меров, возможных у нафтеновых и ароматических углеводородов. Поэтому нетрудно представить себе, как сложен состав нефти.

К настоящему времени в нефти было идентифицировано около 600 индивидуальных углеводородов. Американский нефтяной институт субсидировал работы по изучению углеводородных компонентов нефти, проводившиеся под руководством Ф. Д. Россини (1960), а позднее Б. Дж. Мэра (1967). Начиная с 1967 г. из нефти месторождения Понка-Сити удалось выделить 295 индивидуальных углеводородов, которые составляют около 60 % всей нефти. Оставшиеся 40 %, несомненно, включают тысячи соединений, многие из которых никогда не будут идентифицированы. Большая часть выявленных углеводородов принадлежит к ряду низкомолекулярных соединений от C_1 до C_{20}. Корреляцию нефтей можно проводить по индивидуальным углеводородам низкомолекулярного ряда. Использование для этих целей более высокомолекулярных форм требует сравнения групп соединений.

Точка кипения нормального парафина всегда несколько выше, чем точка кипения любого изопарафина с тем же самым молекулярным весом. Так, нормальный гептан кипит при более высокой температуре, чем два его изомера, представленные на рис. 3-3.

Среди парафинов, которые наиболее часто синтезируются растениями, выделяются нормальные парафины (алканы) и 2- или 3- метилизомеры. 2-Метилалканы иногда называют *изоалканами,* а 3-метилалканы — *антеизоалканами.* Строение некоторых соединений этого типа показано в правом нижнем углу рис. 3-3.

Ковалентные связи атома углерода в парафиновых углеводородах обычно расположены под углом 109,5° друг к другу. Это соответствует углу между связями С—Н в молекуле метана.

Нафтены, или циклопарафины, C_nH_{2n}. Циклопарафины, которые образуются при замыкании атомов углерода в кольцо, являются наиболее распространенными молекулярными структурами в нефти. Нафтеновые кольца (рис. 3-4) обычно содержат 5 или 6 атомов углерода вследствие того, что величина угла углерод-углеродных связей в этих кольцах приближается к 109,5°. В пятичленном кольце циклопентана углы между связями составляют 108°. Атомы углерода лежат в одной плоскости, и в кольце отсутствуют напряжения. Если бы шестичленное кольцо циклогексана полностью располагалось в одной плоскости, то углы между валентностями равнялись бы 120°. Чтобы избежать неизбежных при этом напряжений, циклогексановое кольцо в действительности имеет конфигурацию складки. Теоретически возможно образование кольца с числом атомов углерода более шести посредством еще большего искривления

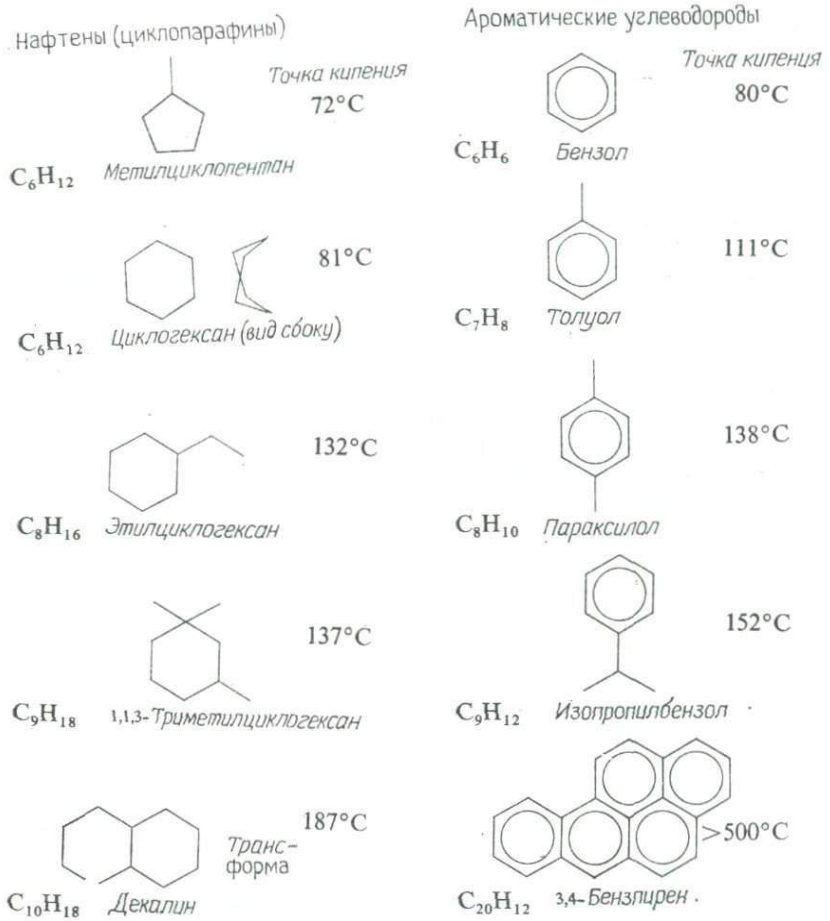


Рис. 3-4. Структурные формулы циклопарафиновых (нафтеновых) и ароматических углеводородов, содержащихся в нефти.

Все шестичленные кольца имеют искривленную форму. Циклогексан по очертаниям напоминает лодку с балансиром.

кольца. Действительно, в нефти было идентифицировано несколько циклогептанов C_7H_{14}. Однако до сих пор не встречены кольца меньше C_5 и больше C_7. В живых организмах образуются некоторые циклические структуры, выходящие за эти пределы, однако в нефти они не были обнаружены.

Нефть усредненного состава почти на 50 % состоит из нафтенов, причем содержание их возрастает в более тяжелых фракциях и уменьшается в более легких. Для более тяжелых фракций характерна тенденция к объединению нафтенов в полицикли-

ческие образования; последние представляют собой группу колец, в которых два или более атомов углерода являются общими для соседних колец. На рис. 3-4 в качестве примера приведена структура декалина. К наиболее распространенным нафтенам относятся метилциклопентан и метилциклогексан, которые вместе составляют 2 % среднего состава нефти или более.

Нафтены и парафины часто называются *насыщенными углеводородами*, так как все имеющиеся углеродные связи здесь насыщены водородом. Если из молекулы парафина удалить часть водорода, то возникнет одна, две или три двойные связи в зависимости от того, сколько атомов водорода удалено: два, четыре или шесть. При потере нафтенами водорода возникают либо циклоолефины, либо ароматические углеводороды. В годы второй мировой войны метилциклогексан выделяли посредством ректификации с отбором концентрата и после удаления из него половины водорода получали толуол — исходный материал для производства тринитротолуола (ТНТ).

Ароматические углеводороды C_nH_{2n-6}. Название *ароматические угеводороды* появилось, когда из природных ароматических масел впервые были выделены приятно пахнущие соединения, например цимол. Впрочем, большинство углеводородов в чистом виде обладает очень слабым запахом. Сильный запах, свойственный нефти, вызван неуглеводородными соединениями. Все ароматические углеводороды содержат в структуре по крайней мере одно бензольное кольцо. Это — плоское кольцо (верхняя часть рис. 3-4) с шестью атомами углерода, в котором четвертая связь каждого атома углерода делится на все кольцо. Для простоты такое кольцо изображают с внутренним кружком. Это означает, что непарные электроны четвертой связи постоянно перемещаются между всеми атомами углерода в кольце. Ароматические углеводороды являются ненасыщенными, т. е. способны вступать в реакцию с водородом или другими элементами и присоединять их к кольцу. Содержание ароматических углеводородов в нефтях редко превышает 15 %. Они имеют тенденцию концентрироваться в тяжелых фракциях нефти, таких, как газойль, смазочные масла и нефтяной остаток, где их концентрации часто превышают 50 %. Наиболее широко распространенные ароматические углеводороды в нефти — толуол (рис. 3-4) и метаксилен. Ароматические углеводороды обладают наиболее высокими октановыми числами, поэтому они являются ценными компонентами в бензиновых смесях. Однако в смазочных маслах они нежелательны, так как их вязкость меняется в зависимости от температуры в большей степени, чем вязкость других углеводородов.

Количество полициклических (с конденсированными кольцами) углеводородов (рис. 3-4) возрастает в ряду тяжелый

газойль — смазочные масла — нефтяной остаток. Мак-Кей и Лейтам [400] обнаружили, что во фракции нефти месторождения Риклуз, штат Вайоминг, кипящей в интервале 335—530 °С, содержатся структуры с шестью-восемью кольцами, а в более высококипящих фракциях, видимо, присутствуют еще более сложные комплексы с конденсированной структурой. Весьма вероятно, что полициклические молекулы фракции нефтяных остатков в отношении размеров и числа колец составляют непрерывный ряд, приближаясь по этим характеристикам к асфальтенам (рис. 3-5).

Полициклические ароматические углеводороды, встречающиеся в природе, изучались весьма интенсивно, так как некоторые из них, например 3,4-бензпирен, 3,4-бензфенантрен и 1,2,3,4-дибензфенантрен, представляют собой сильные канцерогены. Помимо того, что их находят в угольной смоле и нефти, они обычно выделяются при сгорании большинства органических материалов. Количество бензпирена в дыме, сопровождающем горение угля, достигает 300 мг/кг, в нефти — от 0,5 до 2 мг/кг, в загрязненном городском воздухе — 100 мкг/1000 м^3, в дыме 100 сигарет — от 10 до 15 мкг, а в подгоревшем мясе — от 2 до 10 мкг/кг. Почти все копченые или жареные пищевые продукты, в том числе мясо, жаренное на углях, содержат канцерогены, подобные бензпирену.

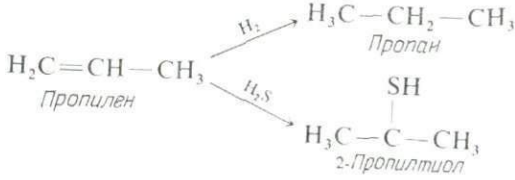
Олефиновые углеводороды C_nH_{2n-2}. Два или большее число атомов углерода в составе олефиновых углеводородов имеют двойные связи, как это показано на рис. 3-5. Отсюда следует их большая реакционная способность в сравнении с другими типами углеводородов. Олефины гораздо более неустойчивы по сравнению с ароматическими углеводородами, которые также являются ненасыщенными. В отсутствие водорода или других элементов, способных взаимодействовать с ненасыщенным углеводородом, несколько олефинов вступают в реакцию между собой, образуя высокомолекулярные полимеры.

Многие углеводороды, которые образуются в растениях и животных, относятся к олефинам. Этилен C_2H_4 — основной газ, выделяющийся при созревании фруктов и овощей. Яблоки, груши, помидоры и зерно выделяют этилен в период созревания. В настоящее время этилен используют, чтобы контролировать созревание бананов, когда необходимо обеспечить их поступление на рынок.

Растительные масла и жиры рыбного происхождения отличаются высоким содержанием олефинов. Последние, как полагают, играют полезную роль в организме человека, контролируя отложение жировых веществ в артериях. Арахисовое и оливковое масло, а также жир рыбной печени и масло зародышей пшеницы содержат несколько олефиновых углеводородов. К олефи-

нам относится сквален — промежуточный продукт биосинтеза холестерина, который обычно встречается в тканях организма человека. Витамин *A* и многие пигменты, например оранжевый пигмент моркови и красный пигмент помидор, также представляют собой олефины.

Олефины не обнаруживаются в нефтях, так как они еще в осадках быстро восстанавливаются водородом до парафинов или сероводородом до тиолов в соответствии с двумя следующими реакциями:



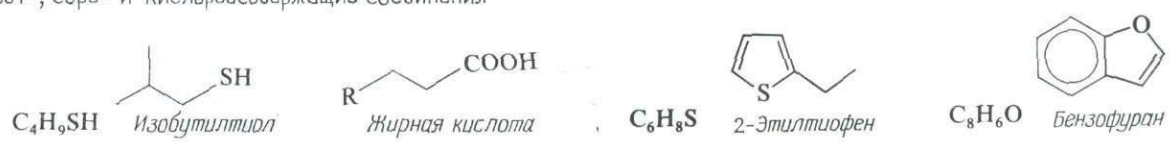
Изопрен, относящийся к диолефинам, следует рассматривать в качестве одной из важнейших структур в природе (рис. 3-5). Она, по-видимому, возникла в первых фотосинтезирующих организмах около $3{,}3 \cdot 10^9$ лет назад. Это основной строительный блок для многих, встречающихся в живых организмах углеводородных структур, к которым принадлежат терпены, каучук, многие пигменты, витамин А и стеролы. Изопрен является предшественником эфирных масел цветов, фруктов, семян и листьев. Среди биологических структур, принимающих участие в формировании углеводородов современных осадков, изопрен несомненно наиболее важный.

Хотя олефины представляют собой наиболее распространенные углеводороды живых организмов, в нефтях их встречают лишь в виде следов, так как они быстро восстанавливаются или полимеризуются с образованием алканов уже в ходе раннего диагенеза. Олефины получают при перегонке нефти, они служат основным исходным материалом для нефтехимии.

Азот, серо- и кислородсодержащие соединения (асфальтовые компоненты). В пятую группу соединений с близкой молекулярной структурой выделяются соединения неуглеводородной природы. Это соединения, в молекулах которых содержатся атомы азота, серы и кислорода. Хотя указанные элементы присутствуют в небольшом количестве, значение их в неуглеводородной фракции нефти непропорционально велико, так как они входят в структуру многих молекул. Например, если бы асфальт состоял из одного-единственного соединения, отвечающего формуле $C_{30}H_{60}S$, то в нем до 80 % веса приходилось бы на углерод, 13 % — на водород и 7 % — на серу. При этом в нем не было бы ни одного углеводорода. Большая часть нефтяных остатков содержит высокий процент неуглеводородных компонентов.

Олефины

Азот-, серо- и кислородсодержащие соединения



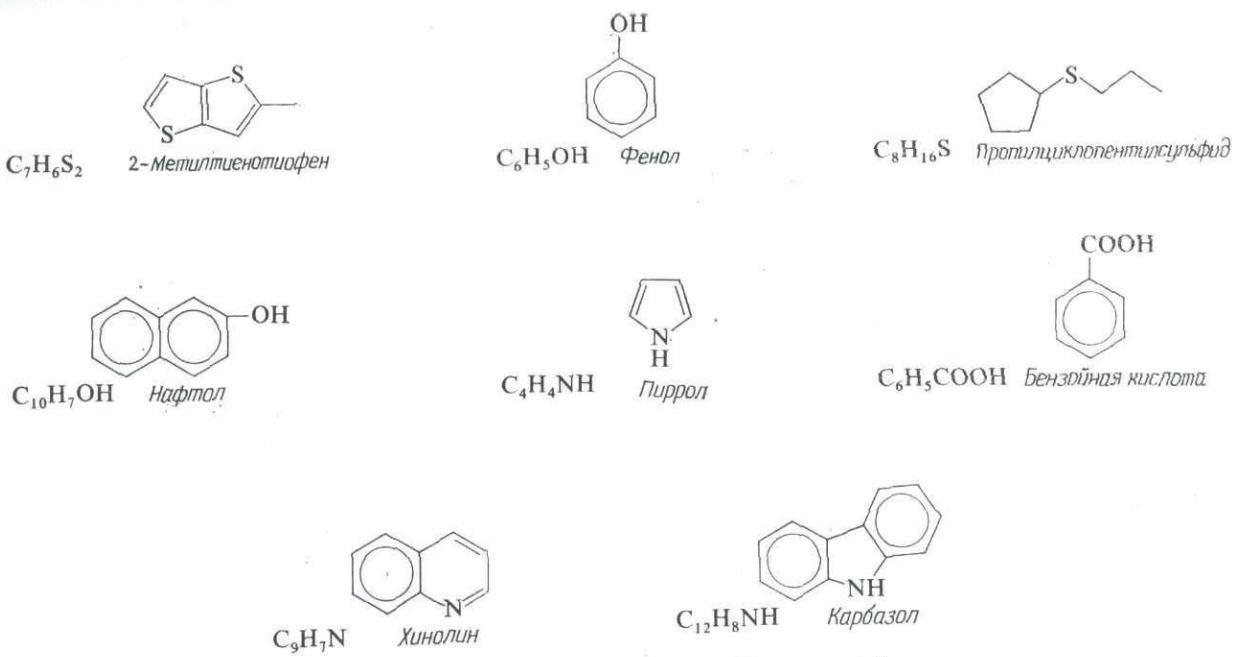


Рис. 3-5. Структурные формулы олефиновых углеводородов и (N, S, O)-соединений.
Сквален — предшественник стеролов состоит из шести изопреновых единиц. Гетероциклические соединения — образования, содержащие в кольце атом N, S или O. Они являются обычными компонентами фракции нефтяного остатка.

Неуглеводородные соединения в небольших количествах встречаются во фракциях, отвечающих всему диапазону температур кипения нефти. Примеры некоторых из них приведены на рис. 3-5. Сернистые соединения включают тиолы, сульфиды, тиофены и бензотиофены. К азотистым компонентам относятся пирролы, индолы, пиридины, хинолины и карбазолы. К кислородсодержащим соединениям принадлежат главным образом кислоты, характеризующиеся как прямой цепью, так и циклическим строением. Некоторые из них показаны на рис. 3-5, где R обозначает прямую или разветвленную парафиновую цепь. Карбоновые (алифатические с прямой цепью или циклические) кислоты и фенолы составляют 3,5 % нефти месторождения Мидуэй-Сансет в Калифорнии. Зейферту и Титеру [534] удалось идентифицировать в этой нефти до 40 классов карбоновых кислот, которые включали почти 200 соединений. Ролл и др. [487] выделили в четырех различных нефтях 13 классов сернистых соединений, которые объединяли 176 индивидуальных структур.

Образования, находящиеся в высококипящих фракциях нефти, зачастую нельзя отнести к какому-либо одному структурному типу из тех, что были описаны выше. Чтобы избежать путаницы, соединение определяют как *ароматическое*, если оно содержит по крайней мере одно ароматическое кольцо, или как *нефтеновое*, если в его структуре присутствует хотя бы одно кольцо циклопарафина. Наконец, его следует называть *парафиновым*, если в структуре отсутствуют и ароматические, и циклопарафиновые кольца. Образования, представляющие собой комбинацию ароматического кольца с открытой парафиновой цепью или циклопарафиновым кольцом, следует называть соответственно *алкилароматическими* или *циклоалкилароматическими* соединениями.

СОСТАВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТИ

Перегонка является основным методом выделения из нефти полезных продуктов. Когда энтузиасты пытались получить деньги под бурение скважины Дрейка, они принесли образец из Тайтесвиллского природного нефтепроявления проф. Бенджамину Силлиману из Йейла, чтобы определить ценность нефти. Силлиман поместил нефть в перегонную колбу и разогнал на 8 фракций, каждую из которых подробно описал. Его результаты показывали, что из этой нефти можно получать осветительное масло более высокого качества по сравнению с большинством других масел, известных в то время. Это решило дело с финансированием скважины Дрейка.

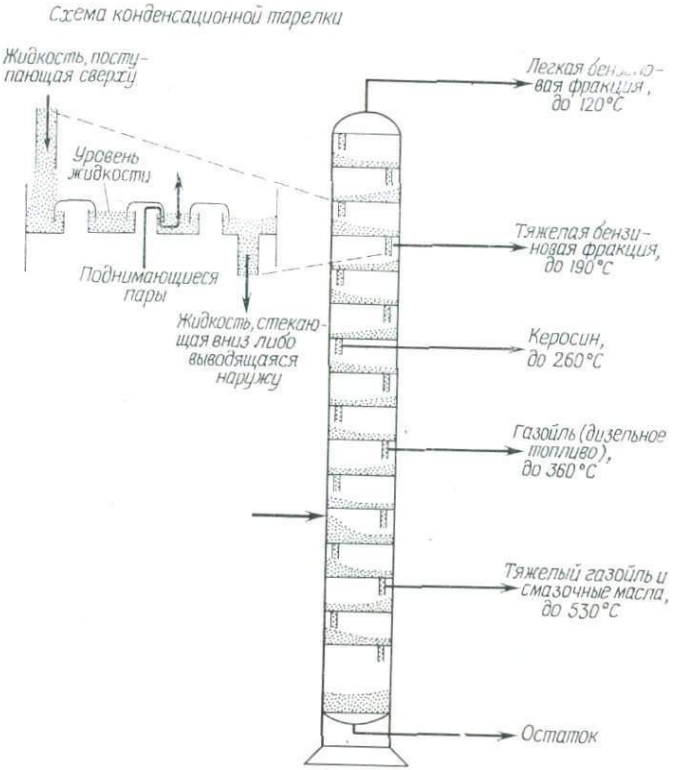


Рис. 3-6. Дистилляционная колонна.

На современных нефтеперегонных предприятиях перерабатываются в непрерывно действующих ректификационных колоннах тысячи тонн нефти в день. Здесь используется тот же принцип, что и в перегонной колбе Силлимана. Ректификационная колонна равнозначна нескольким перегонным колбам: дистиллят из первой колбы конденсируется во второй и вновь подвергается перегонке, в результате которой в третьей колбе скапливается новый дистиллят. Как видно на рис. 3-6, вместо колб в колонне находятся так называемые конденсационные тарелки. Пар, выходящий из одной камеры, поднимается в камеру, расположенную выше, и проходит через находящуюся в этой камере конденсированную жидкость (см. врезку на рис. 3-6). Чем выше в колонне расположена очередная тарелка, тем более легкие и с меньшим размером атомов соединения конденсируются на ней. Самой верхней тарелки достигает легкая бензиновая фракция, которая и выводится через верх колонны наружу.

По мере удаления газов в основании колонны скапливаются вещества, состоящие из молекул настолько большого размера и таких тяжелых, что они неспособны проходить через первую тарелку. Ректификационные колонны могут быть оборудованы различными внутренними устройствами для конденсации паров, однако эффективность любого из них измеряется числом тарелок, причем каждая колпачковая тарелка эквивалентна первичной перегонной колбе.

Ректификационная колонна, изображенная на рис. 3-6, действует безостановочно. Продукты перегонки выводятся на разных ее уровнях, в то время как в колонну непрерывно поступает свежая нефть. Пределы кипения различных фракций нефти, указанные на рис. 3-6, приняты на нефтеперегонных предприятиях побережья Мексиканского залива. В других районах нефтеперегонные заводы могут работать по другой схеме с несколько иными интервалами кипения и соответственно другим составом конечных продуктов.

Состав типичной нефти, имеющей плотность 0,850 г/см^3, что соответствует 35° API, приведен в табл. 3-4. Групповой состав может значительно отличаться от приведенного в таблице.

Таблица 3-4

Состав нефти с плотностью 0,850 г/см^3

Фракция нефти	Об. %
Бензин C_5—C_{10}	27
Керосин C_{11}—C_{13}	13
Дизельное топливо C_{14}—C_{18}	12
Тяжелый газойль C_{19}—C_{25}	10
Смазочные масла C_{26}—C_{40}	20
Остаток ($>C_{40}$)	18
Всего	100

Молекулярный тип	Вес. %
Парафины	25
Нафтены	50
Ароматические углеводороды	17
Асфальтовые соединения	8
Всего	100

Для усредненной нефти характерно повышенное содержание парафинов в бензиновой фракции и увеличение роли ароматических углеводородов и асфальтовых компонентов в нефтяном остатке. Однако встречаются высокопарафинистые нефти, у которых в остатке твердые парафины преобладают над асфальтенами. Плотность нефтей, выраженная в градусах API, меняется в зависимости от размера и типа молекул, входящих в ее состав. Так как углерод тяжелее водорода, плотность углеводородов обычно возрастает при уменьшении отношения числа атомов водорода к числу атомов углерода. Поэтому приведенные в табл. 3-5 плотности возрастают в ряду гексан—циклогексан—бензол (значения, выраженные в градусах API, уменьшаются), так как в этом ряду уменьшается величина отношения H/C. Высокопарафинистая нефть легче ароматической или асфальтовой нефти, даже если в последних одинаково распределение молекул по размерам. Однако различия размеров молекул сильнее сказываются на плотности, чем различия их структуры. Нефть, содержащая 50 % бензиновой фракции, всегда легче нефти, наполовину состоящей из веществ, входящих во фракцию смазочных масел, независимо от молекулярной структуры самих соединений. Бóльшая плотность крупных молекул затушевывает вариации, вызываемые преобладанием в составе нефти соединений того или иного типа.

Таблица 3-5

Зависимость плотности углеводородов от их химической структуры

Углеводороды	Химическая структура	Формула	$H/C_{ат}$	Плотность, г/см³
н-Гексан	Парафиновая	C_6H_{14}	2,3	0,6594
Циклогексан	Нафтеновая	C_6H_{12}	2,0	0,7786
Бензол	Ароматическая	C_6H_6	1,0	0,8790

На рис. 3-7 показано распределение различных типов углеводородов (по размеру молекул) во всех фракциях диапазона температур кипения нафтеновой нефти. В легкой бензиновой фракции этой нефти преобладают *н-*, *изо-* и циклопарафины, так как в ней находятся только два ароматических углеводорода, бензол и толуол, которые кипят ниже 130 °С. При переходе от бензиновой фракции нефти к более тяжелым ее фракциям содержание ароматических углеводородов вначале заметно возрастает (в керосиновой фракции), затем оно медленно повышается вплоть до тяжелых смазочных масел. В неф-

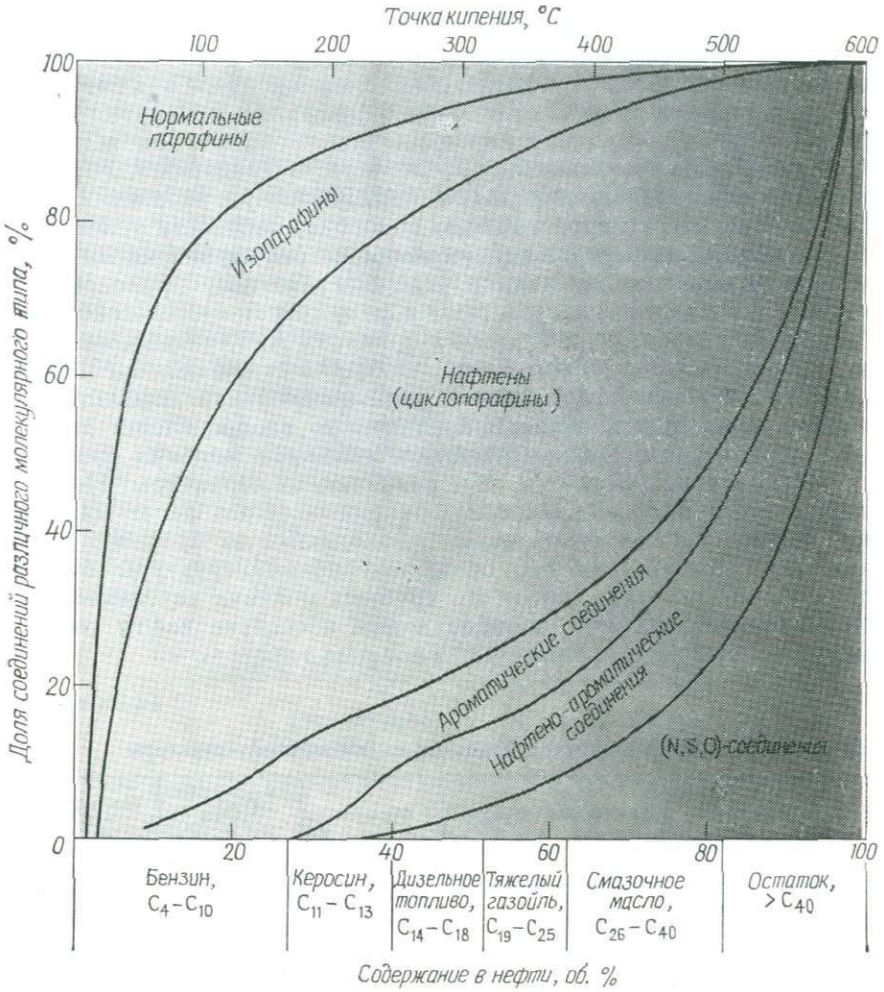


Рис. 3-7. Химический состав нефти.

тяном остатке ароматические и (N, S, O)-соединения составляют около 75 %.

Содержание нормальных парафинов и изопарафинов снижается в тяжелых фракциях нефти. Однако для ароматических и нафтеновых соединений, входящих в их состав, характерны боковые ответвления: прямые и разветвленные углеродные цепи. В процессе крекинга этих тяжелых фракций должны высвобождаться огромные количества парафинов.

Смолы, твердые парафины и асфальтены на рис. 3-7 не представлены, так как они не входят в число продуктов перегонки нефти. Их выделяют из фракции тяжелых смазочных масел и нефтяного остатка посредством экстракции растворителями. Соединения, входящие во фракцию смол, нерастворимы в пропане, но растворимы в пентане. Асфальтены же растворимы в бензоле, но не растворяются в пентане.

Как упоминалось выше, Россини с сотрудниками [504] установил, что до 60 % всей нефти из Понка-Сити приходится только на 295 соединений. Хотя углеводороды с числом атомов углерода в цепи больше 15 могут быть представлены сотнями молекул с различной структурой, в значительном количестве встречается лишь несколько из них. Бестужев [55] предложил называть эти наиболее широко распространенные углеводороды «преобладающими соединениями». Некоторые из их числа представлены в табл. 3-6. Интересно, что среди изопарафинов доминируют 2- и 3-метилалканы, а также пристан. Наиболее важными в количественном отношении соединениями среди всех структурных групп углеводородов (за исключением *н*-алканов), формирующихся в процессе биосинтеза, являются 2- и 3-метилизомеры.

Кольца циклопарафинов с одной метильной группой встречаются чаще, чем незамещенные кольца. Нет ничего необычного в том, что содержание метилциклопентанов в нефти в 20 раз больше, чем циклопентана. Метилзамещенные ароматические углеводороды (толуол и этилбензол) также находятся в более высоких концентрациях в сравнении с незамещенными бензольными кольцами.

Со времен второй мировой войны нефтепродукты стали доминировать не только на энергетическом рынке, но также в химической индустрии. Нефть стала настоящей лампой Аладдина в производстве бесчисленного количества изделий, которые способствовали прогрессу цивилизации. Нефть — исходное сырье примерно для 7000 химических продуктов. Так как энергетический рынок является гораздо более емким в сравнении с рынком химических материалов, не удивительно, что лишь менее 3 % продукции нефтеперегонных заводов используется для производства $^2/_3$ органических химических продуктов, потребляемых США. Наибольшее применение среди углеводородов находят метан CH_4, этилен C_2H_4, пропилен C_3H_6, бутилен C_4H_8 и бензол C_6H_6. Из них производится более половины синтетических волокон и пластмасс, кроме того, $^2/_3$ синтетического каучука, мыла и детергентов. Эти углеводороды — исходный продукт при изготовлении косметики, лекарств, красок и химических веществ, применяемых в сельском хозяйстве. О составе и использовании

Таблица 3-6

Основные компоненты нефти (максимальные концентрации 1—3 %) по данным Бестужева [55]

Углеводород	Формула	Максимальное содержание в нефти, вес. %
Нормальные парафины		
Пентан	C_5H_{12}	3,2
Гексан	C_6H_{14}	2,6
Гептан	C_7H_{16}	2,5
Октан	C_8H_{18}	2,0
Нонан	C_9H_{20}	1,8
Декан	$C_{10}H_{22}$	1,8
Парафины с разветвленной цепью		
2-Метилпентан	C_6H_{14}	1,2
3-Метилпентан	C_6H_{14}	0,9
2-Метилгексан	C_7H_{16}	1,1
3-Метилгексан	C_7H_{16}	0,9
2-Метилгептан	C_8H_{18}	1,0
Пристан (изопреноид)	$C_{19}H_{40}$	1,1
Циклопарафины (нафтены)		
Метилциклопентан	C_6H_{12}	2,4
Циклогексан	C_6H_{12}	1,4
Метилциклогексан	C_7H_{14}	2,8
1,2-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	1,2
1,3-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	1,0
1,3-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	0,9
Ароматические углеводороды		
Бензол	C_6H_6	1,0
Толуол	C_7H_8	1,8
Этилбензол	C_8H_{10}	1,6
м-Ксилол	C_8H_{10}	1,0

различных соединений, получаемых из нефти, пойдет речь в следующих разделах.

Газы. В составе газа, поступающего из скважин, обычно основную роль играет метан CH_4. Содержание более тяжелых углеводородов снижается по мере увеличения размеров их молекул. Тем не менее в газах нередко обнаруживают следы нонана C_9H_{20}. Среди неуглеводородных газов основными являются азот, углекислый газ и сероводород. В некоторых газах в небольшом количестве присутствует также гелий. Сухой газ состоит преимущественно из метана и этана, тогда как в жирном газе до 50 % и более может приходиться на пропан и различные изомеры бутана. Если в составе газовой шапки над нефтяной залежью много жирного газа, то в нефти будет содержаться большее количество бензиновых компонентов в сравнении с залежью, в газовой шапке которой преобладает сухой газ. В находящихся на больших глубинах и, как правило, более древних скоплениях нормальный бутан обычно преобладает над изобутаном. Если в составе газа велико содержание двуокиси углерода, то его можно использовать для получения «сухого льда», что особенно выгодно, когда месторождение расположено вблизи потенциального рынка для льда.

Ограничения, введенные на выброс сернистых газов в атмосферу, потребовали строительства предприятий по улавливанию H_2S из природного газа и газов, образующихся при перегонке нефти. Сероводород принадлежит к наиболее ядовитым из известных в настоящее время газов. Если в течение 30 мин дышать воздухом, содержащим 0,1 % H_2S, это приведет к смертельному исходу. Бурильщики не раз погибали от отравления H_2S, выделявшимся из устья скважины. На нефтеочистительных предприятиях сероводород превращают в серу по следующей схеме:

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O,$$
$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O.$$

Сера необходима для производства серной кислоты и других содержащих серу продуктов.

Газы составляют все возрастающую часть нефтепродуктов на энергетическом рынке, и эта тенденция, видимо, сохранится, так как газ является наиболее чистым ископаемым топливом. Во многих странах теперь при проектировании заводов в районах крупных нефтяных месторождений предусматривается сохранение, а не сжигание большей части попутного газа. Значительные количества газа транспортируются к потребителю по трубопроводам, однако в настоящее время все возрастает перевозка газа в виде жидкости в танкерах. Сжиженный природный газ — это прежде всего метан, кипящий при —161 °С. Сжиженный

нефтяной газ обычно представлен пропаном и бутаном. Он сжижается под давлением при комнатной температуре. Газ в баллонах, используемых на фермах и для заправки определенных типов автомобилей, находится под давлением около 585 кг/см^2. Так как поддержание низкой температуры требует больших затрат, сжиженный природный газ при его получении и транспортировке оказывается гораздо более дорогим, чем сжиженный нефтяной газ. Следовательно, первый, который перевозят обычно в танкерах, следует использовать прежде всего для удовлетворения потребностей крупных городов, пока его стоимость не станет более приемлемой.

Этилен, пропилен и бутилен (рис. 3-5) принадлежат к олефинам, которые отсутствуют в природном газе. Они образуются в процессе крекинга газойля и более тяжелых углеводородов с целью получения бензина. Высокотемпературный (700—900 °С) крекинг парообразной фазы, осуществляемый при низком давлении, благоприятствует образованию олефинов. Некоторые из основных продуктов, которые получают из нефтяных газов, перечислены в табл. 3-7.

Бензин. В состав бензина входят главным образом углеводороды ряда C_5—C_{10}. Со времени бурения скважины Дрейка и вплоть до начала эры автомобилей бензин не находил применения и его обычно не использовали. Появление автомобилей потребовало огромного увеличения производства бензина. Так как в нефти обычно содержится лишь от 10 до 40 % бензина, была разработана технология крекинга, в процессе которого под воздействием высоких температур происходит распад крупных молекул до фрагментов, имеющих размеры углеводородов бензинового ряда. С другой стороны, углеводороды, имеющие меньшие размеры, полимеризовали, чтобы получить соединения, кипящие в диапазоне, отвечающем бензиновой фракции. Позднее были предложены более сложные процессы, связанные с перестройкой молекул, в том числе циклизация парафинов с образованием нафтеновых углеводородов и дегидрогенизация нафтенов для получения ароматических углеводородов. В настоящее время при перегонке нефти удается создавать такие условия, при которых из данного исходного неочищенного сырья в качестве конечного продукта можно получать соединения с почти любой молекулярной структурой и любым размером молекул. Однако следует помнить, что каждая дополнительная операция естественно приводит к удорожанию продукта. Примеры подобных процессов схематически показаны на рис. 3-8.

Возможность преобразования молекул углеводородов особенно важна для получения высокооктановых бензинов, поскольку в этом случае отпадает необходимость добавлять в них тетраэтилсвинец. Когда бензин впервые применили в двигате-

Таблица 3-7

Продукты, получаемые из газов

Газ	Промежуточный химический продукт	Готовый продукт
Метан CH_4	Формальдегид	
	Бакелитовые пластмассы	Электротехническая арматура
	Пластмассы на основе мочевины	Пуговицы
	Пластмассы на основе меламина	Посуда
	Полиформальдегид	Зубчатые колеса
	Пентаэритритол	Взрывчатые вещества
	Метилметакрилат	Плексиглас
	Метанол	Антифриз
	Хлордифторометан	Тефлон
Этилен C_2H_4	Полиэтилен	Оберточные материалы, бутылки, трубы
	Винилхлорид	Пластмассовые игрушки
	Винилацетилен	Неопреновый каучук
	Винилацетат	Виниловые краски
	Акрилонитрил	Волокно, ткани, ковры из акрила
	Ангидрид уксусной кислоты	Аспирин, сульфопрепараты, одежда, ацетатный шелк
	Этиленгликоль	Одежда из полиэфирного и полиакрилонитрильного волокна, антифриз
	Этилендихлорид	Пластмассы на основе сарана, промышленные растворители
Пропилен C_3H_6	Полипропилен	Пластмассовые контейнеры, чемоданы
	Бисфенол	Эпоксидный клей
	Додецилбензол	Анионоактивные моющие вещества
	Пропиленгликоль	Целлофановая пленка, смолы для производства стекловолокна
	Нонилфенол	Неионогенные моющие средства
	Глицерин	Краски на основе алкидных смол
Бутилен C_4H_8	Бутилкаучук	Шины
	Нитрилкаучук	Шланги
	Гексаметилендиамин	Найлон

Крекинг

$$\underset{\text{Газойль}}{C_{30}H_{60}} \rightarrow CH_4 + C_2H_4 + C_2H_6 + C_3H_6 + C_7H_8 + \underset{\text{Бензин}}{C_7H_{14}} + C_8H_{18}$$
$$\text{Газы}$$

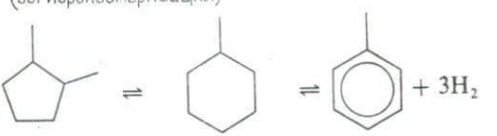
Полимеризация

$$\underset{\text{Пропилен}}{C_3H_6} + \underset{\text{Бутилен}}{C_4H_8} \rightarrow \underset{\text{Гептен}}{C_7H_{14}} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{Гептан}}{C_7H_{16}}$$

Алкилирование

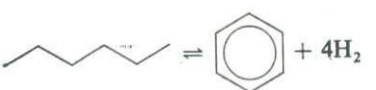
$$\underset{\text{Пропилен}}{C_3H_6} + \underset{\text{Бутан}}{C_4H_{10}} \rightarrow \underset{\text{Гептан}}{C_7H_{16}}$$

Риформинг (дегидроизомеризация)



Диметилциклопентан *Метилциклогексан* *Толуол*

Риформинг (дегидроциклизация)



Гексан *Бензол*

Рис. 3-8. Технологические процессы очистки нефти для получения углеводородов с заданной структурой.

лях с искровым зажиганием, обнаружилось, что за вызванной искрой вспышкой в цилиндре последовали вторичные вспышки. Последнее приводило к сильному стуку в моторе. Так как причина такого рода детонации оставалась непонятной, химики стали сначала добавлять к бензину различного рода химикалии в надежде добиться смягчения стука в моторе. В конечном итоге был найден такой препарат. Им оказался $Pb(C_2H_5)_4$. Его добавление в количестве 1—3 мл на галлон[1] топлива вызывало прекращение детонации. Между тем стали проверять, как будут работать двигатели не на смесях, а на топливе из индивидуальных углеводородов. Оказалось, что наименьшей детонацией отличался первый из проверенных чистых углеводородов, каковым был изооктан 2,2,4-триметилпентан. Это качество изооктана было выражено числом 100, а нормального гептана, который вызывал сильный стук,— нулем. Все углеводороды и виды го-

[1] 1 галлон=3,78 л.

рючего в рамках шкалы *н*-гептан — изооктан получили оценку в отношении способности вызывать детонацию. Позднее установили, что присутствие в структуре углеводорода группировок, окисление которых происходит с некоторым запозданием, уменьшает детонацию [385]. Так, циклические соединения (ароматические и нафтеновые) и изопарафины с сильно разветвленной структурой не окисляются до тех пор, пока температура не станет настолько высокой, чтобы обеспечить полное сгорание. Парафины с длинной цепью, по-видимому, начинают окисляться при более низких температурах, а полное сгорание, которое происходит позднее, должно вызывать детонацию.

Сравнительный обзор стандартных температур окисления и октановых чисел дан в табл. 3-8, из которой видно, что по мере усиления ветвления цепи углеводорода происходит повышение температуры окисления и октанового числа.

Таблица 3-8

Устойчивость к детонации и температура окисления углеводородов

Углеводород C_8H_{18}	Температура окисления, °С	Экспериментально установленное октановое число
Нормальный октан	265	—19
Нормальный гептан	275	0
3-Метилгептан	295	27
2,4-Диметилгексан	320	65
2,2,4-Триметилпентан	465	100

Рис. 3-9 иллюстрирует влияние структуры на величину октанового числа. Четыре структуры из тех, что помещены слева, отвечают соединениям, которые приводятся в табл. 3-8. Октановое число растет в ряду: углеводороды с прямой цепью — изомеры со все более разветвленной структурой. Так, например, состав первых четырех углеводородов в левой части рис. 3-9 может быть выражен одной и той же формулой C_8H_{18}. Они отличаются тем, что первый имеет прямую цепь, а каждый последующий углеводород обладает в сравнении с предыдущим дополнительной боковой цепью. Октановое число этих четырех углеводородов меняется в пределах от —19 до 100, причем его увеличение происходит лишь за счет изменения структуры, которая становится более компактной. Пятый углеводород в колонке слева — 2,2,3-триметилбутан обладает еще более плотной

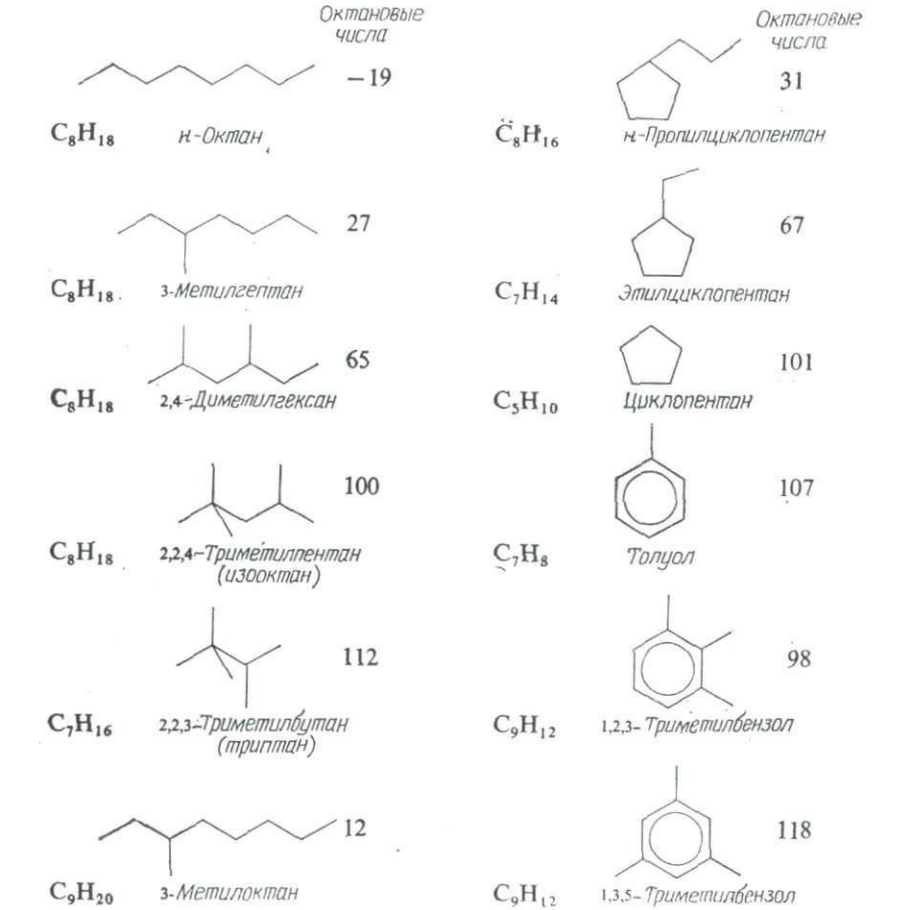


Рис. 3-9. Изменение октанового числа в зависимости от структуры углеводорода.
Справа от каждой формулы помещены экспериментально определенные октановые числа.

структурой и поэтому характеризуется более высоким октановым числом.

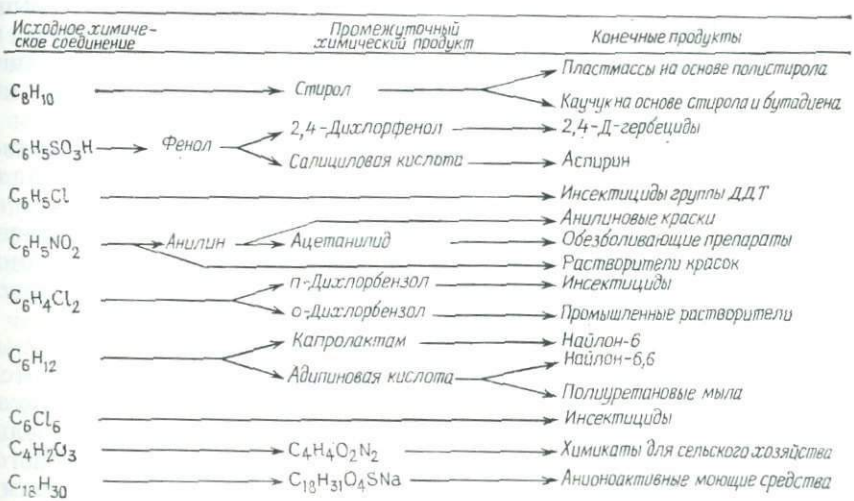
Так как циклические структуры весьма компактны, ароматические и нафтеновые углеводороды имеют более высокие октановые числа, нежели парафины. Появление длинных цепочек в структуре циклического углеводорода приводит к снижению октанового числа, как это видно на примере углеводородов, показанных в правой части рис. 3-9. Октановые числа трех циклопентанов возрастают по мере того, как укорачивается боковая

цепь. Молекулы с симметричной структурой, например 1,3,5-триметилбензол, обладают более высоким октановым числом в сравнении с асимметричными соединениями, у которых боковые цепочки находятся у первого, второго и третьего атомов углерода. Чтобы получить высокооктановое горючее без добавок, необходимо трансформировать парафины и алкилнафтены в ароматические углеводороды по схеме, показанной на рис. 3-8. Развитие технологии перегонки нефти в этом направлении приведет к тому, что тетраэтилсвинец станет ненужным.

Одним из наиболее важных углеводородов бензинового ряда является бензол, который служит основным исходным материалом для многих отраслей нефтехимии (табл. 3-9). Бензол получают путем риформинга метилциклопентана, циклогексана и ряда гексанов над платиновым катализатором (так называемый платформинг). Как уже упоминалось, на эти цели идет лишь небольшая часть всего производимого бензина.

Таблица 3-9

Продукты, получаемые из бензина



Керосин. Керосин заменил китовый жир, употреблявшийся в осветительных лампах во всем мире в конце XIX столетия. В свою очередь его вытеснили газовые фонари, а затем электрический свет. Для того чтобы керосин не был разбавлен более опасным в употреблении бензином, был разработан специальный тест для определения *точки вспышки* (flash point). Последняя представляет собой температуру, при которой пары нефти, подвергающейся нагреванию, вспыхивают, если над нефтью под-

держивать пламя. До сих пор определяется точка вспышки для нефти, так как это позволяет установить температуру, ниже которой с ней можно проводить различные операции, не опасаясь возгорания.

Впервые технология высокотемпературного крекинга была применена с целью увеличить выход керосина из более тяжелых фракций нефти; так как впоследствии увеличилась потребность в бензине, а спрос на керосин упал, последний сам стал объектом крекинга для получения бензина. Однако возросшее использование реактивного дизельного топлива привело к отказу от этого, так что в настоящее время и керосин, и легкий газойль пользуются повышенным спросом.

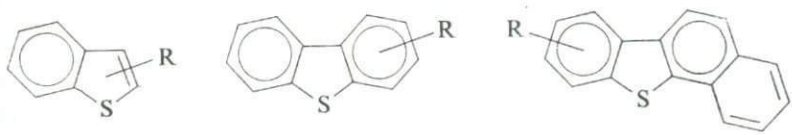
В керосиновой фракции нефти (C_{11}—C_{13}) наблюдается значительное увеличение содержания циклических углеводородов, которые преобладают в более тяжелых фракциях. Ароматические углеводороды составляют в керосиновой фракции от 10 до 40 %, что значительно выше их общего содержания в нефти. Керосиновые фракции некоторых нефтей Калифорнии, Мексики и Калимантана отличались очень высокими (от 25 до 40 %) концентрациями ароматических соединений [510]. Среди них обычными являются конденсированные бициклические нафтены и ароматические углеводороды, такие, как тетралин и нафталин. Неуглеводородные соединения керосиновой фракции представлены нафтеновыми кислотами, фенолами и тиофенами.

Газойль. Легкие газойли (C_{14}—C_{18}) используются в качестве реактивного и дизельного топлив. Дизельный двигатель принадлежит к устройствам с компрессионным зажиганием, т. е. горючее в нем возгорается от горячего сжатого воздуха. Предъявляемые к горючему требования с точки зрения высокой термодинамической эффективности в данном случае прямо противоположны тем, что необходимы для бензинового двигателя.

Парафиновые углеводороды с длинной цепью, которые вызывают сильную детонацию при искровом зажигании, являются лучшим горючим для дизельного двигателя. Цетан или *н*-гексадекан $C_{16}H_{34}$ рассматривается в качестве стандарта для дизельного двигателя точно так же, как изооктан для бензинового. Углеводороды с разветвленной и циклической структурами имеют низкие цетановые числа и высокие октановые числа, в то время как углеводороды с длинной цепью характеризуются высокими цетановыми числами и низкими октановыми числами. В соответствии с этим нефть из Пенсильвании, имеющая парафиновую основу, может служить прекрасным сырьем для получения дизельного горючего и плохим — для получения бензина. Из калифорнийской же нефти, имеющей ароматическую основу, должен получаться прекрасный бензин, но плохое дизельное топливо.

Фракция газойля изучена лишь в рамках группового состава. О сложности состава газойля говорит тот факт, что из всего ряда входящих в него углеводородов (C_{14}—C_{25}) удалось идентифицировать лишь несколько. С. Р. Сергиенко [536] опубликовал подробный обзор, посвященный составу, свойствам и реакциям углеводородов в газойле, смазочных маслах и нефтяном остатке. Относительно недавно появились данные детального масс-спектрометрического анализа фракций газойль — смазочное масло из нефти западного Техаса (табл. 3-10), в которых Робинсон [496] выявил 19 групп соединений различного молекулярного строения, в том числе 4 разных типа насыщенных углеводородов, 12 типов молекул углеводородов с ароматической структурой и 3 типа соединений неуглеводородной природы. Границы этих фракций весьма приблизительные (табл. 3-10), так как в данном случае имеет место значительное перекрытие. Однако указанные данные свидетельствуют о заметном уменьшении роли парафинов (насыщенных углеводородов) при переходе от газойля к фракции смазочных масел, которое происходит на фоне возрастания участия ароматических соединений. В высококипящих фракциях увеличивается также содержание углеводородов с тремя или большим числом конденсированных колец как среди циклопарафинов, так и в составе ароматики. Концентрация моноциклических ароматических углеводородов (бензолы) в том же направлении снижается. На сложность состава фракций, содержащих молекулы с большим числом атомов углерода, указывает увеличение числа неидентифицированных ароматических соединений. Резкое возрастание концентрации циклопарафинов с тремя и более конденсированными кольцами во фракции смазочных масел связано с присутствием стеранов. Последние являются диагенетическими производными от стеролов, например холестерина, образующегося в живых организмах.

В табл. 3-10 перечислены неуглеводородные составляющие — сернистые соединения, структуры которых показаны ниже:



Бензотиофены *Дибензотиофены* *Нафтобензотиофены*

Буква R обозначает любую замещающую водород группу, например парафиновую цепочку. В состав неидентифицированных ароматических соединений входят три или большее число конденсированных ароматических ядер, содержащих один или более атомов азота, серы или кислорода.

Таблица 3-10

Состав фракций газойля и смазочных масел нефти из западного Техаса (по Робинсону [496])

	Содержание, вес. %		
	Дизельное топливо	Тяжелый газойль	Смазочные масла
Углеводороды	C_{15}—C_{18}	C_{19}—C_{25}	C_{26}—C_{40}
Парафины	31,0	20,0	10,9
Циклопарафины, неконденсированные соединения	23,7	18,6	19,5
Бициклические конденсированные соединения	10,2	9,0	8,0
Трициклические+конденсированные соединения	6,1	6,4	10,9
Общее содержание насыщенных углеводородов	71,0	54,0	49,3
Ароматические соединения			
Бензолы	6,3	4,6	3,8
Нафтенобензолы	4,3	4,0	3,5
Динафтенобензолы	4,4	5,2	5,3
Нафталины	5,1	2,7	1,3
Аценафтены, дибензофураны	2,7	5,0	3,7
Флуорены	1,5	4,5	4,6
Фенантрены	0,7	3,4	2,2
Нафтенофенантрены	0,2	1,8	2,7
Пирены	0,4	2,5	2,2
Хризены	0,0	1,2	1,5
Перилены	0,0	0,5	1,4
Дибензантрацены	0,0	0,2	0,7
Бензотиофены	2,6	3,3	2,8
Дибензотиофены	0,8	4,4	2,4
Нафтобензотиофены	0,0	1,0	1,9
Неидентифицированные ароматические соединения	0,0	1,7	10,7
Общее содержание ароматических соединений	29,0	46,0	50,7
Всего	100	100	100

Смазочные масла и твердые парафины. Смазочное масло обычно представлено молекулами ряда C_{26}—C_{40}. Однако в зависимости от схемы, по которой проводится перегонка нефти, в их составе могут быть обнаружены и соединения с меньшим (до C_{20}) или большим (до C_{50}) числом атомов углерода. В этом ряду находятся твердые *н*-парафины C_{22}—C_{40} и некоторые асфальтовые компоненты (N, S, O-соединения). Высокопарафинистые нефти часто отличаются высоким содержанием твердых парафинов и соответственно высокой *температурой текучести* (pour point). Последняя определяется путем нагревания нефти в пробирке до 46 °С вплоть до растворения всех твердых парафинов с последующим постепенным охлаждением в бане, температура которой примерно на 11 °С ниже предполагаемой температуры текучести. Температура текучести нефтей изменяется в пределах от —57 до +43 °С. Она повышается при преобладании в нефти углеводородов с прямой цепью и понижается, когда в ее составе основную роль играют изопарафины, соединения с циклической структурой и асфальтовые компоненты. Для смазочных масел можно добиться понижения температуры текучести, если удалить твердые парафины, экстрагируя их жидким пропаном или кетонами, например метилэтилкетоном.

Содержание твердых парафинов в нефти определяет ее парафинистость и объем фракции, кипящей при 300 °С. Наиболее общие характеристики некоторых твердых парафинов, заимствованные из работы Нелсона [443], приведены в табл. 3-11.

Не все твердые парафины, извлекаемые из смазочных масел, представлены нормальными парафинами. Например, твердые парафины, исследованные Леви и др. [377], содержали 39 % *н*-парафинов, 32 % изопарафинов, 27 % нафтенов и

Таблица 3-11

Содержание твердых парафинов в нефти

Месторождения нефти	Плотность, г/см³	Содержание воска, вес. %	
		в нефти в целом	во фракции, кипящей при 371—482 °С
Голдуотер, Мичиган	0,779	2,9	12
Родесса, Техас	0,811	6,6	19
Сан-Хоакин, Венесуэла	0,806	13	45
Байя, Бразилия	0,825	15	32
Эскина, Венесуэла	0,820	18	55
Таман, Венесуэла	0,1327	24	51

1 % ароматических соединений. Присутствие изопарафинов и циклических углеводородов ведет к понижению точки плавления. Леви идентифицировал 67 соединений в составе технического парафина, имевшего точку плавления 53 °С. Соответствующие данные представлены в табл. 3-12. Среди нормальных твердых парафинов наиболее распространен C_{26}. Интересно, что среди углеводородов с разветвленной структурой доминируют 2- и 3-метилалканы. Эти углеводороды преобладают и в группе изопарафинов, которые синтезируются живыми организмами.

Таблица 3-12

Состав товарного парафина

Химическая структура	Вес. %
Нормальные парафины C_{20}—C_{53}	79,1
Изопарафины	
2-Метилалканы	6,8
3-Метилалканы	3,5
Другие парафины с разветвленной структурой	1,3
Нафтены	
Пятичленные	3,9
Шестичленные	5,2
Ароматические соединения	0,2
Всего	100

Важнейшей характеристикой смазочных масел является характер изменения вязкости в зависимости от температуры, иначе *индекс вязкости* (IV), имеющий значения от 0 до 100. Индекс 100 присваивается маслу, которое не застывает при низких температурах и не теряет вязкости при высоких. Значениями IV, близкими к 100, обладают смазочные масла на парафиновой основе, содержащие углеводороды с длинной цепью. Масла, составленные нафтеновыми циклическими соединениями, характеризуются IV около 40, а у масел, в составе которых все большую роль играют нафтено-ароматические соединения, значения индекса вязкости приближаются к нулю. До того как стали широко использоваться присадки к маслам, лучшие смазочные масла получали из парафиновых пенсильванских нефтей, тогда как из более ароматических калифорнийских нефтей получались худшие смазочные масла. В течение многих лет пенсильванские нефти завоевывали премии, так как получаемые из них сма-

зочные масла обладали наивысшими индексами вязкости и лучшими свойствами по сравнению с другими применявшимися тогда маслами. Появление добавок, которые повышают индекс вязкости, сделало смазочные масла, получаемые из нефтей Калифорнии и центральных районов США, более конкурентоспособными.

Цвет и запах нефти в значительной степени обусловлены присутствием азот-, серо- и кислородсодержащих компонентов, которые концентрируются в смазочном масле и нефтяном остатке. Большинство углеводородов нефти в чистом виде лишено запаха и цвета. Появление последних чаще всего связано с присутствием даже следов (N, S, O)-соединений. Снайдер [566] с помощью масс-спектрометра высокого разрешения проанализировал ряд фракций калифорнийской нефти: от керосина до тяжелых смазочных масел (C_{12}—C_{40}). Он обнаружил присутствие широкого спектра (N, S, O)-компонентов (табл. 3-13). Целью Снайдера было исследование N- и O-соединений, но в некоторых идентифицированных структурах содержалась также сера. Данные Снайдера со всей очевидностью свидетельствуют о том, что концентрации кислородных и азотистых составляющих значительно возрастают в тяжелых фракциях. В тяжелом смазочном масле содержится в 7 раз больше в весовом отношении гетерокомпонентов, чем во фракции керосин—легкий газойль. Параллельно с молекулярным весом возрастает значение тех групп, которые определяют особенности этих соединений. Так, в наиболее тяжелых фракциях количество многих ароматических гетерогрупп увеличивается почти в 5 раз по отношению к парафиновым группам. Тенденция к увеличению роли ароматических и (N, S, O-)соединений сохраняется и в нефтяном остатке. Причем в его наиболее тяжелой части вообще могут отсутствовать углеводороды, как это видно из рис. 3-7. Как показали различные исследователи [487, 115], для большинства нефтей характерно увеличение содержания серы в тяжелых фракциях (рис. 3-10), ка, впрочем, азота и кислорода. Тиолы и другие сернистые соединения цепочечного и циклического строения принадлежат к низкомолекулярным компонентам нефти, тогда как тиенотиофены, тиаинданы и бензотиофены относятся к высокомолекулярным фракциям.

Гидродесульфурация (обессернивание с помощью водорода) — процесс удаления серы и азота из нефти. Органические сернистые соединения разлагаются на сероводород и углеводород по следующей схеме:

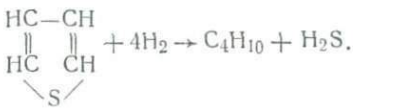


Таблица 3-13

Гетеросоединения во фракциях калифорнийской нефти по Снайдеру [566]

	Содержание во фракции, вес. %		
	Керосин—легкий газойль	Тяжелый газойль—легкие смазочные масла	Тяжелые смазочные масла
Углеводороды	C_{12}—C_{22}	C_{23}—C_{30}	C_{31}—C_{40}
Цепочечные гетеросоединения *			
Карбоновые кислоты	0,5	1,74	1,35
Другие кислородсодержащие соединения	0,5	0,72	2,30
Общее количество цепочечных гетерокомплексов	1,0	2,5	3,6
Ароматические гетеросоединения			
Индолы	0,07	0,69	1,15
Карбазолы	0,28	3,90	5,86
Пиридины	0,35	0,66	1,3
Хинолины	0,24	2,0	3,6
Пиридоны, хинонолоны	0,2	1,2	2,0
Фураны	0,6	1,2	2,0
Фенолы	0,3	0,97	1,4
Общее количество ароматических гетеросоединений	2,0	10,6	17,3
Общее содержание гетеросоединений	3,0	13	21

* Соединения с одним или несколькими атомами азота, кислорода и серы.

Для очистки масляных фракций можно использовать также сильные кислоты и основания. Если обрабатывать фракцию смазочных масел дымящейся серной кислотой, то можно сделать ее совершенно бесцветной и лишенной запаха, если, конечно, не допустить, чтобы реакция зашла слишком далеко. Таким путем получают светлые масла или нуйол (лаксатив).

Нефтяной остаток: смолы, асфальтены и твердые парафины. Нефтяной остаток является наиболее сложной и наименее изученной фракцией нефти. К основным составляющим этой фракции относятся некоторые очень тяжелые масла, смолы, асфаль-

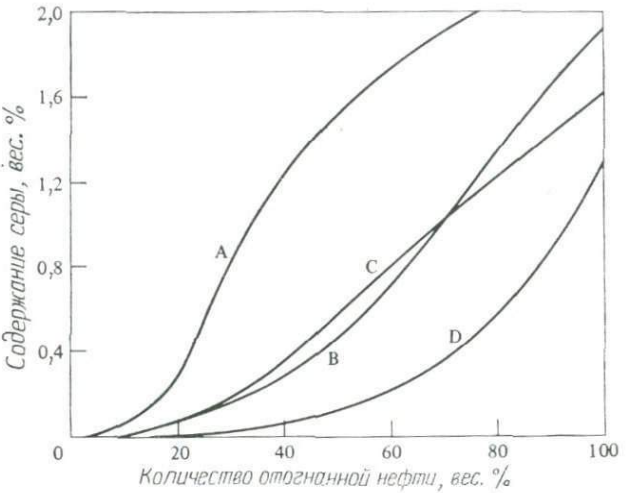
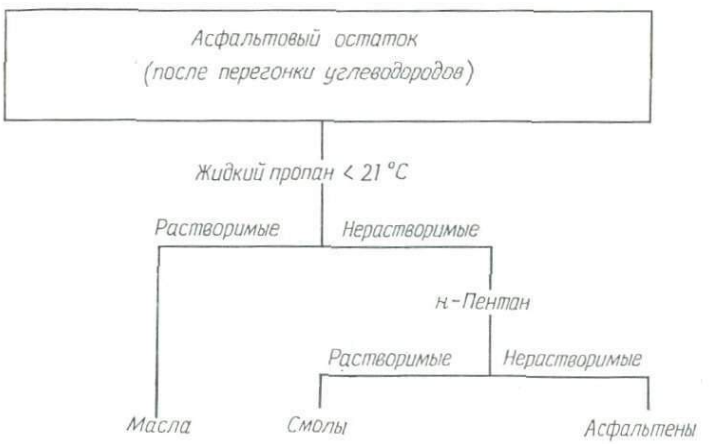


Рис. 3-10. Увеличение содержания серы в высокомолекулярных фракциях нефти (по Роллу [487]).

A — Хантингтон-Бич, Калифорния; *B* — Мальхамар, Нью-Мехико; *C* — Шиллс-Каньон, Калифорния; *D* — Шулер, Арканзас.

тены и твердые парафины с высоким молекулярным весом. В остатке обычно содержится вдвое меньше твердых парафинов, чем во фракции смазочных масел. Обработка нефтяного остатка жидким пропаном при температуре не выше 21 °С приводит к осаждению смол и асфальтенов. Эту фракцию далее обрабатывают нормальным пентаном, который растворяет смолы, оставляя асфальтены в осадке, как показано ниже:



Асфальтены представляют собой твердые аморфные вещества от темно-коричневого до черного цвета. Смолы могут иметь различную окраску: от светлой до темной. Это либо густые вязкие, либо твердые аморфные вещества. Представление о процентном содержании смол и асфальтенов в различных нефтях дает табл. 3-14. Их получают после удаления твердых парафинов и углеводородных масел, растворимых в жидком пропане. Смолы в количественном отношении всегда преобладают над асфальтенами, хотя соотношение между ними подвержено значительным колебаниям. В состав смол и асфальтенов входит почти половина азота и серы, содержащихся в нефти. Большая часть этих элементов связана в гетеромолекулах — конденсированных образованиях, содержащих ароматические и нафтеновые кольца. В ряду масла—смолы—асфальтены наблюдается увеличение молекулярного веса, ароматичности, а также концентрации азот-, серо- и кислородсодержащих соединений. В тяжелых нефтях, как показано на рис. 3-11 и 3-12, всегда содержится больше азота и серы. Из этих рисунков можно составить представление о пределах колебаний содержания азота и серы в широкой гамме нефтей. Для кислорода характерна та же тенденция, причем в остатке его содержание часто превышает 5 %.

Наиболее простым и быстрым способом определения степени парафинистости или ароматичности любого горючего ископаемого или какой-либо его фракции, например смол или асфаль-

Таблица 3-14

Содержание смол и асфальтенов в нефтях по Эрдману [191] и Сергиенко [566]

Месторождение	Географический район	Содержание, вес. %	
		Смолы	Асфальтены
Элленбергер	Западный Техас	4,2	0,24
Рагуза	Сицилия	9	0,28
Грозный	СССР	8	1,5
Карами	КНР	14	1,8
Уилмингтон	Калифорния	14	5
Норт-Белридж	Калифорния	18	5
Хаудаг	СССР	33	8
Белаим	Египет	20	13
Боскан	Венесуэла	29	18
Атабаска	Канада	24	19

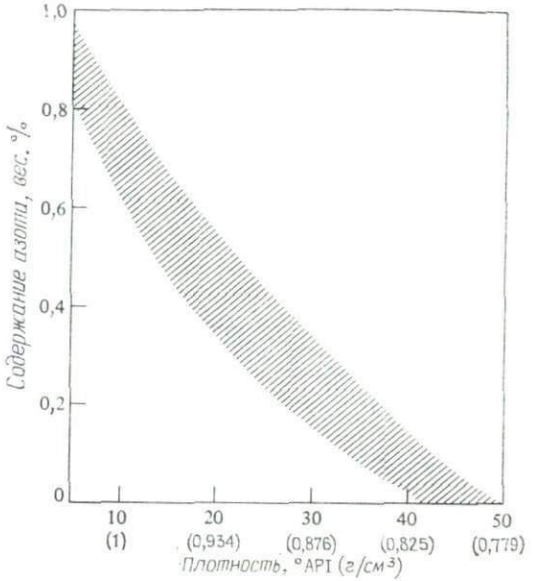


Рис. 3-11. Изменение содержания азота в зависимости от плотности нефти (по Нелсону [445]).

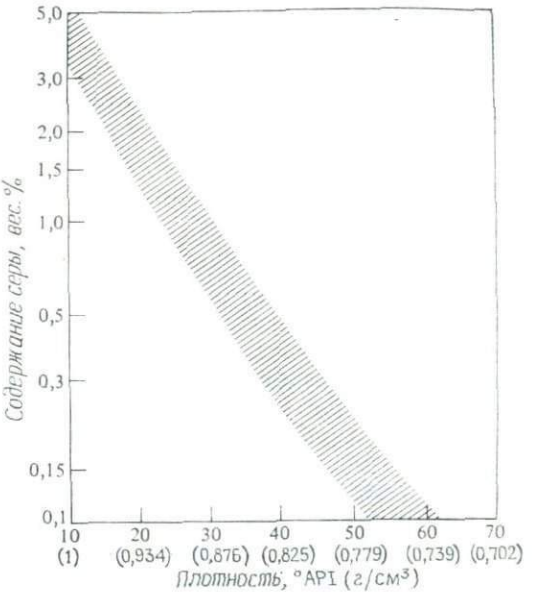


Рис. 3-12. Изменение содержания серы в зависимости от плотности нефти (по Нелсону [445]).

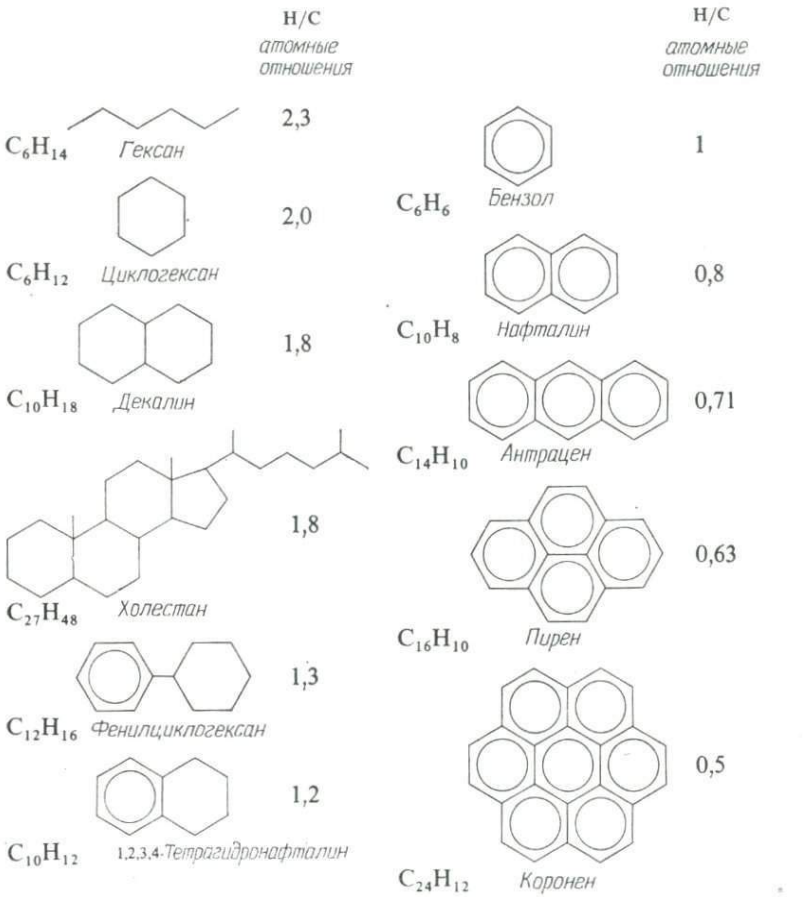


Рис. 3-13. Изменение значения атомного отношения водорода к углероду (Н/С) в зависимости от структуры углеводородов.
Отношение понижается по мере усиления степени циклизации и ароматичности структуры.

тенов, является расчет отношения водорода к углероду. Как было показано ранее (табл. 3.5), *н*-гексан состоит из 14 атомов водорода и 6 атомов углерода, тогда как в структуре ароматического углеводорода бензола находится равное их количество (6 к 6). Отношение Н/С в этих двух случаях равно соответственно 2,3 и 1. Чем больше степень конденсации ароматических колец в структуре углеводорода, тем более компактна последняя и тем ниже отношение Н/С. На рис. 3-13 приведены структурные формулы нескольких углеводородов и свойственные им Н/С. Соединения с насыщенными конденсированными коль-

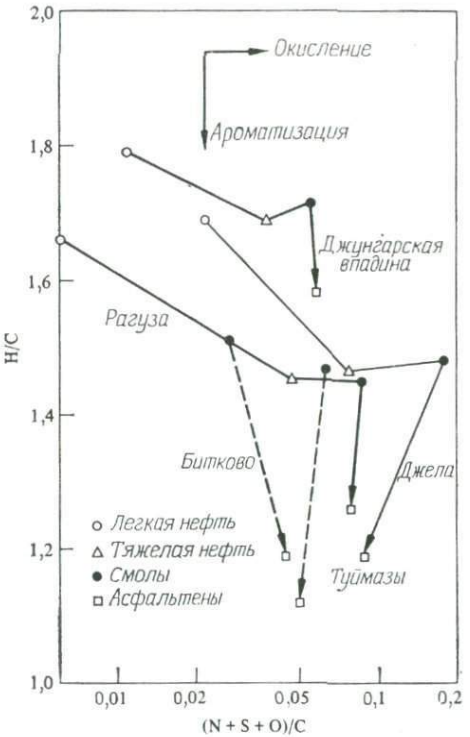


Рис. 3-14. Атомные отношения в различных фракциях нефти.

Значение отношения (N+S+O)/C возрастает при окислении; значение отношения H/C снижается при потере наиболее летучих соединений и при увеличении степени ароматизации.

цами, например циклопарафины, декалин и холестан, отличаются более низкими значениями этого отношения по сравнению с углеводородами, имеющими одно-единственное кольцо. Наименьшие значения H/C характерны для конденсированных ароматических структур, таких, как антрацен, пирен и коронен. Для сравнения отметим, что в обычной нефти, асфальте и угле установлены значения отношения H/C 1,85; 1,5; 0,6 соответственно.

На рис. 3-14 видно, что посредством отношений H/C и (N+S+O)/C можно охарактеризовать различные вещества, например бесцветные масла, темные масла, смолы и асфальтены, выделенные из остатка нефти месторождения Рагуза и природного асфальта из месторождения Джела, Сицилия [117]. На этот график нанесены значения этих же отношений смол и асфальтенов из нефтей двух месторождений СССР [536].

Точки, отвечающие светлым маслам, темным маслам и асфальтенам, выделенным из одного образца, для наглядности соединены линией. Отношение H/C снижается в темных маслах по сравнению со светлыми, остается на одном уровне при переходе от темных масел к смолам и резко падает в асфальтенах. Бесцветные масла являются наиболее парафинистыми. Темные масла и смолы близки по степени парафинистости и ароматичности. Асфальтены же принадлежат к наиболее ароматическим соединениям. В том же порядке увеличивается отношение (N+S+O)/C за исключением фракции смол и асфальтенов: в трех образцах установлено снижение величины отношения (N+S+O)/C в асфальтенах по сравнению со смолами. Смолы образуют фракцию с наиболее высоким содержанием кислородных соединений, таких, как кислоты, в асфальтенах же сосредоточено основное количество сернистых соединений. Количественное соотношение между этими двумя группами соединений определяет то, в какой из фракций — смолах или асфальтенах — величина отношения (N+S+O)/C будет более высокой. Для сравнения на тот же график нанесены параметры, характеризующие природные битумы из Джунгарской впадины, КНР, измененные в процессе выветривания [625]. В данном случае четыре точки, соединенные линией, представляют высачивающуюся нефть, темные сильно измененные масла, асфальт и асфальтит. Все точки, характеризующие джунгарские битумы, расположены в верхней части графика и свидетельствуют о более парафинистом составе этих фракций по сравнению с другими примерами. По-видимому, исходная нефть была более парафинистой.

Представления о физической природе смол и асфальтенов сложились из данных о молекулярно-массовом распределении этих соединений, а также из результатов их исследования методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и дифрактометрического анализа. Асфальтоподобные вещества, такие, как асфальтены, находятся в нефти в виде коллоидных частиц, рассеянных в маслянистой среде. Когда эта среда удаляется в результате перегонки, указанные частицы концентрируются, образуя асфальт. При нормальной температуре асфальты представляют собой высоковязкие вещества, твердые на вид. При высоких температурах они ведут себя как ньютоновская жидкость. Степень вязкости зависит от количества и размера молекул. На примере кувейтских асфальтов было установлено, что [489] молекулярно-массовое распределение асфальтеновых частиц изменяется от 2000 до 200 000 в зависимости от метода выделения. Продувка воздухом приводила к расширению диапазона молекулярных масс асфальтенов. Молекулы асфальтенов имеют плоскую эллиптическую форму, их длинные оси характери-

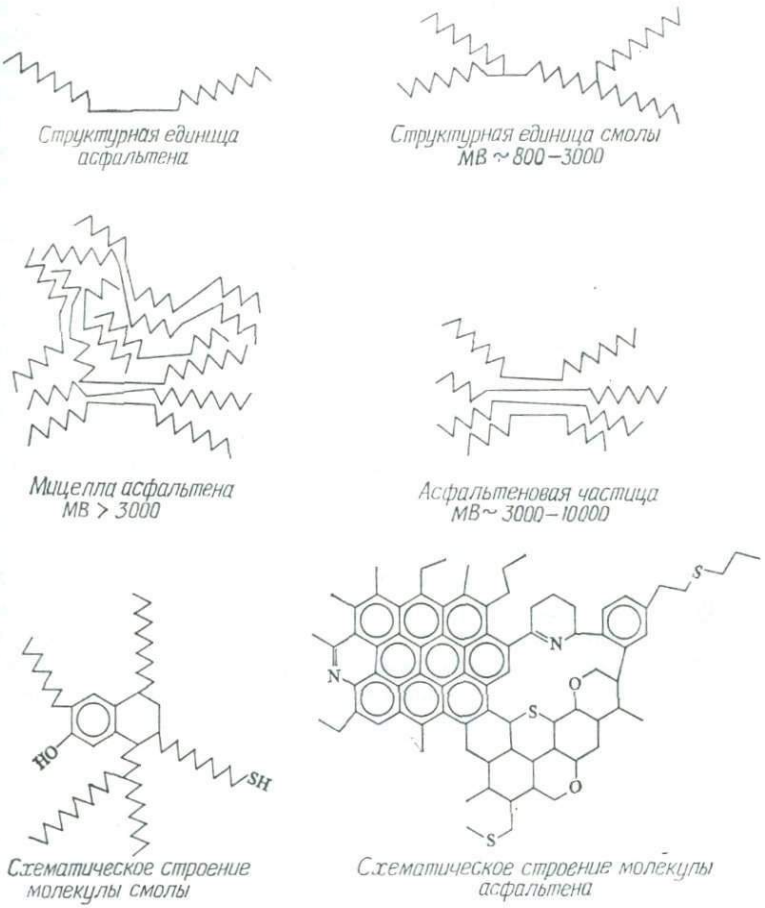


Рис. 3-15. Структуры смол и асфальтенов.

МВ — молекулярный вес. Смолы содержат меньше конденсированных полициклических структур, чем асфальтены. Обращает на себя внимание открытая зона в структуре асфальтена. Здесь образуются комплексы асфальтена с тяжелыми металлами, V и Ni.

зуются размерами от 4 до 11 нм, а короткие — от 0,9 до 1,3 нм (1 нм = 10^{-9} м = 10Å).

Вероятные модели структуры смол и асфальтенов разработаны на основе комбинированного их исследования методами ЯМР и рентгенографии [665, 654, 672]. На рис. 3-15 представлены различные типы структур, которые можно предположить по результатам этих анализов. В молекуле асфальтена содержится от 10 до 20 конденсированных ароматических и нафтеновых колец с парафиновыми и нафтеновыми боковыми звеньями.

Сюда относятся и длинные цепочки нормальных парафинов. Комбинации подобных молекул образуют частицы, как это показано на рисунке. В ряду светлые масла — темные масла — смолы — асфальтены размеры асфальтеновых частиц увеличиваются и соответственно растет молекулярный вес. Широкие пределы колебаний наблюдаемых молекулярных весов связаны с изменениями степени рассеяния и сгущения частиц и мицелл асфальтенов в асфальте.

В конденсированных ароматических структурах асфальтенов имеются свободнорадикальные центры. В этих позициях находятся непарные электроны, определяющие высокую реакционную способность центров. В некоторых из них происходит связывание металлов в асфальтенах. Так, Эрдман [191] показал, что босканский асфальтен способен связывать дополнительно 1200 млн$^{-1}$ ванадия, хотя в нем уже содержится 4000 млн$^{-1}$ последнего. Во фракциях смазочные масла — нефтяной остаток ванадий и никель, видимо, входят в комплексы с крупными молекулами. Присутствие упомянутых металлов даже в виде следов препятствует эффективной очистке и использованию этих фракций. И ванадий, и никель способны отравить применяемые при крекинге катализаторы. Использование топлива с высоким содержанием ванадия приводит к сильной коррозии газовых турбин. К счастью, большая часть ванадия и никеля во фракциях тяжелых смазочных масел и нефтяного остатка сосредоточена в асфальтенах. Поэтому удаление асфальтенов особенно важно при очистке нефти с высоким содержанием ванадия.

Асфальтовый остаток применяется главным образом для производства смесей, используемых в качестве топлива, а также при строительстве дорог. Асфальт употребляется также как связующий материал, как наполнитель, как водоизоляционный материал и клей в строительстве и в обрабатывающей промышленности. В 50 % нефти, добытой в 1971 г. в США, содержалось 10 % и более асфальтеновых компонентов. В ближневосточных и южноамериканских нефтях содержится до 50 % асфальта. Согласно Сергиенко [566], мировое производство асфальта, полученного прямой перегонкой, составляет примерно 2 вес. % общей добычи нефти.

Нефтяные асфальты в качестве источника энергии в настоящее время используются меньше, чем это возможно. Мировые запасы тяжелого асфальтового сырья огромны. В начале 1960-х годов около 40 % мировой добычи нефти приходилось на тяжелые нефти [566]. Во многих странах имеются значительные запасы тяжелых нефтей, которые не разрабатываются по экономическим соображениям. Поисковые скважины, заложенные в районах, ранее исследованных методом «диких кошек»,

часто открывают крупные залежи вязких битумов, которые пока не рентабельны. В первой половине 1960-х годов несколько компаний обнаружили зоны распространения нефтяных битумов в интервале глубин от 2 до 3 тыс. м под дном центральной части озера Маракайбо, Венесуэла. Так как методы добычи постоянно совершенствуются, а асфальт находит все более широкое применение, есть основание думать, что значительная часть запасов этих тяжелых нафтидов со временем будет разрабатываться.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Средний состав нефти: углерод — 85 %, водород — 13 %, сера, азот и кислород — 2 %.

2. В процессе перегонки нефть разделяется на фракции, состоящие из соединений с различными размерами молекул: газ C_1—C_4, бензин C_5—C_{10}, керосин C_{11}—C_{13}, легкий газойль (дизельное топливо) C_{14}—C_{18}, тяжелый газойль C_{19}—C_{25}, смазочные масла C_{26}—C_{40} и нефтяной остаток $>C_{40}$. Нефти, обладающие низкой плотностью, отличаются высоким содержанием бензина и низким содержанием нефтяного остатка. Напротив, в нефтях с высокой плотностью доля бензина заметно снижается, а фракции нефтяного остатка значительно возрастает.

3. В состав нефти входят углеводороды с различной химической структурой: парафины (алканы с одинарной связью между атомами углерода), нафтены (циклоалканы, циклопарафины, в которых атомы углерода образуют кольца), олефины (алкены с одной или несколькими двойными связями между атомами углерода) и ароматические углеводороды (арены с одним или несколькими кольцами бензола). Олефины с одной или несколькими двойными связями встречаются среди продуктов крекинга, но обычно отсутствуют в самой нефти. Во фракциях смазочных масел и остатка концентрируются полициклические углеводороды, содержащие многочисленные ароматические или смешанные нафтено-ароматические кольца, у которых два кольца имеют одну общую сторону.

4. Неуглеводородные компоненты нефти состоят главным образом из углерода и водорода, но содержат также один или несколько атомов азота, серы и кислорода. (N, S, O)-соединения встречаются в небольшом количестве во всех фракциях нефти. Наивысшая их концентрация характерна для фракций смазочных масел и нефтяного остатка. В составе последнего особенно распространены гетероциклические комплексы, содержащие в кольцах N, S и O.

5. Менее 3 % продукции нефтеочистительных заводов идет на изготовление органических химических продуктов. Эти 3 %

дают $^2/_3$ всего объема химических материалов, используемых в США для производства 7000 различных готовых продуктов.

6. Из фракций смазочных масел и остатка высокопарафинистой нефти экстрагируют нефтяные воски. Воск состоит главным образом из парафинов с прямой и разветвленной цепью, в которой может содержаться до 60 атомов углерода.

7. Нефтяные асфальты — это либо конечные продукты перегонки нефти, либо выветрелые асфальты, образующиеся при окислении нефтяного остатка на воздухе. В состав асфальтов входят тяжелые масла, смолы, асфальтены и высокомолекулярные воски. Асфальтены представляют собой агломераты молекул с конденсированными ароматическими и нафтеновыми кольцами, молекулярный вес которых исчисляется в тысячах.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Nagy B., Colombo U. Fundamental aspects of petroleum geochemistry. New York: Elsevier. 388 p., 1967.

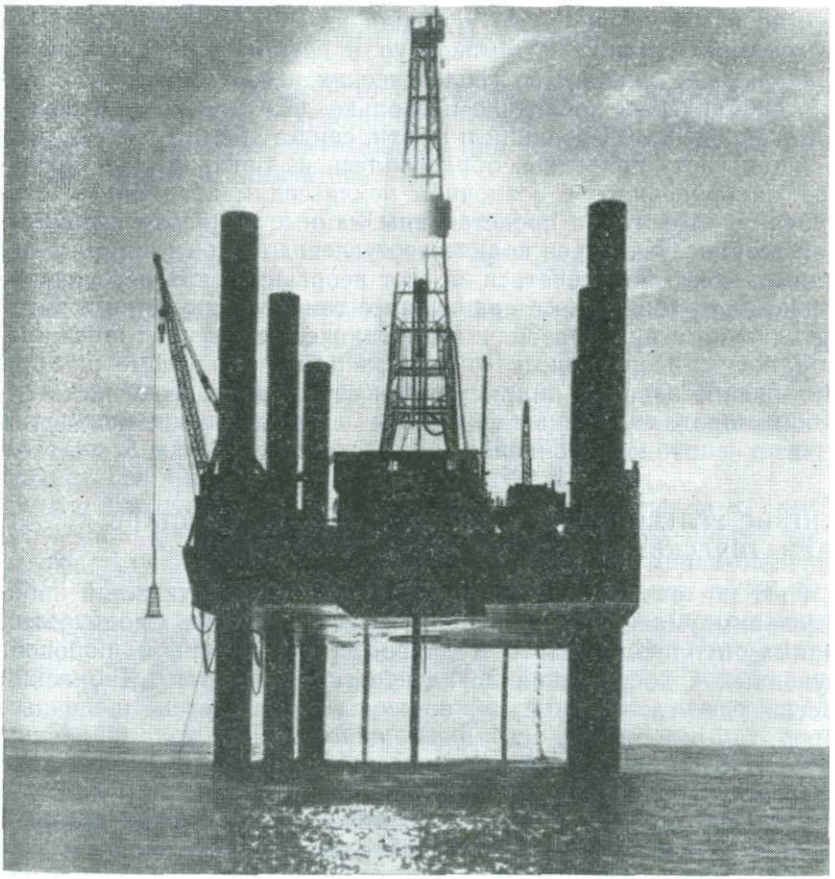
Sergienko S. R. High molecular weight compounds in Petroleum. Translated by Israel Program for Scientific Translation. Jerusalem, 1965. 440 p., 1964.

Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В. Химический состав нефти и природных газов в связи с их происхождением.— М.: Недра, 276 стр., 1972.

Часть

II

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И МИГРАЦИЯ НЕФТИ И ГАЗА



Глава

4

КАК ОБРАЗУЕТСЯ НЕФТЬ

В основе органической теории происхождения нефти лежат представления об аккумуляции углеводородов, унаследованных от живых организмов, и о генерации углеводородов при температурном воздействии на биогенное органическое вещество. Согласно неорганической гипотезе, нефть возникает в процессе восстановления первичного углерода или его окисленных форм в условиях высоких температур в глубоких недрах Земли. Подавляющее количество геологических и геохимических данных, собранных в последние несколько десятилетий при изучении осадочных образований и нефти, свидетельствует о том, что бóльшая часть последней образовалась из органического вещества, захороненного в осадочном чехле седиментационных бассейнов. В этой главе представлены данные в пользу органической теории. Некоторое количество углеводородов в земной коре, видимо, могло образоваться за счет неорганических источников, но оно ничтожно мало в сравнении с тем их количеством, которое связано с преобразованием органического вещества.

Гипотезу неорганического синтеза нефти мы рассмотрим при обсуждении вопроса о присутствии углеводородов в магматических породах, так как факты их совместного нахождения лежат в основе этой концепции.

ГЕНЕЗИС УГЛЕВОДОРОДОВ, ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ В СОСТАВЕ МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Находки различных углеводородных газов, жидкостей и битумов в магматических породах известны давно. Сводку этих данных опубликовал Н. А. Кудрявцев [364]. Одним из районов, изученных с достаточной детальностью, является Хибинский массив, где углеводороды обнаружены как в составе щелочных пород, так и в составе ассоциирующихся с ними докембрийских гнейсов, филлитов и кристаллических сланцев. Тщательное геологическое обследование таких районов показывает, что большинство находок обязано органическому углероду, который когда-то аккумулировался в осадках, испытавших впоследствии значительное изменение. Можно дать несколько объяснений на-

хождению углеводородных газов и битумов в магматических и метаморфических породах.

1. Генетическая связь с первичным углеродом и, следовательно, образование посредством неорганического синтеза. Карбидную гипотезу происхождения нефти впервые выдвинул знаменитый русский химик Дмитрий Менделеев — создатель периодической таблицы элементов. Гипотеза основана на предположении, что глубоко в недрах Земли находятся карбиды металлов, которые при взаимодействии с гидротермальными растворами дают начало углеводородам по реакции

$$FeC_2 + 2H_2O \rightarrow HC{\equiv}CH + Fe(OH)_2.$$

При высоких температурах происходит полимеризация ацетилена с образованием бензола и смеси углеводородов сложного состава, а также реакция

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3.$$

В дополнение к карбидной гипотезе для объяснения неорганического синтеза углеводородов была предложена реакция Фишера — Тропша, протекающая при температуре около 250 °С в присутствии катализатора:

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O,$$
$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O.$$

Хотя указанные реакции можно смоделировать в лаборатории, нет никаких свидетельств того, что они протекают в природе в широких масштабах. В магматических породах подобным способом могли образоваться мелкие необычные скопления углеводородов. Однако в большинстве случаев углеводороды связаны с каким-либо из органических источников, о которых пойдет речь ниже.

2. Генетическая связь с органическим веществом пород, испытавших метаморфизм. Часто забывают, что многие метаморфические породы являются осадочными по происхождению. Если предположить, что по крайней мере половина от $48 \cdot 10^{20}$ г углерода, находящегося в составе магматических и метаморфических пород земной коры, была когда-то керогеном осадков, то количество органического углерода, превратившегося при катагенезе и метаморфизме в метан и другие углеводороды, могло бы составить $5 \cdot 10^{20}$ г. Масса этого углерода, существующего в форме углеводородов, на два порядка превышает массу углерода, находящегося во всех ныне известных залежах нефти. Если согласиться с тем, что только часть этих углеводородов смогла сохраниться в магматических и метаморфических породах, то и этого будет достаточно, чтобы объяснить существо-

вание большинства присутствующих в них скоплений углеродистых веществ.

Можно полагать, что воздействие высоких температур при метаморфизме приводит к образованию не только метана, но и какого-то количества нафтидов. При температуре свыше 1000 °С метан превращается в ацетилен, который при таких условиях термодинамически более устойчив. В дальнейшем ацетилен мог полимеризоваться и дать начало сложным по составу нафтидам.

3. Возгонка углеводородов из осадочных пород докембрия и фанерозоя интрузиями магмы. Внедрение магмы приводит к повышению температуры, вследствие чего в осадочной породе почти любого типа может происходить образование углеводородов, как это имеет место при получении нефти путем нагревания горючих сланцев. Специальные исследования [292, 35] показали, что прогревающее действие интрузий вызывает значительные изменения углеводородного спектра. В целом выход углеводородов остается низким, как так тепло быстро рассеивается в окружающих осадочных породах.

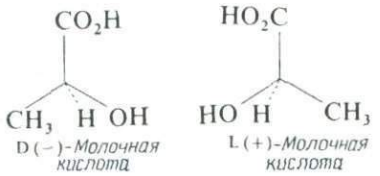
Мигрировавшие в интрузию углеродные соединения осадочных пород часто неправильно интерпретируют как неорганические. Например, считали, что битумы, находящиеся в интрузиях долеритов на Кольском полуострове в СССР, являются неорганическими по генезису. Однако Беляева [49], изучив изотопный состав этого углерода, показала, что последний идентичен углероду осадочных пород и укладывается в рамки, характерные для углерода органического происхождения.

Биогенные и абиогенные углеводороды

Для доказательства биогенной природы углерода, который находится в магматических и метаморфических породах, было использовано явление фракционирования изотопов углерода в биологических процессах. Однако если углерод был уже когда-то вовлечен в круговорот вещества в природе, то подобный подход можно признать лишь отчасти правильным. Эйкман и Шидловски [183] показали, что факторы, контролирующие биологическую фиксацию неорганического углерода, в процессе которого происходит фракционирование изотопов, оставались практически неизменными на протяжении последних примерно 3 млрд. лет. Это означает, что сформировавшееся за это время биогенное углеродистое вещество с $\delta^{13}C = -25\,‰$ PDB при погружении в глубинные слои литосферы или в астеносферу могло участвовать в реакциях абиогенного типа, следствием которых было бы образование углеродистых соединений с $\delta^{13}C = -25\,‰$ PDB. При вовлечении такого углерода в новый круговорот абиогенные факторы могут быть ошибочно истолкованы как биогенные, если исходить из значения $\delta^{13}C$, которое сохранилось на уровне −25 ‰, будучи унаследовано от первоначального углерода. В действительности же в данном случае за биогенным синтезом следовал абиогенный.

При доказательстве биогенной природы углерода данные изотопной геохимии часто подкрепляют стереохимическим анализом. Многие биогенные уг-

лородистые соединения являются *оптически активными* в растворе: они отклоняют луч поляризованного света. Одна молекула может вращать свет вправо (правое вращение), другая — влево (левое вращение). Две такие молекулы, состоящие из одних и тех же атомов, будут зеркальным отображением друг друга, или *энантиомерами,* как, например, молекулы молочной кислоты, выделенные из наших мышц. Обе зеркально-симметричные формы идентичны как по химическому составу, так и физическим свойствам и отличаются только тем, что вращают поляризованный свет в разном направлении:



D(−)-*Молочная кислота* L(+)-*Молочная кислота*

Атом углерода, находящийся в центре молекулы, называется *асимметричным,* так как четыре группы, которые с ним связаны, различны по составу. В тетраэдре отсутствует плоскость симметрии и молекулы нельзя совместить одну с другой.

При метаболизме в организмах образуется обычно только один энантиомер. Так, ферменты, состоящие только из L-аминокислот, способны синтезировать лишь L-аминокислоты. Напротив, при абиогенном синтезе образуется смесь с равным содержанием D- и L-форм. Соответственно молекулы аминокислот абиогенного происхождения являются оптически неактивными, тогда как биогенные молекулы оптически активны.

Холестерин, образующий жировые бляшки в артериях, имеет 8 асимметричных атомов углерода. Это означает, что при абиогенном синтезе можно получить 2^8, или 256, различных структур холестерина. Ферменты, осуществляющие биосинтез холестерина в организме человека, настолько специфичны, что с их помощью редуплируется лишь одна из 256 возможных форм.

В большинстве нефтей содержатся оптически активные компоненты. Наибольшее их количество установлено в самых молодых нефтях, а наименьшее — в наиболее глубоко захороненных. При погружении в недра под воздействием высоких температур энантиомеры трансформируются. Поэтому по мере увеличения глубины погружения органические соединения постепенно теряют оптическую активность. Стераны и тритерпаны, которые являются оптически активными конденсированными циклоалканами, превращаются в полициклические ароматические углеводороды, не обладающие оптической активностью.

4. Проникновение в магматические породы гидротермальных растворов, несущих органическое вещество, извлеченное из осадочных пород. Проникающие в глубинные слои земной коры поверхностные воды превращаются в высокотемпературные гидротермальные растворы, которые при подъеме их к поверхности способны вызвать значительную эрозию осадочных толщ. Так, существуют свидетельства того, что осадки Красного моря, обогащенные тяжелыми металлами, сформировались под воздействием красноморской воды, совершившей подобный кругооборот [130]. Известно, что в стратифицированных горячих водах впадин Красного моря количество углеводородов значительно превышает их содержание в вышележащих слоях

воды [590]. Эти углеводороды, несомненно, образовались в толще осадков мощностью в 1 км и более.

С действием гидротермальных растворов, вероятно, связано формирование многих скоплений битумов, приуроченных к трещинам и поверхностям сланцеватости, а также к зонам разломов. Действие растворов приводит также к разрушению органического вещества пород посредством окисления сульфатионом. Процессы выноса и окисления органического углерода описаны Германовым [226] на примере канзайских рудоносных отложений Таджикистана. В его работе приводятся данные, полученные другими советскими исследователями, которые установили, что воды с температурой выше 90 °С выносят свыше 417 мг органического вещества на 1 мл воды.

5. Миграция жидких и газообразных углеводородов из нефтематеринских осадочных пород в магматические и метаморфические породы, обладающие коллекторскими свойствами. Это — наиболее распространенная причина образования скоплений углеводородов в сериях магматических пород. Почти вся нефть, добываемая из выветрелых магматических и метаморфических пород: кварцитов в Венесуэле, базальтов в штатах Вашингтон и Калифорния и кристаллических сланцев в Калифорнии, Марокко и других странах — возникла таким способом. На контактах магматических и осадочных пород известны тысячи нефтепроявлений и случаев вкраплений твердых углеводородов. Гольдберг и Черников [232] исследовали битумы в ультрамафических породах Сибирской платформы и пришли к выводу, что они образовались за счет поступления углеводородов из окружающих осадочных пород. Хедберг [263] рассмотрел многие проявления углеводородов и скопления, имеющие промышленное значение, которые находятся в магматических и метаморфических породах всех известных типов. Он заключил, что нефть неорганического происхождения не принимает сколько-нибудь заметного участия в формировании промышленных скоплений. К такому же выводу пришел и Н. А. Еременко в своей книге «Геология нефти и газа» [195].

В заключение подчеркнем, что, хотя возможны единичные необычные находки углеводородов, имеющих неорганическое происхождение, практически все нефтяные залежи промышленного значения возникли за счет органического вещества осадочных пород. Поэтому поисковые работы на нефть должны вестись с позиций именно этой основной концепции.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЗМОВ

Все живые существа образованы относительно немногочисленными и простыми молекулярными комплексами — строительными блоками, которые довольно мало изменились за геологи-

ческое время. Структуры, сложенные этими основными типами соединений, отличаются различным содержанием углерода и водорода относительно кислорода, азота и серы. Поэтому, хотя в образовании нефти может участвовать любой материал органического происхождения, имеется немало свидетельств того, что лишь определенные соединения являются основными предшественниками нефти, тогда как другие слагают массу остаточного органического вещества в осадочных породах.

Специфическая углеродная структура, или углеродный скелет, молекул (без H, O, N и S), которая образуется в живых организмах и обнаруживается в органическом веществе современных и древних осадков или в нефти, называется *хемофоссилией*. Исследование хемофоссилий весьма эффективно для познания процессов преобразования органического вещества, ведущих к возникновению нефти.

Углеводы и родственные им соединения. Углеводы можно рассматривать как полимеры моносахаридов, являющиеся полиоксиальдегидами или кетонами (рис. 4-1). Находясь в составе большинства пищевых продуктов, они придают им сладковатый вкус. Глюкозы особенно много в солоде, а фруктоза встречается в большинстве фруктов. Обычный столовый сахар — дисахарид сахароза — является комбинацией этих двух структур. Крахмал и целлюлоза представляют собой более сложные полимеры глюкозы. Структура целлюлозы образована из нескольких тысяч остатков глюкозы, соединенных вместе, как это показано на рис. 4-2.

В структуре другого полисахарида — хитина, являющегося обычным компонентом у беспозвоночных животных,— содержится азот (рис. 4-2). Хитин играет очень важную роль у *Arthropoda*, в особенности у ракообразных и насекомых. Им сложен панцирный покров и конечности крабов и раков, а также раковины моллюсков. Кроме того, у некоторых грибов он входит в состав клеточных стенок.

Если хитин использовался организмами для образования твердого защитного покрова, то лигнин, вероятно, был изобретен в связи с необходимостью придать прочность и устойчивость клеточной стенке. Ткани, состоящие только из целлюлозы, обычно отличаются мягкостью, большим содержанием воды и гораздо меньшей прочностью, чем ткани, содержащие лигнин. Последний представляет собой полифенол, состоящий из сложных структурных комплексов, которые изображены на рис. 4-2. В целом он более устойчив к гниению и к воздействию бактерий по сравнению с целлюлозой. Из соединений, в составе которых содержатся ароматические кольца, это наиболее распространенное в природе. При «созревании» лигнина в недрах из этих колец складывается основная структура гумусовых углей.

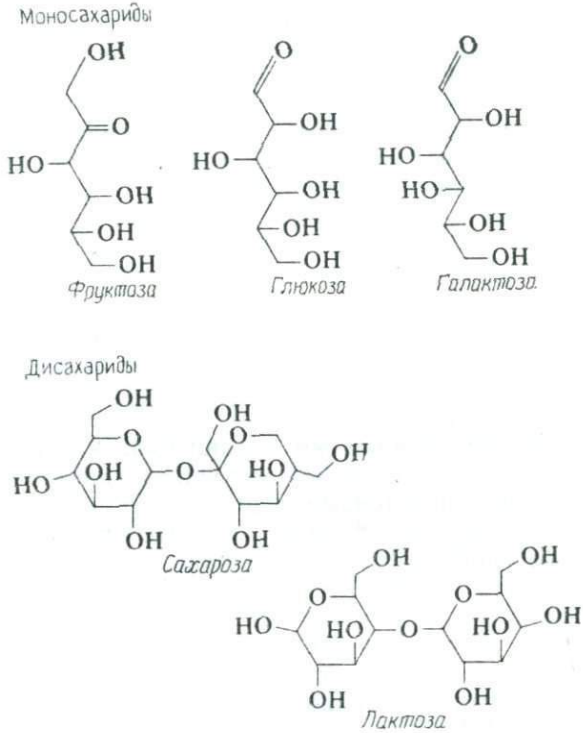


Рис. 4-1. Моносахариды — структурные блоки для построения любых молекул углеводов.

Крахмал и целлюлоза — полимеры глюкозы. Сахароза (столовый сахар) образована комбинацией фруктозы (фруктового сахара) и глюкозы. Лактоза (молочный сахар) является комбинацией галактозы и глюкозы.

В составе другой группы соединений — таннинов также участвуют ароматические структуры. Таннины широко распространены в высших растениях. Их присутствие, например, установлено в коре деревьев — дуба и тсуги; в незрелых фруктах — хурме и сливах; в скорлупе грецкого ореха и ореха гикори; в шелухе семян, а также в водорослях, грибах и патологических наростах у растений. Чернильные орешки обычно на 25—75 % сложены таннинами. В основе всех таннинов находятся полиоксифенолы или их производные (зачастую в форме сложных циклических конденсированных структур). Таннины, видимо, играют определенную роль при заживлении ран, нанесенных растениям, а также в процессе лигнификации стенок растительных клеток.

Моносахариды способны соединяться с другими молекулами с образованием гликозидов, строение которых может быть пред-

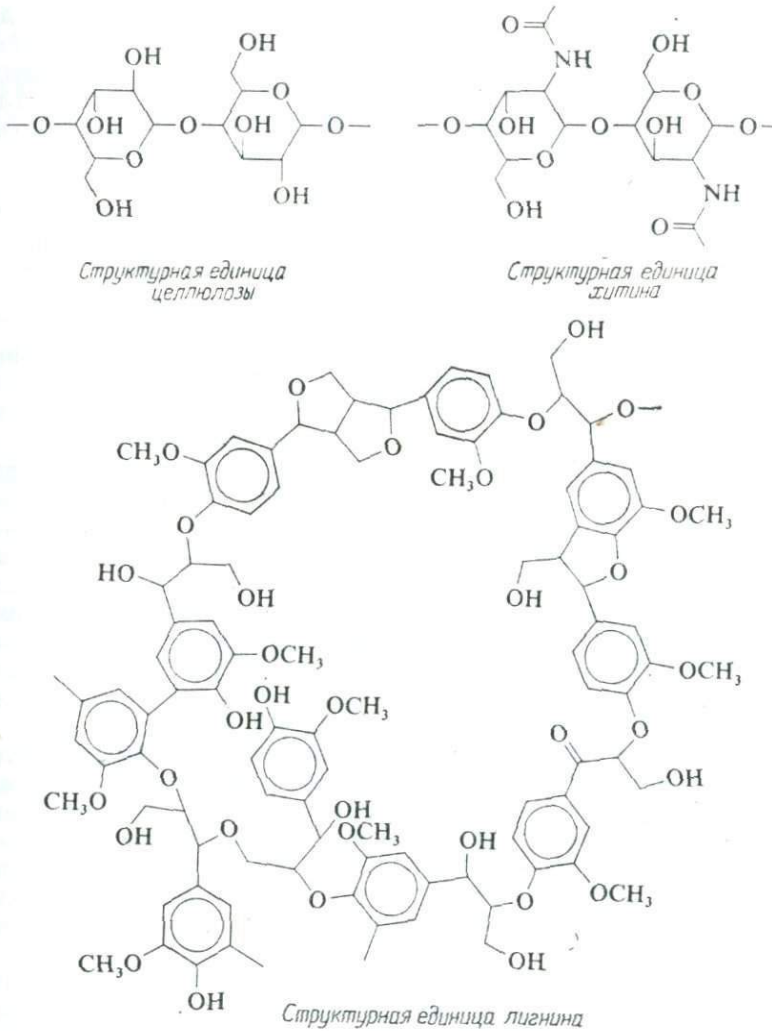
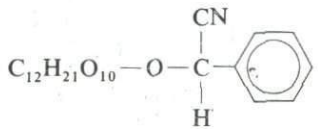


Рис. 4-2. Структурные единицы целлюлозы, хитина и лигнина.

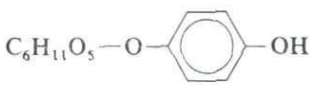
Целлюлоза и хитин имеют почти идентичную структуру. Благодаря замене двух OH-групп CH_3ONH-группами хитин приобретает гораздо большую устойчивость к разложению в сравнении с целлюлозой. Лигнин — основной предшественник угля. В процессе углефикации из него уходит кислород и происходит конденсация ароматических колец.

ставлено формулой: сахар—O—R, где R — какая-либо органическая группа, а O — кислород. Гликозиды в небольшом количестве широко распространены в природе. Наиболее известным гликозидом является амигдалин $C_{20}H_{27}O_{11}N$. Его получают из ядрышек горького миндаля. Он также присутствует в косточках

персиков, слив и абрикосов. В структуре амигдалина два остатка глюкозы связаны через кислород с цианидом и бензольным кольцом. Широко представлен в природе и другой гликозид — арбутин $C_{12}H_{16}O_7$, который состоит из остатка глюкозы, связанного через кислород с фенолом. В обоих этих соединениях содержится ароматическое кольцо:



Амигдалин



Арбутин

Это лишь самые типичные гликозиды из более чем 60 известных в природе. Для многих из них характерны ароматические кольца и конденсированные циклические структуры, относящиеся к стероидам (рис. 4-4).

Белки. Белки являются высокомолекулярными полимерами аминокислот. Они составляют более 50 % сухого веса животных, и именно к ним принадлежит большинство азотсодержащих соединений, находящихся в живых организмах. Большинство белков сложено из остатков двадцати аминокислот. Среди них три: тирозин, фенилаланин и триптофан — содержат ароматические кольца. Другие семнадцать состоят из прямых или разветвленных углеродных цепей, углерод-сульфидных и гетероциклических углерод-азотных групп. Строение нескольких типичных аминокислот показано на рис. 4-3.

Комбинация белков с молекулами других типов дает большинство важнейших соединений, обеспечивающих процессы метаболизма: цитохромы, гемоглобины, ферменты, бактериальные токсины и антитела. К белкам относятся также структурные биокомпоненты таких морских организмов, как губки и кораллы. Карбонатные раковины строятся по белковым матрицам. Большая часть органического вещества в составе раковин относится к белкам.

Исследование аминокислот полезно при изучении диагенетических процессов, происходящих в осадках. Абельсон [1] показал, что наиболее устойчивые к воздействию температур аминокислоты: аланин, валин, пролин и лейцин — встречаются в глубокозалегающих и более древних отложениях, тогда как неустойчивые аминокислоты либо вовсе отсутствуют в них, либо встречаются в виде следов. Более подробно геохимия белков, пептидов и аминокислот рассмотрена Хэйром [254], который показал возможность использования аминокислот при геохронологических исследованиях.

Липиды. Термин *липид* произошел от греческого слова, означающего жир. Липиды представляют собой вещества биологи-

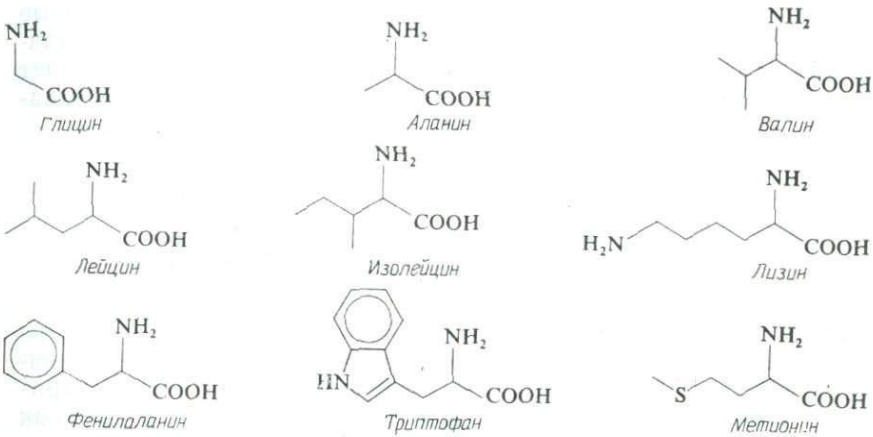
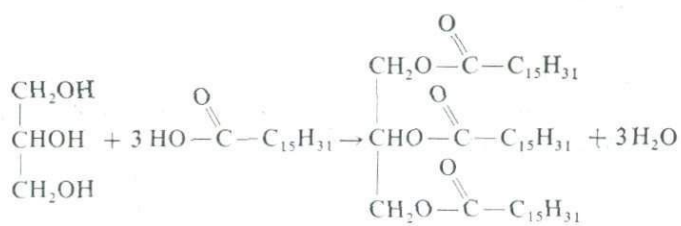


Рис. 4-3. Аминокислоты — структурные блоки белков.

В составе любой аминокислоты находятся аминогруппа NH_2 и карбоксильная группа COOH. Все аминокислоты, за исключением глицина и аланина, играют существенную роль в нашем питании.

ческого происхождения, нерастворимые в воде, но растворимые в жировых растворителях — эфире, хлороформе или бензоле. Липиды, эфирные масла и растительные пигменты более близки по составу к нефти, чем белки и углеводы. И действительно, в нефти идентифицированы многие химические структуры, принадлежащие этой группе соединений.

Среди липидов наиболее широко распространены животные жиры и растительные масла, которые представляют собой сложные эфиры (глицериды) — соединения жирных кислот с глицерином:



Животные жиры, являющиеся при комнатной температуре в большинстве своем твердыми веществами, образованы жирными кислотами с насыщенной парафиновой цепью, тогда как основу растительных масел составляют ненасыщенные олефиновые цепочки. В последние годы специалисты по болезням сердца советуют употреблять растительные масла вместо животных жиров, так как это, как полагают, приводит к уменьшению

накопления твердого жира в артериях. Некоторые типичные жирные кислоты, из которых состоят жиры и масла, представлены ниже. В номенклатуре жирных кислот 16 : 0 означает C_{16}-кислоту без двойных связей, в то время как 18 : 2 обозначает C_{18}-кислоту с двумя двойными связями (диолефин).

Пальмитиновая кислота	16:0	$C_{15}H_{31}COOH$
Стеариновая кислота	18:0	$C_{17}H_{35}COOH$
Олеиновая кислота	18:1	$C_{17}H_{33}COOH$
Линолевая кислота	18:2	$C_{17}H_{31}COOH$
Арахидоновая кислота	20:4	$C_{19}H_{31}COOH$
Бегеновая кислота	22:0	$C_{21}H_{43}COOH$

Среди жирных кислот наиболее широко распространены пальмитиновая и олеиновая. Они установлены в составе большинства жиров животного и растительного происхождения. Стеариновая кислота концентрируется в животных жирах, тогда как в растительных встречаются лишь ее следы. Масляная кислота (4 : 0) обнаружена только в жировых соединениях молока млекопитающих.

Пальмитолеиновая кислота (16 : 1) особенно широко представлена в жирах морских организмов. На долю олеиновой кислоты приходится более 75 % жирных кислот в оливковом и миндальном масле, а также масел, находящихся в составе различных фруктов и семян. К тому же она представляет собой главный компонент жировых отложений у позвоночных животных. В составе растительных жиров почти так же, как олеиновая кислота, распространена и линолевая кислота.

Многие жирные кислоты обладают сильным запахом, в то время как жиры и масла почти лишены его. Гидролиз жиров и масел сопровождается неприятным запахом, так как при этом высвобождаются сильно пахнущие кислоты.

Растения накапливают жиры преимущественно в семенах, плодах и спорах. У животных они содержатся в подкожных и внутренних мышечных тканях, а также в желудке. Запасные жиры представлены главным образом глицеридами, тогда как жиры, которые накапливаются в активных тканях — мозге, печени и почках, обычно более сложные по составу. В их строении участвует не глицерин, а другие спирты. Наиболее важными среди указанных образований являются фосфолипиды. К широко известным соединениям такого типа принадлежат лецитины. Фосфолипиды могут вступать во взаимодействие как с водорастворимыми белками, так и нерастворимыми липидами, поэтому они играют значительную роль в веществах, осуществляющих функцию переноса в организме. Фосфолипиды составляют половину липидов в кровяной плазме и широко представлены в мозге. Кроме того, эти соединения регулируют проницаемость клеточных мембран.

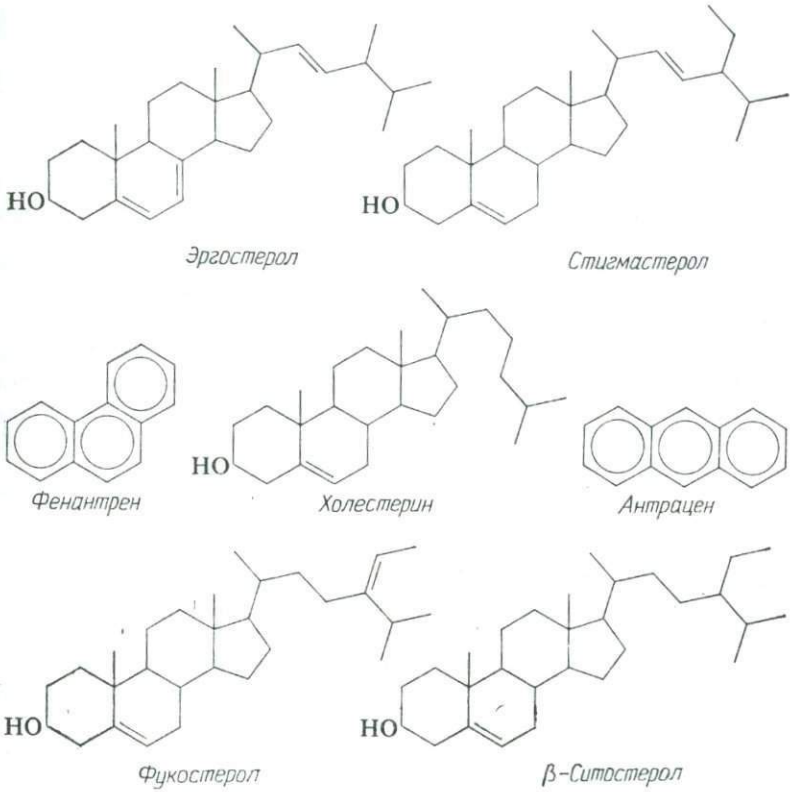


Рис. 4-4. Структурные формулы ряда стеролов, являющихся предшественниками стеранов.

Для сравнения показаны структуры фенантрена и антрацена. Стеролы — оптически активные соединения. Производные стеролов, образующиеся при катагенезе, обусловливают оптическую активность тех фракций нефти, в которые входят углеводороды C_{25}—C_{35}. Структура стерола имеет много общего со структурой фенантренов — соединений, гораздо шире представленных в нефти в сравнении с изомерами антраценов. Происхождение последних никак не связано со стеролами.

Воски растительного и животного происхождения представляют собой смесь сложных высокомолекулярных эфиров, спиртов и жирных кислот. В них входят также некоторые высшие несвязанные спирты и кислоты, а также насыщенные углеводороды. Пчелиный воск, например, состоит из парафиновых спиртов с 25—34 атомами углерода в цепи. Высшие спирты лежат в основе спермацета, ланолина, яблочного и карнаубского восков.

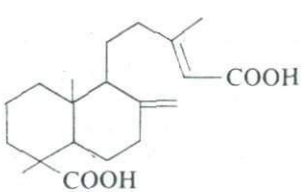
Слово *стерол* произошло от греческого stereos, что означает «твердый» плюс -ol от alcohol (спирт). Среди твердых спиртов наиболее известным является холестерин (рис. 4-4). В большом

количестве его находят в мозге и нервных тканях. К стеролам принадлежит провитамин *D* и половые феромоны. Желчь млекопитающих также состоит из кислот, содержащих структуры, близкие к стеролам.

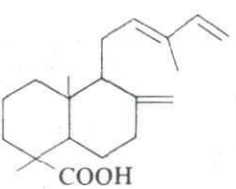
Нерастворимые липиды играют важную роль в физиологических процессах, участвуя в регуляции переноса водорастворимых соединений, прежде всего белков. Кроме того, жиры необходимы организму для поддержания в здоровом состоянии кожного покрова и в качестве пищевого запаса, наличие которого способствует выживанию в неблагоприятных условиях. С помощью жиров осуществляется изоляция организма от внешней среды и обеспечивается плавучесть морских животных.

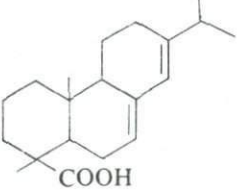
Как будет показано ниже, жиры являются гидролизуемыми соединениями. Их декарбоксилирование приводит к образованию углеводородов. Поэтому как жирные кислоты, так и жирные спирты могут рассматриваться в качестве потенциальных предшественников некоторых углеводородов нефти.

Смолы. Смолы, которые выделяются из надреза и поврежденных участков поверхности стволов деревьев, обладают высочайшей устойчивостью к химическому и биологическому воздействию со стороны любых выделяемых растениями веществ. Смолы, кроме того, содержатся в ядре древесины и на поверхности листьев. Большая часть этих смол состоит из ненасыщенных полициклических кислот, которые полимеризуются на воздухе, образуя твердый жесткий слой над поврежденным местом. Устойчивость смол к разложению сохраняется на протяжении очень длительного времени, поэтому они встречаются и в древних отложениях вместе с включенными в них остатками насекомых. Томас [601] составил подробную сводку о смолах, встречающихся у растений рода *Agathis* — хвойных, получивших распространение на островах южной части Тихого океана. Основными компонентами смол являются дитерпеновые кислоты и их производные. Структуры трех из них приведены ниже.



Агатовая кислота





Абиетиновая кислота

В составе смол обнаружены также небольшие количества монотерпенов — главным образом пинена — и некоторые фенольные соединения. Отвердевание смол на воздухе обуслов-

лено полимеризацией сопряженных диенов. Оно может быть также обусловлено окислением и образованием поперечносвязанных структур. Однако от 30 до 50 % вещества смол остается неполимеризованным, действуя главным образом как размягчитель (пластификатор). В его состав в небольшом количестве входят углеводороды, сложные метиловые эфиры и эфиры уксусной кислоты.

Смолы являются предшественниками резинита — одного из мацералов угля. В процессе дегидрогенизации смол высвобождаются трициклические углеводороды с нелинейной структурой, напоминающие соединения, которые встречаются в осадках и нефти. Высокие концентрации трициклических дитерпанов были обнаружены в экстрактах бурового шлама из скважины, пробуренной в бассейне Маккензи в северной части Канады [563]. Трициклические углеводороды, образовавшиеся, вероятно, из смолы хвойных деревьев, преобладали во фракции циклоалканов, выделенной из нефти меловых отложений Западно-Канадского бассейна [143].

Эфирные масла. Эфирные масла — выделяемые растениями соединения, которые обладают летучестью и образуют в дистилляте маслянистый слой. К ним относятся гаультериевое, гвоздичное, коричное, розовое, апельсиновое, камфарное, кедровое, ананасное и эвкалиптовое масла. У хвойных эфирные масла входят во все ткани, тогда как у роз они содержатся преимущественно в лепестках. Парфюмерная промышленность перерабатывает тысячи тонн цветов для получения эфирных масел. Чтобы выработать 1 фунт розового масла, необходимо 8 т лепестков роз. В составе эфирных масел идентифицируются весьма разнообразные химические структуры: углеводороды, кетоны, альдегиды, кислоты, сложные эфиры и органические основания (щелочи). В большинстве этих соединений на десять и большее число атомов углерода приходится лишь один атом кислорода, так что они весьма близки по составу к углеводородам.

Большинство наиболее пахучих эфирных масел содержит циклические структуры с шестью атомами углерода, которые и были впервые названы ароматическими, так как с ними ассоциировались приятные запахи. А. Кекуле́, впервые описавший ароматическую структуру, выделил ее прототип из ароматических соединений миндального масла.

Некоторые типичные эфирные масла представлены на рис. 4-5. Камфару — важнейший химический продукт, производимый в промышленных масштабах,— получают из камфарного дерева, уроженца острова Тайвань. Ментол — основной компонент масла, входящего в состав перца. Гераниол — пахучее соединение, обнаруживаемое в розах, герани, лаванде и других цветах.

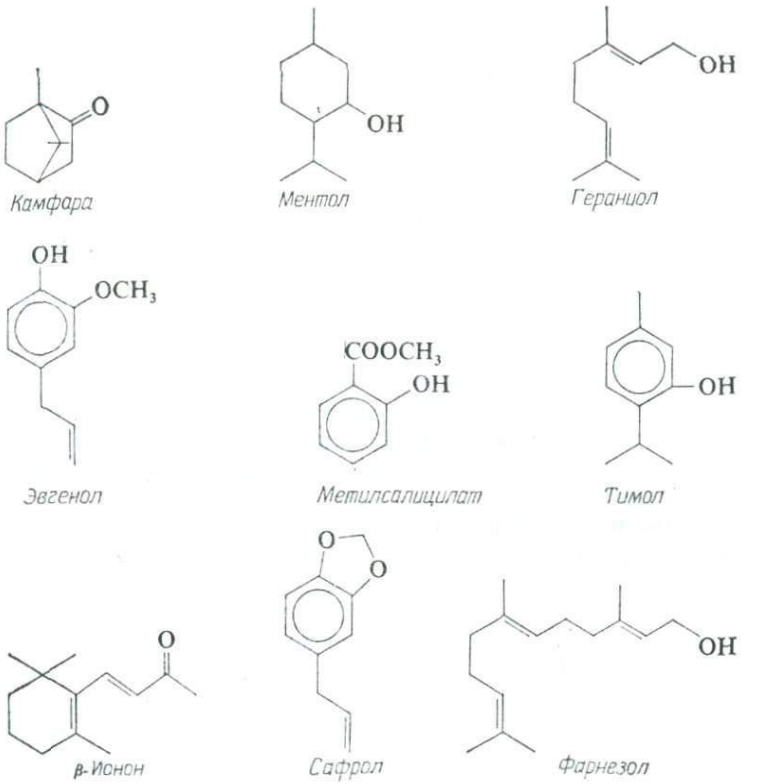


Рис. 4-5. Аромат растений вызван присутствием эфирных масел, которые представлены на этом рисунке.

Это окисленные формы терпенов (изопреноидов). При диагенезе они быстро восстанавливаются до углеводородов, обнаруженных в нефти. Например, из тимола образуется метилизопропилбензол.

Резким запахом отличается β-ионон, по конфигурации структуры напоминающий изопреноидный каротин. Эвгенол — основной компонент гвоздичного масла. При окислении он превращается в ванилин — основное ароматическое вещество ванили. Тимол встречается в большинстве эфирных масел, но главным образом в тимьяновом масле. Хорошо известен метиловый эфир салициловой кислоты — гаультериевое масло. Оно применяется и в медицинских целях, так как в структурном отношении близко к аспирину. В цветках апельсина и родственных ему растений содержится фарнезол. Сафрол — главный компонент сассафрасового масла. В состав эфирных масел входят также терпеновые углеводороды, которые более подробно будут описаны ниже.

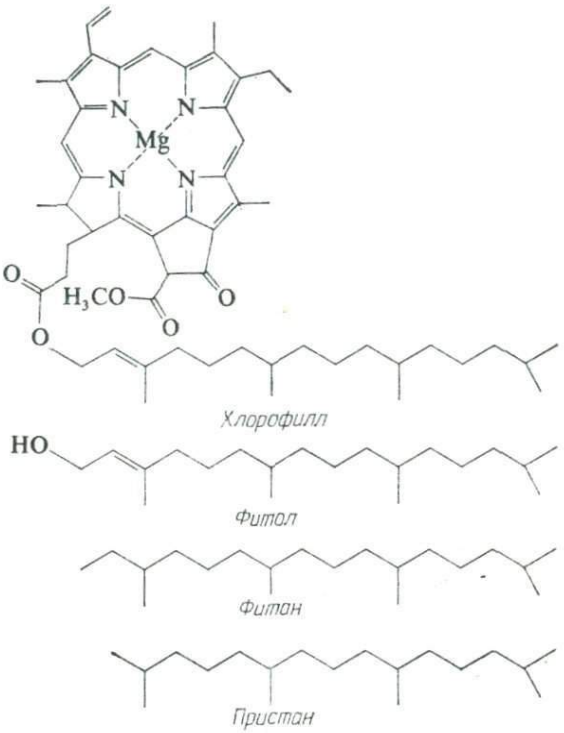


Рис. 4-6. Хлорофилл и три его производных — фитол, фитан и пристан.

Растительные и животные пигменты. Наиболее распространенным пигментом растений является хлорофилл — зеленое вещество, которое участвует, как об этом говорилось выше, в процессах фотосинтеза. Хлорофилл (рис. 4-6) состоит из четырех пиррольных колец, образующих порфириновую структуру. С кольцами связаны и различные углеродные звенья, в том числе длинная фитольная цепь. В центре структуры находится атом магния, хелатно связанный с азотом. Хлорофилл концентрируется в хлоропластах растений обычно вместе с одним или несколькими желтыми пигментами: каротинами и ксантофиллами. В почвах и в пищеварительном тракте животных хлорофилл гидролизуется с выделением фитола — длинноцепочечного спирта $C_{20}H_{39}OH$. Далее фитол может восстанавливаться до фитана или окисляться и декарбоксилироваться с образованием пристана (рис. 4-6). Оба этих соединения обнаружены в нефти и широко распространены в осадках. Они являются важными хемофоссилиями.

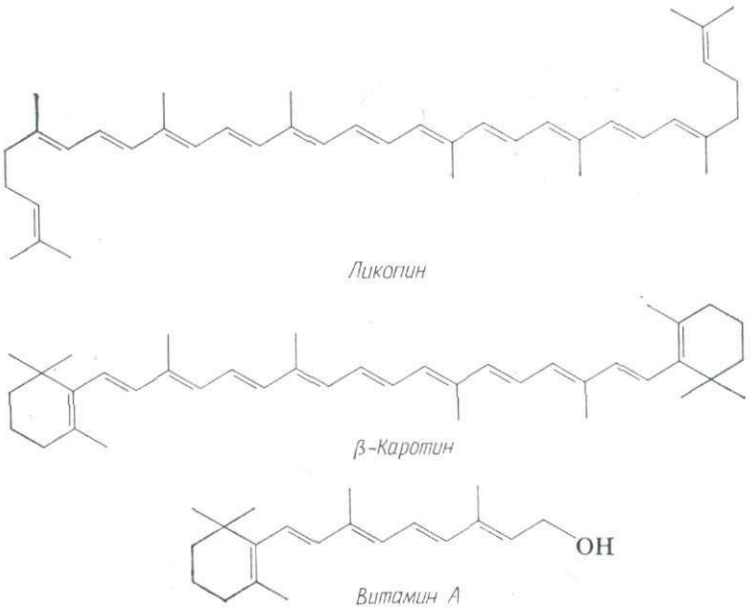


Рис. 4-7. Каротиноиды содержат 8 изопреновых единиц.
С ними связана привлекательная окраска осенних листьев. За счет расщепления молекулы β-каротина организм получает две молекулы витамина А.

Гемин — красное вещество, содержащееся в крови животных. Для него характерна та же исходная структура порфиринового кольца, что и для хлорофилла, однако магний здесь замещен железом, а вместо фитола и других замещающих звеньев в пирольные кольца входят другие углеродные группы.

Другую важную группу пигментов составляют каротиноиды, которые придают некоторым растениям своеобразную окраску, от светло-желтой до темно-красной. В состав этой группы входят углеводороды, спирты, кетоны и карбоксильные кислоты. Типичным представителем является β-каротин — углеводород с формулой $C_{40}H_{56}$ (рис. 4-7). Желтый цвет моркови и многих фруктов обусловлен присутствием β-каротина. Ликопин — красное вещество томатов имеет сходную структуру, в которой, однако, концевые циклические группы открыты (рис. 4-7). Ксантофиллы представляют собой желтые, насыщенные кислородом каротиноиды. Наиболее широко распространенным как в растительном, так и в животном мире (например, в яичном желтке) ксантофиллом является лютеин.

Каротиноиды содержатся во всех зеленых тканях растений. Они обнаружены, кроме того, в некоторых нефотосинтезирую-

щих бактериях и грибах. Из каротиноидов образуется спирт — витамин А.

Средний состав живого вещества. В табл. 4-1 приведен средний химический состав основных компонентов живых организмов в сравнении со средним составом нефти. Совершенно очевидно, что липиды могут трансформироваться в углеводороды после удаления того небольшого количества кислорода, который в них присутствует. Для того же, чтобы получить углеводороды из углеводов или лигнина, необходимо удаление значительного количества кислорода. Аналогичные преобразования белков требуют удаления как кислорода, так и азота. Отношение атомов углерода к атомам N, S и O у углеводов составляет приблизительно 1 : 1, у белков — 3 : 1 и у липидов — 10 : 1. В процессе диагенетической деградации, которая протекает при восстановительных условиях и затрагивает в равной мере все четыре группы соединений, из липидов должно образоваться больше углеводородов, чем из других веществ.

Таблица 4-1

Средний химический состав основных компонентов живой материи

	Элементный состав, вес. %				
	C	H	S	N	O
Углеводы	44	6	—	—	50
Лигнин	63	5	0,1	0,3	31,6
Белки	53	7	1	17	22
Липиды	76	12	—	—	12
Нефть	85	13	1	0,5	0,5

Содержание липидов и других основных групп соединений в живой материи (фауне и флоре) отражено в табл. 4-2. Растения состоят преимущественно из углеводов, причем в высших формах растений они представлены лигнином (в органах, несущих опорную функцию). У животных преобладают белки. Такие морские животные, как кораллы и губки, в составе органического матрикса карбонатного скелета также имеют в основном белки.

Содержание липидов во всех формах живой материи более чем достаточно, чтобы с ними можно было связывать генезис нефти. Как уже было сказано в гл. 2, для образования всей открытой к настоящему времени нефти потребовалось бы менее 1 % органического вещества, находящегося в осадочных поро-

Таблица 4-2

Состав живого вещества

	Содержание основных компонентов, вес. %			
Растения	Белки	Углеводы	Липиды	Лигнин
Еловая древесина	1	66	4	29
Листья дуба	6	52	5	37
Иглы обыкновенной сосны	8	47	28	17
Фитопланктон	23	66	11	0
Диатомовые	29	63	8	0
Споры	8	42	50	0
Животные				
Зоопланктон (смесь различных видов)	60	22	18	0
Копеподы	65	25	10	0
Устрицы	55	33	12	0
Высшие беспозвоночные	70	20	10	0

Примечание. Рассчитано на сухой вес обеззоленного вещества. Для индивидуальных представителей различных видов отмечаются существенные колебания содержаний различных компонентов. Так, например, согласно данным Блумера и др. [68], копеподы *Calanus* содержат от 27 до 57 % липидов. Изменения в концентрации липидов частично обусловлены потребностью организма в питательных веществах и общим его состоянием. В организме увеличивается количество липидов, в случае если ограничивается поступление пищи или если он развивается в составе плотной популяции. Так, хлорелла в благоприятных условиях содержит 20 % липидов, в неблагоприятных содержание последних возрастает до 60 %.

дах. Липиды более устойчивы к разложению в восстановительных условиях в сравнении с белками и углеводами. Углеводороды же представляют собой наиболее устойчивую фракцию липидов, и так как они, вероятно, принадлежат к важнейшим предшественникам той нефти, которая образуется на ранней (диагенетической) стадии, дальнейшее изложение будет посвящено детальному рассмотрению этих соединений.

Углеводороды биогенной природы: хемофоссилии. В процессе исследований по одному из первых проектов Американского нефтяного института (проект 43: происхождение нефти) Ф. Уитмор с сотрудниками выделил из прикрепляющейся водоросли полный ряд углеводородов, содержащих от 19 до 34 атомов

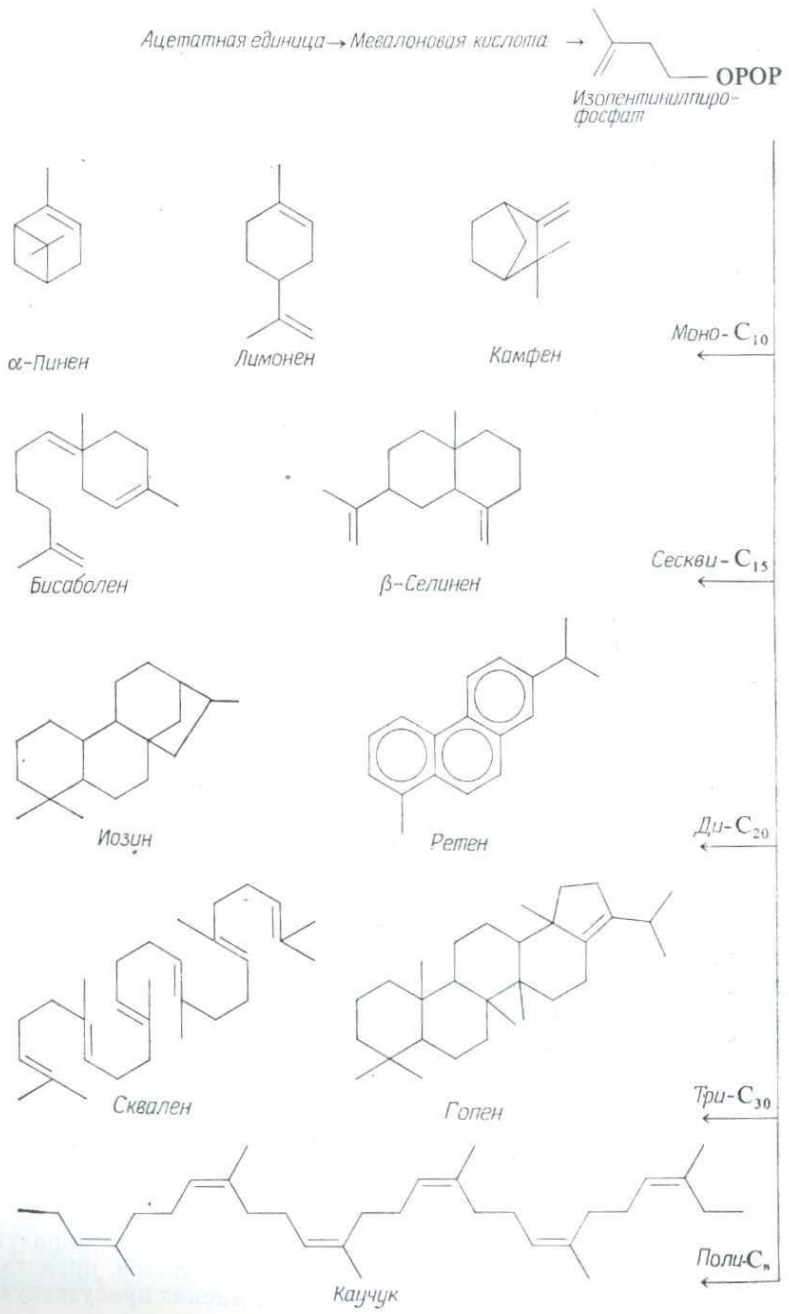
углерода. Уитмор предположил, что только морские организмы способны продуцировать до 60 млн. баррелей углеводородов в год, т. е. больше того количества, которое присутствует в осадках [661]. Теперь становится ясным, что многие из этих углеводородов утилизируются в пищевых цепях, окисляются или разрушаются другими способами. Только часть из них оказывается захороненной в осадках. С точки зрения генезиса нефти важно установить, какое количество углеводородов сохраняется в осадках. Типы структур, которые синтезируются живыми организмами, можно использовать для познания механизмов и путей генезиса нефти, в которых участвуют хемофоссилии на всех этапах от живых организмов к осадкам, а в конечном итоге и к скоплениям нефти.

Присутствие широкого спектра углеводородов было установлено главным образом в наземных растениях и животных [224]. В их число входят парафины, циклопарафины, олефины и некоторое количество ароматических углеводородов. В последние годы с помощью меченных ^{14}C предшественников был выяснен биосинтез некоторых из этих углеводородов. Эти исследования показали, что существует несколько важнейших путей синтеза указанных соединений. К наиболее важным группам углеводородов относятся изопреноиды, нечетные нормальные парафины, а также *изо-* и антеизопарафины.

Изопреноидные углеводороды. Одним из важнейших путей биосинтеза, который, вероятно, существовал еще на этапе зарождения жизни, является полимеризация изопреновых звеньев, которые состоят из пяти атомов углерода. Предшественник фитольной цепи в молекуле хлорофилла и многие другие липиды, которые были описаны выше: стеролы, эфирные масла, многие растительные и животные пигменты, а также витамины и гормоны — все они образуются путем биосинтеза из изопентенилпирофосфата (рис. 4-8). В процессе полимеризации углеводородных звеньев, происходящей вслед за удалением пирофосфатной группы, возникают более крупные молекулы, кратные цепочке из пяти атомов углерода.

Группу терпенов образуют C_{10} (монотерпен) и следующие за ним C_{15} (сескви-), C_{20} (ди-), C_{30} (три-) и C_{40} (тетратерпены, к которым относятся и каротиноиды). Присутствие изопреновых звеньев настолько обычно в биологических системах, что в применении к структурному анализу был сформулирован «изопреновый принцип». Согласно этому правилу, природный продукт, содержащий несколько C_5-звеньев, вероятнее всего, обладает структурой, которая составлена изопреновыми группами.

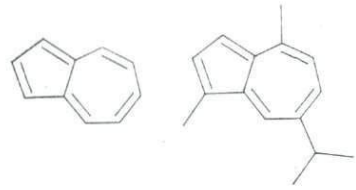
Некоторые из наиболее типичных углеводородов, образующихся путем полимеризации изопентениловых блоков, представлены на рис. 4-8. В смолах и растительных маслах присутствуют


Ацетатная единица → Мевалоновая кислота →
OPOP
Изопентинилпиро-фосфат
α-Пинен
Лимонен
Камфен
Моно-C_{10}
Бисаболен
β-Селинен
Сескви-C_{15}
Иозин
Ретен
Ди-C_{20}
Сквален
Гопен
Три-C_{30}
Каучук
Поли-C_n

монотерпены $C_{10}H_{16}$. Пинен извлечен из хвойных растений, лимонен — из лемонграссового масла, камфен из камфарного дерева. Скипидар в значительной мере представляет собой смесь монотерпенов и их производных.

Среди сесквитерпенов C_{15} можно выделить две группы в зависимости от того, какие производные нафталина образуются при их дегидрогенизации: углеводороды кодаленового типа (представленные *бис*-аболеном) или эвдаленового типа (селинен). Димеры кодалена присутствуют в семенах хлопка, а селинен — в сельдерейном масле. В генетическом отношении со сесквитерпенами, вероятно, связаны некоторые из триметилнафталинов нефти.

Азулены принадлежат к сесквитерпеновым углеводородам, которые обладают реакционноспособными сопряженными двойными связями в составе двух слившихся колец:



Азулен Гуайазулен

Среди встречающихся в природе азуленов, которые характерны для древесной растительности, наибольшие концентрации создает гуайазулен. Замещенные формы азуленов образуются из некоторых сесквитерпеновых спиртов в процессе фоссилизации органического вещества. С азуленами некогда была связана фантастическая гипотеза происхождения нефти. Полагали, что эти терпены вызывают появление голубой дымки над лесами и во время дождя углеводороды выпадают на землю, а затем уже в недрах аккумулируются в виде нефти. Терпены действительно скапливаются в воздухе над некоторыми растениями. Господствующим компонентом голубой дымки является α-пинен. Однако в условиях длительного контакта с воздухом терпены окисляются и подвергаются разложению бактериями. Они могут оказаться в составе нефти, если попадут в отложения, где преобладают восстановительные условия. Впрочем, последнее усло-

---

Рис. 4-8. Синтез терпенов в природе на основе изопентениловых блоков (пять атомов углерода в цепи).

На рис. 4-7 были показаны структуры тетратерпенов (C_{40}-терпенов): каротина и ликопина, являющихся важными хемофоссилиями. Многие из представленных на этом рисунке структур лишь в несколько измененной форме удается идентифицировать в битумоидах глин и в нефти.

вие необходимо и для сохранения других биогенных углеводородов.

Наиболее обычными производными изопрена как в живых организмах, так и в их остатках, подвергшихся фоссилизации, являются дитерпены C_{20}. Большая часть смол хвойных растений состоит из терпеновых кислот, типичным представителем которых является абиетиновая кислота (упоминавшаяся ранее).

Одной из лучших хемофоссилий, путь которых прослеживается от живого организма через осадки до нефти, считается дитерпеноидный фитол, являющийся предшественником таких углеводородов, как пристан и фитан. В работах Блумера и др. [62, 64, 67, 65] прослежен путь изопреноидных алканов по пищевой цепи в морских водоемах. В начале этой цепи находятся водоросли, в которых фитол содержится как компонент хлорофилла. В них не обнаруживается фитан, зато присутствуют следы пристана. Каланусы — представители копепод (зоопланктон), питающиеся водорослями,— содержат от 1 до 3 % пристана в составе запасного жира (концентрация жира изменяется от 27 до 57 %). Установлено, что в смеси различных видов зоопланктона из залива Мэн находятся четыре C_{20}-диолефина и три C_{19}-моноолефина, вероятно являющиеся производными фитола. Моноолефины были также обнаружены в составе жира печени различных морских рыб и млекопитающих, которые питаются зоопланктоном. Детальное исследование углеводородов из пищевого тракта и печени гигантской акулы показало присутствие пяти C_{19}-олефинов, четырех C_{20}-диолефинов и пристана, генетически связанных с фитолом. Фитан и пристан были выделены из фотосинтезирующих и нефотосинтезирующих бактерий [252]. Эти данные свидетельствуют о том, что анаэробные нефотосинтезирующие бактерии обладают ферментативной системой, которая может синтезировать пристан непосредственно даже в отсутствие фитоловой цепи хлорофилла.

Самым распространенным тритерпеном C_{30} является сквален $C_{30}H_{50}$. Когда Цудзимото впервые в 1906 г. выделил его из жира печени акулы, он получил первое подтверждение того, что изопреноиды встречаются и в животном царстве. До этого полагали, что изопреноиды характерны исключительно для продуктов растительного происхождения. Сквален отмечается в составе большинства морских организмов, хотя в больших количествах его накапливают только высшие животные. Так, в липидах копепод на сквален приходится 0,01 %, тогда как в жире печени гигантской акулы концентрация сквалена может достигать более 20 % [62].

Важное значение сквалена для метаболизма всех организмов было неоспоримо доказано рядом экспериментов, с помощью которых удалось установить, что это соединение яв-

ляется биологическим предшественником полициклических тритерпеноидов, прежде всего стеролов растений и животных [113]. В качестве примера стеролов, встречающихся в природе, можно привести: холестерин $C_{27}H_{45}OH$, который распространен в животных и растительных тканях; ситостеролы $C_{29}H_{49}OH$, характерные для высших растений (рис. 4-4); эргостерол $C_{28}H_{43}OH$, выделяемый из пшеницы, и фукостерол $C_{29}H_{47}OH$ — из водорослей. Среди свободных стеролов, находящихся в составе глубинной морской воды [212], холестерин, β-ситостерол и фукостерол представлены наиболее широко. Присутствие стероидов было обнаружено и в некоторых [146] видах водорослей. В осадках и нефти соединения подобного типа представлены стеранами и родственными им тетра- и пентациклическими тритерпанами. Оптическая активность нефти в значительной мере обусловлена присутствием тритерпановых структур, которые являются производными сквалена.

Среди тетратерпенов C_{40} преобладают каротины, о которых уже шла речь выше. Каротины являются активными в фотохимическом отношении веществами — предшественниками дитерпена витамина А. В большом количестве этот витамин концентрируется в жире печени рыб. В осадках удалось идентифицировать как сами каротины, так и каротан — восстановленный их аналог.

Природные политерпены представлены различными резинами: гуттаперчей и каучуком. В составе последнего находится около 1000 изопреновых звеньев. Примерами природных политерпенов, которые были найдены в бурых углях, являются латекс гевеи и шарики ископаемой смолы.

Присутствие в нефти углеводородов — таких производных терпеноидной структуры, как пристан, фитан, *п*-цимол, холестан, а также тритерпанов и каротинов,— представляет собой один из многих аргументов в пользу биогенной природы нефти.

Нечетные углеводороды с прямой цепью. Одним из наиболее загадочных аспектов биологического синтеза углеводородов является контроль за степенью их ненасыщенности (количеством двойных связей) и длиной цепи. Соединения с короткой цепью обладают свойствами жидкостей. Олефиновые (ненасыщенные) углеводороды — тоже жидкости, в то время как алканы с насыщенной длинной цепью представляют собой твердые вещества. Так, алкан $C_{21}H_{44}$ является твердым (точка плавления 41°С), тогда как олефин $C_{21}H_{42}$ — жидкость (точка плавления 3°С).

Липиды, необходимые морским организмам в качестве пищевого запаса, изоляционного материала и для регуляции плавучести в воде, концентрируются во внутренних органах и должны быть жидкими. Наземные растения нуждаются в наружных липидах — твердых восках для предотвращения потери воды

организмом, уменьшения вероятности механических повреждений и защиты наружных покровов от насекомых и грибковых заболеваний. Поэтому морские организмы синтезируют главным образом жидкие парафины и олефины примерно до C_{21}. В наземных растениях синтезируются углеводороды вплоть до C_{37}, входящие в состав восков. Помимо них воски содержат сложные эфиры, жирные кислоты и спирты. Воски, находящиеся в нефти, почти полностью унаследованы от наземных растений.

В липидах как наземных, так и морских растений от 1 до почти 80 % состава приходится на парафиновые углеводороды. Одной из наиболее богатых углеводородами водорослей является *Botryococcus braunii*, которая может содержать до 76 % углеводородов (сухого веса) [420]. Концентрация углеводородов у этой особи, должно быть, меняется в зависимости от потребности в питательных веществах, возникающей в процессе роста. Богхеды, к которым относятся шотландский торбанит и куронгит, почти нацело состоят из колоний и остатков *B. braunii*. В другом конце ряда находится воск листьев бразильской пальмы (карнауба), в котором установлен только 1 % углеводородов. В животных жирах содержится от 1 до 10 % углеводородов, а в липидах насекомых на углеводороды приходится до 75 %. Примерные пределы изменения содержания липидов и углеводородов в организмах приведены в табл. 4-3.

Таблица 4-3

Липиды и углеводороды, присутствующие в различных живых организмах

	Вес. % сухого вещества	
	Липиды	Углеводороды
Листва наземных растений	1—15	0,04—10
Травянистая растительность соляных маршей	1—2	0,01—0,07
Фитопланктон	4—28	0,01—0,5
Зоопланктон	3—57	0,10—1
Бактерии	6—35	0,01—3

Наиболее значительное открытие в отношении биосинтеза нормальных парафинов было сделано в 1934 г. Чибналлом и его сотрудниками. Он обнаружил, что растения синтезируют почти исключительно парафины с нечетным числом атомов углерода в цепи. Ему удалось идентифицировать в различных

растениях нечетные парафины ряда C_{25}—C_{37}. Вместе с парафинами были выделены спирты и кислоты, характеризовавшиеся исключительно четным числом атомов в цепи (от C_{24} до C_{36}). Правда, в небольших количествах присутствовали четные парафиновые соединения, а также нечетные кислоты [642]. В табл. 4-4 представлены данные Чибналла, Уолдрона и других о содержании парафинов в липидах наземных растений. Среди них доминируют C_{27}, C_{29} и C_{31}. До 90 % объема парафиновой фракции, выделенной из кожуры яблок, побегов брюссельской кочанной капусты и спаржи, приходится на алкан C_{29}. В восках трав и листьях древесных растений в равном количестве представлены алканы C_{29} и C_{31}. Цепи с нечетным числом атомов углерода преобладают в ряду от C_{21} до C_{37}. В листьях кактуса, которому для удержания влаги необходим твердый воск с особенно высоким молекулярным весом, основным углеводородом является C_{35}.

Канеда [327] установил, что углеводороды, находящиеся внутри листьев шпината, характеризуются преобладанием тех же C_{29} и C_{31}, которые играют основную роль и в составе внешних углеводородов. Однако в числе первых были идентифицированы и углеводороды ряда C_{16}—C_{26}, в котором отсутствует преобладание четных или нечетных гомологов. Но так как концентрация внешних углеводородов в 15 раз выше, чем находящихся внутри, последние не играют большой роли в качестве фактора, снижающего уровень преобладания нечетных гомологов.

В маслах, извлеченных из стволов сосен, были определены низкомолекулярные нечетные алканы C_7, C_9 и C_{11}, которые, однако, мало характерны для других растений.

Морские растения синтезируют нечетные углеводородные цепочки меньшей длины по сравнению с наземными. Как можно видеть из табл. 4-5, это C_{15}, C_{17}, C_{19} и C_{21}. Кроме того, морские растения отличаются более высоким содержанием нечетных олефинов с прямой цепью и одной — шестью двойными связями в ряду C_{15}—C_{21}. Цифры в скобках табл. 4-5 отвечают олефинам, которые в основном представлены углеводородами C_{19} и C_{21}. Согласно Блумеру и др. [66], некоторые виды планктонных водорослей содержат всего один углеводород — олефин $C_{21}H_{32}$ с шестью двойными связями, получивший название *3, 6, 9, 12, 15, 18-генэйкозагексаен*.

С начала каменноугольного периода и поныне водоросль *Botryococcus*, обитающая как в пресноводной, так и солоноватоводной обстановке, синтезировала огромные количества липидов. Исследование *н*-парафинов, находящихся в составе *Botryococcus braunii*, показало следующее количественное соотношение цепочек различной длины: 56 % C_{29}, 28 % C_{31}, 11 % C_{27}, 2 %

Таблица 4-4

Количественные соотношения между различными углеводородами с прямой цепью, выделенными из наземных растений

Исходный материал	Число атомов углерода в цепи																
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Кожура яблок							12	2	86								
Кожура винограда	1	1	6	4	17	4	20	3	22	2	15	1	2				
Лепестки роз	3		3		3	1	18	2	21	1	33	1	11				
Лист пальмового дерева (карнаубы)	1	1	5	2	6	1	15	3	25	1	29		6				
Лист Sempervivoideae			1	2	4	5	12	7	22	6	31	1	4				
Воск сахарного тростника			1	1	7	5	56	3	13	2	4		2				
Воск стелющихся бобов						1	3	2	20	3	60	2	9				
Лист стелющихся бобов							2	2	42	2	45	2	5				
Побеги брюссельской капусты									88	2	10						
Лист турецкого табака					2	1	12	2	11	7	34	10	19				
Лист кактуса											2	1	15	6	65		11
Масло подсолнечника	1	2	3	3	3	3	12	3	37	3	25	1					
Ячмень				2	7	3	16	3	28	3	27	3	5	3			
Клевер			6				7	1	23	7	38	3	8				
Ежа сборная							1	1	35	4	49		10				
Плевел							7	1	40	5	39		8				
Овес				2	18	2	22	2	23	2	22	1	5	1			

Примечание. Цифры представляют собой содержания индивидуальных углеводородов в процентах общего количества углеводородов с прямой цепью. Не показаны величины менее 1 %. Воски составляют до 4 % в зеленых листьях и до 15 % в увядших листьях, из них на углеводороды приходится от 1 до 80 %. Данные заимствованы у Уолдрона и др. [642], Ванденбурга и Уайлдера [629] и из обзора, составленного Кларком [103].

C_{33} и 2 % C_{17}. Остатки *Botryococcus* — основные органические составляющие многочисленных богхедов.

Травянистая растительность, произрастающая в морских и солоноватых прибрежных водах, характеризуется средним уровнем преобладания нечетных углеводородов, промежуточным между морскими водорослями и наземными растениями. Доминируют, по-видимому, углеводороды C_{21}, C_{23} и C_{25}. *Ruppia*, которая одинаково хорошо развивается в пресной и морской воде, концентрирует в своем организме особенно много C_{27}.

Хотя именно растения поставляют в осадки бóльшую часть органического материала, интересно проанализировать для сравнения распределение углеводородов в составе бактерий и организмов, находящихся на более высоких ступенях развития (табл. 4-6). В целом для углеводородов бактериальных липидов не характерно преобладание молекул с нечетным числом атомов углерода в цепи, хотя в некоторых видах преобладает парафин C_{17}. Свыше половины углеводородов, содержащихся в бактерии *Vibro marinus*, которая распространена в морских обстановках, приходится на олефин C_{17}.

В составе фракций углеводородов, выделенных из морских и наземных растений, о которых шла речь выше, обнаружены только следы изопреноидных углеводородов. Напротив, в некоторых бактериях содержится больше пристана, сквалена и близких к ним изопреноидных углеводородов, чем углеводородов с прямой цепью. Такая же картина наблюдается и в липидах, выделенных из зоопланктона. Содержание пристана и сквалена в них более чем в 50 раз превышает концентрации углеводородов с прямой цепью.

В результате деятельности бактерий состав органического вещества претерпевает частичную трансформацию, однако это не приводит к серьезному сдвигу в уровне преобладания нечетных молекул над четными среди углеводородов, синтезированных биохимическим путем. Как будет показано ниже, этот феномен не только может служить в качестве важного биологического маркера, но также является важным показателем в характеристике нефтематеринских пород. Сравнение современного лесного хвоща (*Equisetum brongniarti*) с древней его формой, захороненной в триасовых отложениях (возраст $2 \cdot 10^8$ лет), продемонстрировало устойчивость во времени фактора преобладания нечетных молекул [351]. Как в современных, так и в ископаемых хвощах доминировали углеводороды C_{23}, C_{25}, C_{27} и C_{29}. Более того, почти идентичными являются соотношения этих углеводородов в живущих ныне и ископаемых растениях.

Как полагают, биосинтез этих нечетных соединений осуществляется за счет цепей четных жирных кислот. Ацетатный

Распределение углеводородов с неразветвленной углеродной цепью в различных морских растениях

Вид	Число атомов углерода в цепи																			
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Rhizosolenia setigera				10				86 (4)												
Eutrepiella sp.		4		19				(77)												
Ascophyllum nodosum		98																		
Corallina officinalis		14		76												1		1		
Spongomorpha arcta						(17)		(82)												
Sargassum	2	55	2	7	2	2	1	1	1	1	1	2	2	3	5	6	4	3		
Ectocarpus fasciculatus		7		1				(91)												
Pilayella littoralis								(98)												
Scytosiphon lomentaria		38		11 (20)		1 (23)					1									
Chorda tomentosa		31				(5)		(64)												
Laminaria digitata		64		2		(17)		(14)												
Ascophyllum nodosum		56 (4)		1 (29)		(2)		(6)												
Fucus vesiculosis		65		(2)				(16)												
Porphyra leucosticta		(15)		17		(68)														
Tribonema aequale	14	32 (54)																		
Rhodymenia palmata		1		99																
Polysiphonia urceolata				96		(3)														
Coelastrum microsporum				100																
Scenedesmus quadricauda				26		7								(43)						
Tetrahedron sp.		1		30				40			3	20		(6)						
Anacystis nidulans		23	8	44 (20)	2															
Anacystis montana				12				(9)		(8)		(15)	(4)	(38)						
Растения, обитающие в солоноватоводных и морских прибрежных обстановках (травы)																				
Ruppia										8	1	22	2	51	2	13		1		
Diplanthera				16	4	12	2	3	1	16	1	20	1	13	1	8	1			
Syringodium				6	1	4		20	2	44	1	7		3	1	5	1	5		
Halophila						14	4	23	1	20	2	36								
Thalassia				9	1	11	2	34	4	26	3	6	1	3						

Примечание. Приведенные значения представляют собой проценты общего содержания углеводородов с неразветвленной цепью. Значения меньше 1 % не показаны. Содержания насыщенных парафинов даны цифрами вне скобок, олефинов — цифрами в скобках. Концентрации углеводородов в сухом веществе водорослей колеблются от 10 до 500 млн$^{-1}$ при среднем содержании около 200 млн$^{-1}$. *Tribonema aequale* — единственная пресноводная водоросль из упомянутых в таблице. *Ruppia* способна развиваться как в пресной, так и в соленой воде. Использованы работы Блумера и др. [65], Кларка и Блумера [104], Янгблуда и др. [676], Желпи и др. [222], Аттуэя и др. [26].

Распределение углеводородов в бактериях и высших организмах

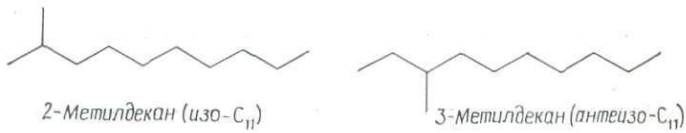
Вид	Неразветвленные углеводороды (число атомов углерода в цепи)										
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Нефотосинтезирующие бактерии											
E. coli		2	6	28	12	10	6	6	8	7	6
P. shermanii	2	3	13	4	4	4	4	4	3	2	1
Clostridium acidurici	1	14	50	5	5	3	2	2	1	1	1
Desulfovibrio essex 6			2	3	16	34	26	9	3	1	1
Desulfovibrio Hildenborough			2	3	10	17	11	5	3	5	8
Фотосинтезирующие бактерии											
Vibrio marinus	4 (3)	2	24 (56)	2							
Rhodopseudomonas spheroides	1	3	43	19	19						
Chlorofrium sulfurbacteria	2	1	50	1	1	1	2	3	4	7	11
Rhodospirillum rubrum			4		1						
Rhodomicrobium nanniclii								1	1	1	1
Высшие организмы и продукты их жизнедеятельности											
Липиды зоопланктона	11		7		(112)	(79)					
Пчелиный воск									4	1	8
Коровий навоз										1	2

Вид	Неразветвленные углеводороды (число атомов углерода в цепи)										Изопреноидные углеводороды		
	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	Пристан	Фитан	Сквален и др.
Нефотосинтезирующие бактерии													
E. coli	3	3		1									
P. shermanii											47	1	
Clostridium acidurici											2	1	
Desulfovibrio essex 6													
Desulfovibrio Hildenborough	13	11	5		1						1		
Фотосинтезирующие бактерии													
Vibrio marinus													
Rhodopseudomonas spheroides											10	1	
Chlorofrium sulfurbacteria	13	2											
Rhodospirillum rubrum													(95)
Rhodomicrobium nanniclii	1												(93)
Высшие организмы и продукты их жизнедеятельности													
Липиды зоопланктона											10^4		(140)
Пчелиный воск	1	30	1	17	1	19	2	16					
Коровий навоз	2	8	4	18	5	27	5	22	2	4			

Примечание. Содержания приведены в процентах общей концентрации углеводородов. Исключение представляет зоопланктон, в котором содержания показаны в частях на миллион. Содержания олефинов приведены в скобках. Концентрации углеводородов в бактериях меняются в пределах от 100 до 400 млн$^{-1}$ на сухой вес клеток. Использованы данные Хана и Калвина [252], Оро и др. [452], Блумера [62] и обзора, составленного Кларком [103].

строительный блок (рис. 4-8) — ацетилкоэнзим А, от которого лежит прямой путь к изопентенилпирофосфату и разнообразным терпенам,— является одновременно исходным материалом для биосинтеза жирных кислот. С помощью особого фермента, жирнокислотной синтетазы, две ацетильные группы ($CH_3C \equiv 0$) сближаются друг с другом линейно, образуя цепи жирных кислот с четным числом атомов углерода. Последующее декарбоксилирование (потеря CO_2) приводит к образованию молекул углеводородов с нечетным числом атомов углерода, получивших широкое распространение в природе. Длина цепи контролируется типом жирнокислотной синтетазы, присутствующей в данном организме. Ферменты морских организмов образуют более короткие цепи, чем ферменты наземных организмов.

Изо- и антеизопарафины. Другой особенностью синтезированных биохимическим путем углеводородов является преобладание 2- и 3-метилзамещенных цепочек, которые получили название *изо-* и *антеизоалканов.*



К настоящему времени еще не проведены достаточно детальные исследования парафинов растительного происхождения, которые позволили бы выявить те многие тысячи структурных изомеров, существование которых теоретически возможно. Например, несомненно установлены только три биологически синтезируемых алкана, отвечающие формуле $C_{31}H_{64}$. Это нормальный алкан, 2-метилалкан и 3-метилалкан, содержания которых убывают в той последовательности, в которой они перечислены. Теоретически возможно существование более миллиона различных алканов $C_{31}H_{64}$. Биосинтетические изопарафины представлены преимущественно 2- и 3-метилалканами, типичными для углеводородного спектра живых организмов, более простого в сравнении с обширным набором углеводородов в древних осадках.

В наземных растениях количество *изо-* и антеизопарафинов обычно уступает количеству нормальных парафинов, а во многих морских организмах они вообще отсутствуют. В табл. 4-7 показано относительное распределение *н-*, *изо-* и антеизопарафинов в листьях табака. Как в турецком, так и в брайтском сорте табака отчетливо выражено преобладание нечетных форм нормальных парафинов. Среди соответствующих парафинов

Таблица 4-7

Состав и содержание парафиновых углеводородов в листьях табака по Молду и др. [428]

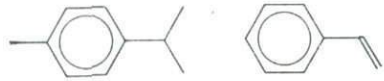
Сорт табака	Тип углеводородов	Число атомов углерода в молекуле										Общее содержание
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
Турецкий	*н*	1	1	9	2	8	6	23	7	13		70
	и					2		7		5		14
	а						5		9		2	16
												100
Брайтский	*н*	2	1	6	2	6	3	25	4	7		56
	и					3		14		6		23
	а						7		11		3	21
												100

Примечание. Значения относительных содержаний округлены до целых чисел. *н* — нормальные парафины, *и* — изопарафины, *а* — антеизопарафины. В высушенных листьях табака содержится 2000—2800 млн$^{-1}$ углеводородов. Углеводороды, имеющие менее 25 атомов углерода в цепи, составляют не более 0,5 % общего содержания. В небольшом количестве присутствуют олефины (неофитадиен).

с разветвленной цепью к изоформам принадлежат только молекулы с нечетным числом атомов углерода, а антеизопроизводные представлены только молекулами с четным числом атомов углерода. 2- и 3-метилпарафины встречаются почти в одинаковых количествах. Сумма тех и других составляет от 30 до 44 % общего содержания парафинов (если речь идет о табачных листьях). *Изо-* и антеизопарафины были обнаружены также в лепестках роз, в шерсти и в воске сахарного тростника. Они, вероятно, присутствуют в составе восков большинства наземных растений.

Несколько парафинов с разветвленной структурой средней сложности оказалось в числе основных углеводородов, обнаруженных у морских растений. К ним относятся 7-метил- и 8-метилгептадекан у *Nostoc muscorum* (14 %) и *Lyngbya lagerhaimii* (9 % общего содержания алканов) [537]. Эти же самые углеводороды были встречены другими исследователями в других растениях. Остальные углеводороды, присутствующие у названных выше растений, были представлены парафинами с прямой цепью: у *Nostoc* — 83 % C_{17}, 1 % C_{16}, 1 % C_{15}, у *Lyngbya* — 85 % C_{17}, 3 % C_{16}, 1 % C_{15}.

Ароматические углеводороды. Большая часть ароматических колец в природе связана с лигниновыми структурами, но отчасти также с эфирными маслами и пигментами. В большинстве своем они содержат атомы кислорода, хотя некоторые из них, например *п*-цимол и стирол, являются углеводородами.



п-Цимол Стирол

п-Цимол содержится в тимьяновом, эвкалиптовом и тминном маслах, стирол же обнаружен в составе бальзама стиракса. Свободные ароматические углеводороды встречаются редко, возможно, потому, что большинство ароматических веществ токсично для живых организмов. Ни одно из наиболее распространенных ароматических соединений нефти — бензол, толуол, ксилолы и нафталин — не установлено в свободном состоянии в живых тканях, хотя они могут образовываться при трансформации встречающихся в природе веществ и были выделены из осадков.

У многих представителей растительного и животного мира в виде следов идентифицированы полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Желтые и увядшие части растений способны содержать их в количестве до 100 мкг/кг, или 0,1 млн$^{-1}$. Опубликованы данные, свидетельствующие о том, что водоросль *Chlorella vulgaris*, которую выращивали в среде, содержащей меченную ^{14}C уксусную кислоту, синтезировала канцерогенные соединения, 3,4-бензпирен и другие ПАУ [258]. По количеству усвоенного ^{14}C было установлено, что синтезировалось до 10 мкг ПАУ на 1 кг сухого веса растения. Рядом исследователей был отмечен синтез растениями и различными бактериями полициклических ароматических углеводородов, присутствовавших, впрочем, в следовых количествах. Есть, однако, указания, что в некоторых случаях имело место накопление ПАУ в процессе жизнедеятельности, а отнюдь не их синтез. Такие ПАУ, как 3,4-бензпирен, являются обычными компонентами образцов почв, отобранных в районах с неразвитой промышленностью [61]. Причиной их распространения считают лесные пожары.

ДИАГЕНЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

После гибели живых существ слагающее их органическое вещество подвергается разнообразным воздействиям: микробному, которое приводит, например, к образованию анаэробами метана,

и чисто физическому или химическому, например дегидратации и окислению. Под совокупным действием агентов выветривания и микробов большая часть органического вещества превращается либо в газы, которые рассеиваются в атмосфере, либо в растворимые соединения, которые выносятся грунтовыми водами. В обстановке высокой гидродинамической активности и насыщения кислородом водной среды некоторая часть материала потребляется бентосными организмами-фильтраторами и животными, зарывающимися в осадки. Существуют, однако, обстановки, в которых сохраняется необычно большое количество органического вещества в осадках. Это озера с застойным режимом и частично изолированные водоемы, где, как в Черном море, в придонных водах господствуют сильно восстановительные условия. В таких обстановках содержание органического вещества в осадках часто превышает 15 %. На другом конце ряда находятся красные глины абиссальных равнин океана, накопление которых происходит с низкой скоростью в аэробной среде и при слабом поступлении органического вещества. В результате содержание последнего в осадке не достигает и 0,1 %.

Впрочем, большинство обстановок, с которыми связано накопление потенциально нефтематеринских отложений, не принадлежит к разряду крайних случаев. Нефть генерируется за счет органического вещества, отложенного в субаквальной среде осадочных бассейнов в аэробных условиях. Анаэробная среда, которая господствует у поверхности лишь на локальных участках, устанавливается почти повсеместно под слоем отложений мощностью всего несколько сантиметров. Преимущественно сохраняются более устойчивые формы органического вещества, прежде всего материал гумусовой природы, смолы, воски и липиды. Содержание органического углерода в осадках, которые слагают потенциально нефтематеринские горизонты, в общем колеблется от 0,5 до 5 % при среднем содержании около 1,5 %.

Детальное изучение органических структур в осадках и нефти, проведенное в последние годы, сделало возможным познание некоторых механизмов образования нефти и тех условий, в которых оно происходит. Вкратце весь процесс можно суммировать следующим образом: *простой углеводородный спектр, характерный для живых организмов, трансформируется в сложный спектр нефти в результате образования при диагенезе широкой гаммы углеводородов — производных первичных биологических структур, а также поступления огромного количества углеводородов, возникших в процессе термического преобразования глубоко захороненного органического вещества. Наибольшее количество нефтяных углеводородов образуется за счет последнего в недрах, прогретых до температур примерно от 60 до 150°С.*

Например, единственным порфирином, синтезируемым в значительном количестве живыми организмами, является хлорофилл. По мере того как хлорофилл погружается вместе с вмещающими осадками на все большие глубины, он теряет фитольную цепь. Зеленые хлорины превращаются в красные порфирины, которые представлены весьма широкой гаммой производных. В древних осадках содержатся тысячи порфиринов, производных молекул хлорофилла. Из простой фитольной цепочки, находящейся в молекуле хлорофилла, образуются пристан, фитан и различные производные близкого строения, которые идентифицированы в составе осадков и нефти. Относительно простой набор углеводородов, характерный для водорослей (три или четыре углеводорода), постепенно усложняется после захоронения в процессе диагенеза. Наконец, с повышением температуры на больших глубинах в условиях термолиза и термокатализа начинается деструкция органического матрикса (керогена) и образуются сотни углеводородов, которые разбавляют исходную смесь биогенных углеводородов. *Наиболее важным фактором генезиса нефти следует считать термическую историю нефтематеринских пород.*

Диагенез (рис. 4-9) представляет собой процесс биологического, физического и химического преобразования органических остатков, завершающийся до того, как начнет проявляться отчетливо выраженное температурное воздействие. Диагенез соответствует интервалу глубин, где температура слишком низка, чтобы вызывать существенную деструкцию молекул биополимеров. Органическое вещество осадков первоначально представлено биополимерами, унаследованными от живых существ: углеводами, белками, липидами, лигнином и такими соединениями, как хитин, воски, смолы, гликозиды, пигменты, жиры и эфирные масла. Существенную часть этого материала поедают зарывающиеся в ил организмы. Часть соединений образует комплексы с минеральными компонентами, в то время как определенные вещества подвергаются воздействию микробов. Последние с помощью ферментов разлагают биополимеры на слагающие их мономеры. Некоторые биомономеры не вступают в дальнейшие реакции. Другие конденсируются с образованием сложных высокомолекулярных геополимеров, являющихся предшественниками керогена. При диагенезе эта сложная смесь мономеров, гео- и биополимеров испытывает низкотемпературные трансформации, протекающие с потерей O, N и S, в результате чего образуются более углеродистые соединения. Принятый в этой книге диапазон реакций диагенеза отвечает слою от поверхности до глубин с температурами примерно 50 °C.

Процесс изменения органического вещества под воздействием возрастающей температуры называется *катагенезом.*

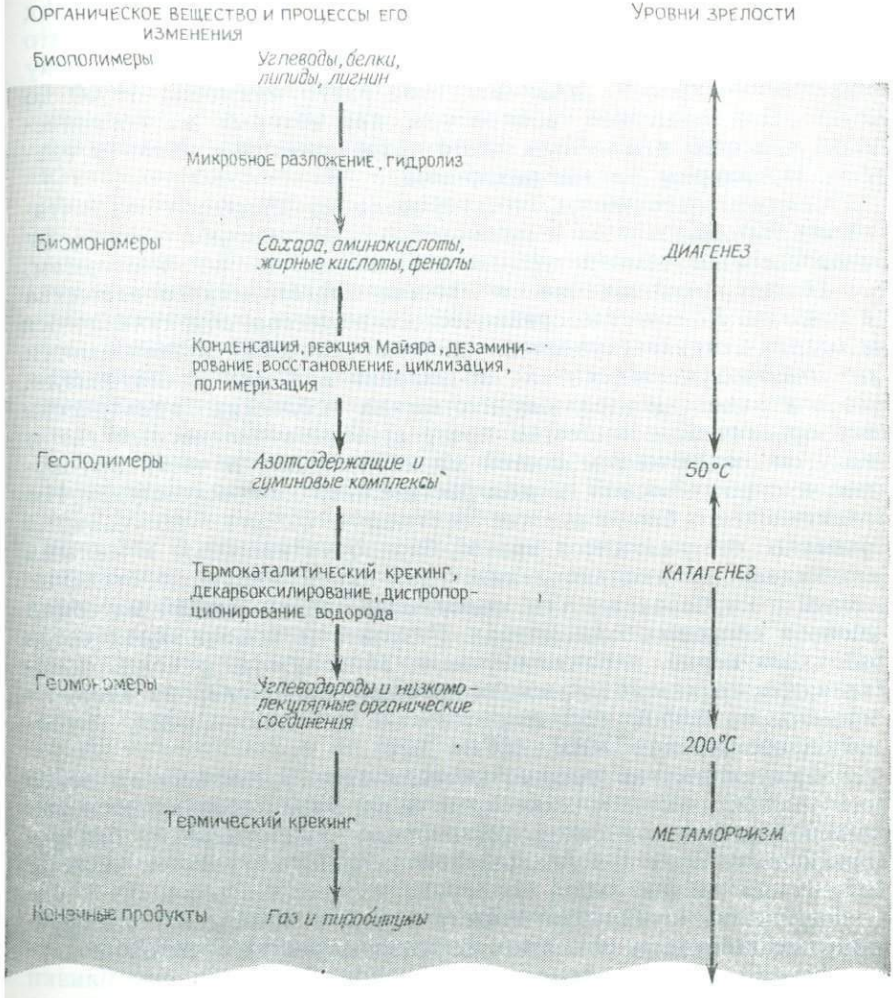


Рис. 4-9. Изменение органического вещества в природе. Большая часть нефти и газа образуется при катагенезе.

Повышение температуры при погружении составляет примерно 2—5 °С на 100 м. Линейное повышение температуры вызывает увеличение в логарифмической прогрессии скорости многих реакций, приводящих в конечном итоге к образованию нефти. Повышение температуры способствует также повышению растворимости определенной части органических соединений, со-

держащихся в седиментитах. Кроме того, облегчается переход твердых веществ в жидкое состояние, а жидкостей в газы, что увеличивает их способность к миграции. В этой книге за зону катагенеза принят диапазон температур примерно от 50 до 200°С. Более высокие температуры, при которых все органическое вещество в конечном итоге превращается в метан и графит, характерны для *метаморфизма*.

Следует подчеркнуть, что переходы от диагенеза к катагенезу и от катагенеза к метаморфизму постепенны и отвечают определенным температурным диапазонам, а не изотермам.

Генезис, содержание и состав органического вещества в осадках. *Количество* органического вещества, сохраняющегося в осадках, меняется в очень широких пределах в зависимости от биопродуктивности и обстановки накопления материала. Во внутриконтинентальных пустынных областях практически все органическое вещество превращается в углекислый газ и воду, за исключением костей млекопитающих и части высокомолекулярных восков и смол растительного происхождения. Им эквивалентны биологические пустыни в океане — абиссальные равнины, отличающиеся низкой биопродуктивностью и малыми скоростями осадконакопления, где аккумулируются красные глины и карбонатные илы, содержащие органический материал лишь в следовых количествах. Результаты исследования сотен образцов керна, характеризующих абиссальные районы, показали, что средние содержания органического углерода здесь не превышают 0,05 % (предварительный отчет по проекту глубоководного бурения DSDP, 1971—1978).

Следующими по уровню фоссилизации органического вещества являются прибрежные зоны моря, характеризующиеся высокой гидродинамической активностью. Значительная биопродуктивность этих зон реализуется на фоне активности течений и высоких концентраций кислорода в воде, что приводит к интенсификации процессов биологической и химической деструкции органического вещества. В крупнозернистых песках содержания $C_{орг}$ редко превышают 0,5 %, обычно же они близки к 0,2 %. Уровень сохранности органического вещества зачастую возрастает при переходе от осадков, развитых в зонах высокой гидродинамической активности, к осадкам, которые менее подвержены воздействию волн и течений (от песков к илам). Во внутриконтинентальных морях, к каковым относится Каспийское море, и других изолированных водоемах, например в озере Маракайбо, наиболее высокие концентрации органического вещества наблюдаются в тонкозернистых осадках, а наименьшие — в крупнозернистых разностях отложений.

Возрастание содержания органического вещества по мере уменьшения размерности частиц осадка впервые было отмечено

Траском и др. [619] в районе заповедника Чаннел-Айлендс в Калифорнии. Было обнаружено, что глины со средним размером частиц менее 5 мкм по содержанию органического вещества в 2 раза превосходили алевритовые илы, сложенные частицами размером от 5 до 50 мкм, и в 4 раза — тонкозернистые пески медианным размером частиц от 50 до 250 мкм. Горская [236], изучавшая современные кластические осадки, установила в них следующие содержания органического вещества (в вес. %): в песках — 0,77, в алевритовых илах — 1,2, в глинистых илах — 1,8. Позднее Эмери [185] показал, что шельфовые и пляжевые осадки южной Калифорнии, сложенные частицами, медианный размер которых превышает 100 мкм, содержат менее 0,2 % $C_{орг}$, тогда как тонкие осадки с диаметром частиц от 3 до 9 мкм, накапливавшиеся в удаленных от берега частях бассейна, характеризуются содержаниями органического углерода в пределах 5—9 %. Бордовский [73] описывает несколько примеров возрастания концентрации органического углерода по мере уменьшения размерности частиц осадка. Так, в Беринговом море наблюдалось постепенное увеличение содержания органического углерода в алевритовых илах по мере уменьшения диаметра слагающих их частиц. В своей работе Бордовский приводит данные Страхова и других исследователей, показавших, что накопление органического вещества в осадках во многом определяется геоморфологическими особенностями осадочного бассейна: его размерами, распределением глубин и рельефом дна.

В прибрежных зонах, отличающихся низкой гидродинамической активностью, и во внутриконтинентальных осадочных бассейнах, где накапливаются тонкозернистые глинистые карбонатные илы, содержание органического материала обычно меняется от 0,5 до 5 %, т. е. в тех пределах, которые характерны для большинства нефтематеринских отложений. Таким образом, мелководные внутриконтинентальные моря, узкие морские проливы, располагающиеся между континентами, а также участки со спокойным режимом осадконакопления представляют собой типичные обстановки формирования нефтематеринских толщ.

В районах, где воды лишены кислорода, а микробная активность подавлена, большое количество органического вещества сохраняется. В осадках изолированных водоемов с застойным водным режимом отмечались концентрации органического углерода, превышающие 10 %. К таким водоемам принадлежат фьорды Норвегии и Черное море, придонные воды которых заражены сероводородом, что исключает жизнедеятельность любых микроорганизмов, кроме анаэробов, к каковым относятся сульфатредуцирующие бактерии. Отсутствие кислорода существенно снижает масштаб разложения вещества, сводя его лишь к восстановительным реакциям. Отравляющее же действие

сероводорода убивает любую биоту, мигрирующую в эту зону. В застойных озерах, к которым относится озеро Киву в Африке, в донных осадках также накапливаются значительные количества органического вещества.

Наиболее высокий уровень аккумуляции органического материала характерен для прибрежных болот в зонах с богатой растительностью. Концентрация огромного количества растительных остатков на прибрежных пресно- и солоноватоводных болотистых равнинах с застойным режимом приводит к падению pH до 4—3,5. Микробная активность в этих условиях настолько низка, что скорость отложения органического материала превышает скорость микробного разложения. В результате образуются горизонты торфяников, которые сложены почти чистым органическим веществом. При достаточно длительном сохранении равновесия между скоростью осадконакопления, дренажем и прогибанием, болотные торфяники могут достичь значительной мощности. По оценке Мюллера [435], в тропической зоне Калимантана за 4000 лет сформировалась 12-метровая толща торфа (что эквивалентно метровому пласту каменного угля). В том случае, если болота образуют непрерывную полосу вдоль побережья в эпоху регрессии моря, торфяники покрывают огромные площади.

В обстановках болот или застойных участков озер, когда аккумулируются споры и смолы растительного происхождения, а также остатки водорослей и планктон, образуются специфические формы органического вещества. В этом случае накапливается обводненный органогенный ил, получивший название *сапропеля*. Термин *гиттья* употребляют для обозначения любого обогащенного органическим веществом осадка, накапливающегося в условиях свободного водообмена. Под сапропелями же понимают образования, возникшие в условиях низкого содержания в воде кислорода или полного его отсутствия. Основными компонентами сапропеля являются разносимые ветром или водой споры и остатки водорослей, развивающихся в поверхностном слое воды. При захоронении на большие глубины сапропель трансформируется в кеннели и богхеды.

Как видно из табл. 4-8, районы открытого океана в общем характеризуются меньшим содержанием органического вещества, чем внутренние, эпиконтинентальные моря и прибрежные зоны океана. В таблице представлены средние содержания органического углерода по данным изучения нескольких сотен образцов глубоководных осадков. Для районов Черного моря и желоба Кариако приведены пределы колебаний содержания органического вещества. В прибрежных областях и зонах апвеллинга сосредоточено свыше 90 % биомассы океана, однако, когда мы говорим о содержании органического углерода в океани-

Таблица 4-8

Концентрация органического углерода в океанических осадках

Район	$C_{орг}$, вес.%
Северная Атлантика	0,1
Южная Атлантика	0,1
Северо-восточная часть Тихого океана	0,1
Северо-западная часть Тихого океана	0,1
Район Алеутских островов	0,5
Панамская котловина	0,4
Западная континентальная окраина США	0,6
Мексиканский залив	0,6
Аравийское море	0,6
Желоб Кариако	0,6–5
Черное море	0,5—15

ческих осадках, масштабы продукции органического вещества менее важны, чем условия его сохранения. Демезон и Мур [14] отметили, что важнейшим фактором, определяющим содержание органического вещества в осадках, является присутствие или отсутствие растворенного в воде кислорода. Уровень фоссилизации достигает наивысших значений там, где слой кислородного минимума, образующегося в водной толще, простирается до береговой линии, как это имеет место у побережья Перу, Намибии, Аравийского полуострова и Индии. В тех зонах апвеллинга, где отсутствуют аноксические условия, т. е. в воде присутствует растворенный кислород, как, например, на шельфе Ньюфаундленда и Гвианы, условия для накопления органического вещества в осадках малоблагоприятны.

По данным Успенского [622], в осадках фоссилизируется 0,8 % первичной продукции органического вещества: в шельфовых районах — 1,04 %, на континентальном склоне — 0,37 %, а в абиссальных областях океана — 0,06 %. По данным Дацко [132], в Каспийском море коэффициент фоссилизации достигает 0,6 %. Эмери [185] также оценил уровень сохранения органического материала, который продуцируется на континентальной окраине южной Калифорнии, в 0,6 % (табл. 4-9).

В целом широкие пределы колебаний содержания органического углерода в современных осадках можно объяснить взаимодействием трех факторов: скорости аккумуляции органического и минерального вещества, содержания кислорода и уровня биологической активности.

Таблица 4-9

Биологическая продукция в морских водоемах

Тип организмов	Ежегодная продукция (сухой вес), 10^3 т/1000 км^2	
	Каспийское море	Окраина южной Калифорнии
Фитопланктон	460	560
Зоопланктон	34	44
Бентос	41	19
Рыбы	2	1,3
Захоронияется в осадках (0,6 % всей продукции)	3,2	3,8

Для Каспийского моря использованы данные Дацко [132], для окраины южной Калифорнии — данные Эмери [185].

Источником органического вещества осадков являются органические соединения, синтезированные как в море, так и на суше. Масса фито- и зоопланктона составляет свыше 95 % биомассы океана. Главными продуцентами органического материала среди организмов фитопланктона являются: одноклеточные диатомовые водоросли с кремневым панцирем, которые распространены главным образом в умеренных и холодных климатических зонах; перидинеи с панцирем из альгулозы, живущие в теплых водах; наконец, кокколитофориды — одноклеточные растения с карбонатным скелетом, которые особенно распространены в теплых морях. Первичными потребителями фитопланктона являются небольшие травоядные организмы зоопланктона, в качестве типичных представителей можно назвать копепод. Сами они служат пищей для более крупных плотоядных животных зоопланктона, а также для рыб — третьего звена в пищевой цепи моря. К этому морскому источнику часто добавляются значительные количества наземного органического вещества. Поступающий с континентов с речным и подводным стоком и при плоскостном смыве растительный, в том числе переотложенный, детрит, а также споры, пыльца и другие органические остатки, которые переносятся ветром,— все это может существенно изменить исходный состав морского углеродистого материала. Достигающие морского дна органические остатки перерабатываются бентосными организмами и бактериями, которые привносят в осадки продукты своей жизнедеятельности.

Установить органическое вещество морского и наземного происхождения можно по спектру нормальных парафинов. Как уже

указывалось выше, наземные растения синтезируют преимущественно *н*-парафины C_{27}, C_{29} и C_{31}, тогда как морские организмы — другие гомологи: C_{15}, C_{17} и C_{19}. Прибрежно-морские осадки почти всегда содержат смешанное, морское и наземное органическое вещество, как на это указывает присутствие обеих этих групп углеводородов. В осадках Баффинова залива и у острова Арбор (побережье Мексиканского залива) был установлен бимодальный тип распределения *н*-парафинов [537] с двумя максимумами, которые отвечают углеводородам, имеющим длину цепи, характерную для соединений, синтезируемых морскими и наземными организмами.

Органическое вещество океанических осадков обычно обогащено изотопом ^{13}C по сравнению с речными отложениями [295]. По мнению Дойзера и Дегенса [147], это связано со сравнительно высоким уровнем потребления CO_2, бедного изотопом ^{13}C, организмами, которые живут в более кислых речных и озерных водах. В щелочной океанической среде усваивается в основном HCO_3^-.

Состав органического вещества современных осадков меняется в широких пределах в зависимости от его источника и обстановки осадконакопления. На рис. 4-10 показано соотношение основных групп соединений (содержания которых были ранее приведены в табл. 4-2) в органической части современных осадков и наземных организмов. Данные, использованные при составлении этого рисунка, заимствованы у Траска и др. [619], Шабаровой [538] и Дегенса с соавторами [140]. Наибольшее отличие вещества живых организмов от органического материала современных осадков заключается в резком уменьшении содержания углеводов при одновременном увеличении роли лигнин-гумусовых комплексов и азотсодержащих соединений. Как говорилось выше, эти изменения связаны с микробной активностью и химическими превращениями, заключающимися в гидролизе части органического материала до сахаров и других простых соединений, которые затем полимеризуются с образованием лигнин-гуминовых и азотистых соединений, являющихся предшественниками керогена. Согласно Дегенсу и др. [140], органическое вещество карбонатных илов, например тех, которые развиты во Флоридском заливе, близко по составу к органическим комплексам, содержащимся в матриксе карбонатных раковин морских организмов: в нем много азотистых компонентов и мало углеводов и гуминовых веществ. Терригенные кластические илы из впадины Сан-Диего и Каспийского моря, напротив, отличаются высоким содержанием лигнин-гумусовых компонентов.

Гуминовые вещества, составляющие существенную часть органического материала континентальных и прибрежно-мор-

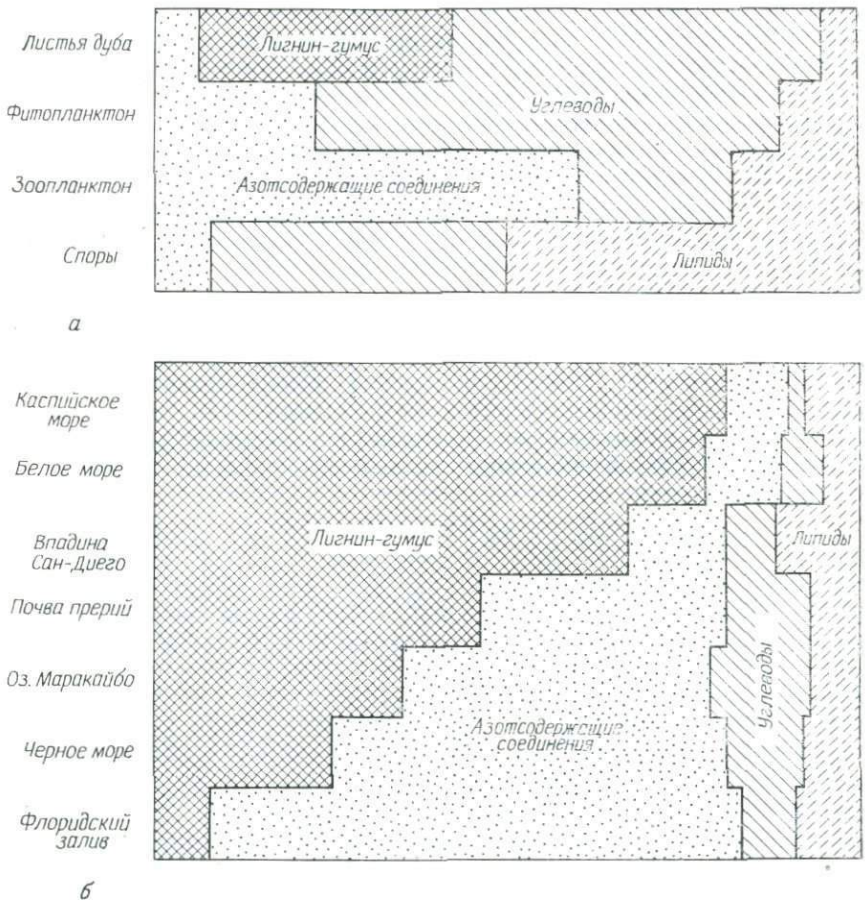


Рис. 4-10. Состав органического вещества организмов (*а*) и осадков (*б*).

ских отложений, окрашены в желтый или коричневый цвета и являются высокомолекулярными полимерами, которые не встречаются в живых организмах. Это навело на мысль, что гумус возник за счет разрушения лигнинов. Однако теперь известно, что он формируется в процессе распада почти любых компонентов растений. Различия в составе гуминовых соединений отражают разнообразие исходных продуктов. Поэтому гумус, накапливающийся в болотах и на соляных маршах, должен иметь более конденсированную ароматическую структуру, унаследованную от лигнина, по сравнению с гуминовыми соединениями осадков открытого моря, которые возникли за счет остатков

морской растительности, например водорослей, не содержащих лигнина. Это различие установил Бордовский [73], отметивший, что гуминовые кислоты в донных осадках Берингова моря характеризуются атомным отношением водорода к углероду, равным 1,4, тогда как в гуминовых кислотах почв это отношение имеет значение 0,6—1,0. Низкие величины отношения водорода к углероду указывают на большое содержание спаянных в единую структуру нафтеновых и ароматических колец. Для сравнения скажем, что отношение H/C для угля меняется в тех же пределах, что и для гуминовых кислот почв, тогда как для нефти оно равно 1,85.

Кононова [353] опубликовала прекрасную работу, в которой рассматривается органическое вещество почв, а также методы выделения и исследования гумусовых веществ. Основными фракциями в их составе являются: нерастворимые в щелочи *гумины;* растворимые в щелочи, но нерастворимые в кислотах *гуминовые кислоты*, а также *фульвокислоты*, которые растворяются как в щелочи, так и в кислоте.

Карбонатные осадки, формирующиеся в морской обстановке, содержат намного меньше гумусовых соединений, чем глинистые илы, так как в них поступает меньше сносимого с суши органического вещества. Концентрации битумоидов и углеводородов в современных осадках в общем зависят от содержания органического углерода. Для них характерны значительные колебания, которые обусловлены соотношением между гумусовым (с низким содержанием водорода) и сапропелевым (с высоким содержанием водорода) компонентами органического материала. Геохимики под *битумоидами* понимают все соединения, которые экстрагируются из породы растворителями жиров, такими, как бензол и хлороформ. Так как применение различных растворителей и методов экстракции неминуемо приводит к выделению различных количеств битумоидов, то битуминозность породы нельзя считать надежным количественным показателем. Сравнение пород по этому признаку носит относительный характер. Более полезным для сопоставления является количественное определение углеводородов в экстрактах (в битумоидах) с помощью жидкостной хроматографии.

В табл. 4-10 приведены результаты исследования парафинов, ароматических углеводородов и (N, S, O)-соединений, которые входят в состав битумоидов из некоторых типов современных осадков. Так как в процессе анализа теряются низкомолекулярные компоненты, приводимые в таблице содержания относятся к углеводородам ряда C_{15}—C_{40}. Содержание органического углерода, заключенного в образцах исследованных осад-

Таблица 4-10

Содержание углеводородов C_{15+}, а также (N, S, O)-соединений в современных осадках (в мкг на 1 г осадка)

	Глубина, м	Парафиновые углеводороды	Ароматические углеводороды	(N, S, O)-соединения
Восточная часть Черного моря	1	3	31	649
Западная часть Черного моря	1	1	35	635
Впадина Санта-Крус, Калифорния	1	10	18	480
Оз. Норт-Кукинг, Канада	0,1	22	51	662
Желоб Кариако, Венесуэла	4	12	10	552
Желоб Кариако, Венесуэла	85	8	12	173
О. Гранде, Мексиканский залив	1	19	6	285
О. Гранде, Мексиканский залив	33	56	14	152
Скв. 280A DSDP, Тасмания	109	55	6	1214
То же	203	133	17	1275
„	400	34	51	444
„	443	18	40	436
„	551	16	39	521
Скв. 189 DSDP, Берингово море	84	20	36	352
Скв. 232 DSDP, Красное море	138	8	22	239

Примечание. Все концентрации даны в пересчете на одинаковое содержание органического углерода $C_{орг}=1$ %.

ков, варьировало от 0,5 до 13 %. При пересчете на одинаковое содержание органического вещества концентрации углеводородов также оказываются одного порядка.

С глубиной содержание растворимых (N, S, O)-соединений в современных осадках обычно снижается: с одной стороны, из-за образования более сложных комплексов, становящихся

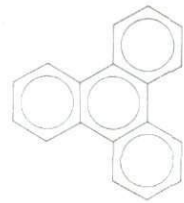
частью нерастворимого керогена, с другой — вследствие разрушения (N, S, O)-структур, которое сопровождается выделением соответственно H_2O, NH_4 и H_2S. Если в осадке, например в глинах, присутствуют тяжелые металлы, то образуются сульфиды. В карбонатных осадках, зачастую резко обедненных металлами, образуется H_2S. Понижение содержания (N, S, O)-соединений с глубиной совершенно очевидно по крайней мере для трех районов (табл. 4-10) — желоба Кариако, острова Гранде и скважины 280 A DSDP.

Углеводороды C_{15+}, которые повсеместно присутствуют в современных морских осадках, редко создают концентрации более 100 мкг/г при среднем содержании около 50 мкг/г. Среднее для 30 образцов современных кластических осадков по определению Ханта [290] составило 50 мкг/г; в карбонатных осадках оно составляет 75 мкг/г [221]. В древних тонкозернистых отложениях, например карбонатных, содержится 100 мкг/г, а в глинах — 180 мкг/г углеводородов [635]. Разница объясняется образованием углеводородов при катагенезе. Однако это только часть генерированных на этом этапе углеводородов, так как определенное их количество ушло в крупнозернистые породы в процессе уплотнения осадков и миграции в виде растворов. По оценке Ханта [301], только 10 % общего содержания углеводородов C_{15}—C_{40} унаследовано от стадии диагенеза, тогда как 90 % образовалось при катагенезе.

В почвах и современных осадках также в том или ином количестве содержится относительно инертное органическое вещество, отличающееся высокой степенью зрелости,— свидетельство того, что оно подверглось термальному воздействию при катагенезе. Часть этого материала представляет собой аллохтонное углеродистое вещество, высвободившееся в результате эрозии осадочных пород. Другая часть представлена обгорелыми остатками лесной и луговой растительности, погибшей во время пожаров. Блумер [63] показал, что картина распределения полициклических ароматических соединений в почвах и современных осадках аналогична той, которую получают при пиролизе древесины, однако отличается от распределения в продуктах сжигания топлива в печах и двигателях, а также в нефти. Полициклические ароматические соединения современных осадков представлены главным образом незамещенными молекулами и некоторым количеством алкилзамещенных молекул, которые аналогичны образующимся при пиролизе в диапазоне приблизительно от 400 до 800 °С. О присутствии в современных осадках незамещенных полициклических ароматических углеводородов, таких, как пирен, коронен (рис. 3-13), хризен, трифе-

нилен и перилен, впервые сообщил Мейншейн [421]. Позже этот факт был подтвержден многими исследователями.

Хризен



Трифенилен

Перилен

Некоторые полициклические ароматические углеводороды, например перилен, по-видимому, образуются при диагенезе. Концентрация перилена в ароматической фракции экстрактов, выделенных из осадков, обычно возрастает с различной скоростью при увеличении глубины захоронения. В осадках озера Вашингтон перилен образуется со скоростью около 4 мкг на 1 г осадка в 1000 лет [641]. Перилен является основным углеводородом в осадках многих озер на глубине более 1 м. Айзенштат [3] пришел к выводу, что перилен образуется из терригенного органического материала, так как он часто ассоциируется с компонентами наземного происхождения. Предшественниками перилена, как полагают, были нафтахиноны и дигидроксилпериленхинон, обнаруженные в ряде организмов.

Изменения под воздействием микробных ферментов. Первые наиболее важные изменения органического вещества, отложившегося на морском дне, обусловлены жизнедеятельностью бактерий. Дно океанов и верхний слой почв на континентах (несколько сантиметров) населены микроорганизмами, которые разлагают и перерабатывают органическое вещество. Зобелл [690] утверждает, что бактериальная биомасса в верхней части слоя современных морских осадков и почв изменяется от 0 до 500 г/м^3. После гибели растений и животных микроорганизмы разлагают отмершие ткани, используя при этом ферменты, способствующие перевариванию и окислению многих биокомпонентов. Когда имеющиеся запасы кислорода оказываются исчерпанными, в зоне разложения отмерших организмов устанавливаются анаэробные условия, благоприятные для развития микроорганизмов, вызывающих брожение. В осадках любого типа присутствуют как аэробные, так и анаэробные формы микроорганизмов, которые из неактивного состояния могут перейти в активное, как только появляются питательные вещества и происходят изменения в окружающей среде. Каталитическое влияние микроорганизмов на химические превращения огромно. Их небольшие размеры (0,2—2 мкм в диаметре) способствуют

тому, что они проникают в поры между песчаными и алевритовыми частицами. К тому же для них характерно более высокое соотношение поверхности к объему, чем у растений и животных, находящихся на более высокой ступени эволюционного развития. Это благоприятствует быстрому обмену веществ между клетками и окружающей средой. В благоприятной обстановке одна бактерия, делящаяся каждые 20 мин, способна за время немногим более 3 ч размножиться до более тысячи особей.

Активность микроорганизмов в значительной степени определяется обстановкой. Eh представляет собой меру окислительной или восстановительной способности данной химической системы. Эта способность определяется либо как положительная, либо как отрицательная и заключается в возможности принимать или отдавать электроны относительно стандартного водородного электрода. В осадках, содержащих кислород, Eh меняется от 0 до +400 мВ, тогда как для осадков с восстановительными условиями, в которых присутствует сероводород, характерны значения Eh от 0 до —400 мВ. Эмери [185] обнаружил, что во впадинах калифорнийского бордерленда, расположенных на удалении от берега, значения Eh поверхностных осадков обычно положительные. На глубине же немногим более 2 м значения Eh становятся равными нулю, а на еще больших глубинах от поверхности раздела вода—осадок опускаются до —300 мВ. При Eh, равном нулю, исчезает растворенный кислород и появляется сероводород. Положительные значения Eh обычно характерны для кластических осадков в обстановках, богатых кислородом, в то время как отрицательные значения Eh фиксируются в толще застойных вод и в не подвергающихся взмучиванию карбонатных илах. Очевидно, что аэробы размножаются в обстановках с положительным Eh, а анаэробы — при отрицательных Eh.

Зобелл подчеркивал [690], что бактериям требуются несвязанная вода, важнейшие минеральные соединения в растворенной форме, усваиваемый азот, связанный или свободный кислород, благоприятная температура и источник энергии. Бактерии остаются живыми и активными при температуре не ниже —10°С и не выше 105°С при давлении 1000 атм. Специализированные виды бактерий могут развиваться в диапазоне значений pH от 1 до 11, но лучше всего они развиваются в интервале 6,5—8. Они могут размножаться как в пресной воде, так и в насыщенных солью растворах.

Несмотря на широкое распространение бактерий, их активность быстро падает с глубиной захоронения тонкозернистых осадков. На поверхности количество аэробов и анаэробов измеряется в миллионах на кубический сантиметр, тогда как на глубине немногим более 3 м они исчисляются уже сотнями.

Отмечалось [383], что аэробы исчезали в карбонатном иле Флоридского залива уже в слое осадка метровой мощности. В то же время в глинистом иле дельты Ориноко живые бактерии установлены в толще осадка до глубины около 50 м. Полагают, что подавление бактериальной флоры в карбонатных илах обусловлено сильно восстановительными условиями, при которых на глубинах около 1 м появляется сероводород. Ниже этого уровня могут существовать только анаэробы. Как глубоко способны распространяться анаэробы в толще осадков, никогда не удавалось определить. Смит [559] утверждал, что в осадках Мексиканского залива на глубине приблизительно 140 м содержалось примерно 100 живых бактерий в 1 г осадка. До глубины 40 м осадочного разреза желоба Кариако метановые бактерии еще способны образовывать метан.

С помощью ферментов микробы разлагают высокомолекулярные белки, углеводы и липиды на простые соединения, которые они способны ассимилировать. Часть из них бактерии используют на воссоздание клеточного материала, другая часть превращается в газ. К основным реакциям относится гидролиз целлюлозы до сахаров, белка до аминокислот и жиров до жирных кислот, осуществляемый соответственно сахаролитическими, протеолитическими и липолитическими бактериями. Кроме того, существует много других микроорганизмов, которые способны разлагать лигнин главным образом посредством окисления и диметилирования. Разложение лигнина относится к наиболее медленно протекающим реакциям частично из-за того, что продукты его распада не могут служить источником энергии для микроорганизмов, как, например, аминокислоты, сахара и глицерин, образующиеся при других реакциях.

Количество и сложность реакций, которые могут осуществлять микроорганизмы, просто удивительны. В процессе разложения лигнина микроорганизмы могут вызвать разрыв боковых цепей, декарбоксилирование, деметилирование, деметоксилирование, гидратацию и образование хинонов, которые затем способны давать димеры и полимеризоваться в гумины.

Некоторые виды микробов удаляют из аминокислот азот, а другие окисляют спирты до кетонов и кислот. Определенные виды бактерий продуцируют водород, а другие используют водород для восстановления органических соединений. При некоторых реакциях возникают нестабильные органические соединения, которые могут вступать в химические взаимодействия или усваиваются другими бактериями. Основными продуктами завершенных реакций в аэробных условиях являются вода, двуокись углерода, а также сульфат-, аммоний- и фосфатионы. В анаэробных условиях в качестве конечных продуктов выступают двуокись углерода, метан, водород, сероводород, вода,

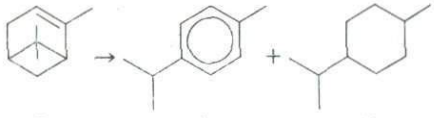
а также аммоний- и фосфатионы. Сероводород образуется как из сульфатионов, так и из серосодержащих аминокислот. Благодаря реакциям, которые сопровождаются удалением азота, серы, кислорода и фосфора либо в виде газов, либо в растворе, происходит концентрирование углерода и водорода — основных элементов нефти. Имеются свидетельства того, что микроорганизмы синтезируют в небольших количествах как парафиновые, так и циклические углеводороды C_{15+}, которые входят в их клеточную структуру. Лиймбах [382] опубликовал данные, указывающие на то, что тела отмерших микроорганизмов представляют собой существенную часть исходного органического материала, из которого генерируется нефть. Хотя значение микробов для процессов генезиса нефти еще полностью не выяснено, нет сомнений в том, что они оказывают сильнейшее влияние на преобразование накапливающегося в осадках органического вещества, приближая его состав к составу нефти.

Химические изменения. Благодаря химическим реакциям, протекающим при диагенезе, в осадках образуется небольшое количество углеводородов нефтяного ряда. Некоторые реакции могут быть воссозданы в лаборатории в абиогенных условиях. Обычно их рассматривают как абиогенные реакции, хотя в природных условиях иногда трудно определить, чем катализируются реакции: ферментами или глинами. Имеются доказательства, что все типы реакций, показанные на рис. 4-11, могут происходить при диагенезе в диапазоне температур 50—60°С.

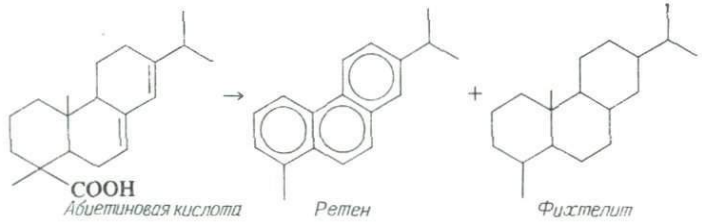
Процесс *диспропорционирования водорода* распадается на несколько реакций, протекающих между одинаковыми молекулами, в результате чего одни молекулы обедняются водородом, в то время как другие обогащаются им. Так, Скриган [552] показал, что основной компонент скипидара α-пинен постепенно превращается при фоссилизации древесных остатков в *п*-цимол и *п*-ментан. Молекулы α-пинена трансформируются в ароматические и нафтеновые углеводороды. Оба этих соединения содержатся в нефти. Превращение абиетиновой кислоты в ретен и фихтелит (рис. 4-11, *а*) наблюдалось Скриганом [553] в древесине торфяников для различных по длительности отрезков времени. Главным результатом этих реакций, вероятно, является ароматизация.

Реакции *декарбоксилирования* и *восстановления* (рис. 4-11, *б*), приводят к превращению ненасыщенных жирных кислот в алканы. Пальмитолеиновая кислота, которая широко распространена в жирах морского происхождения, преобразуется в пентадецен посредством декарбоксилирования или в пентадекан при гидрогенизации. Пентадецен был идентифицирован в современных осадках желоба Кариако [550], а пентадекан

(а) Диспропорционирование водорода



α-Пинен п-Цимол п-Ментан

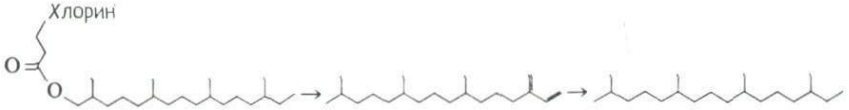


Абиетиновая кислота Ретен Фихтелит

(б) Декарбоксилирование и восстановление

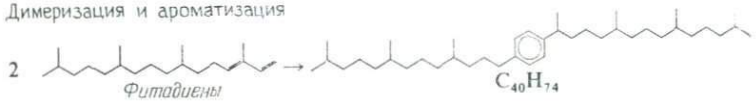
Пальмитолеиновая кислота Пентадецен Пентадекан

(в) Удаление и восстановление



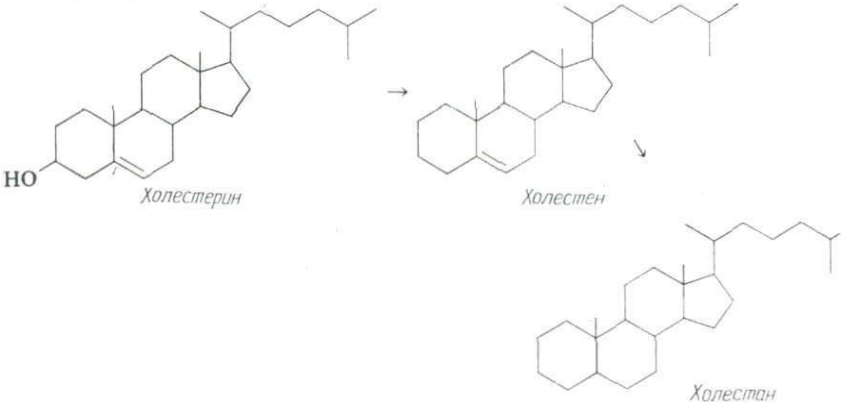
Феофитин Неофитадиен Фитан

(г) Димеризация и ароматизация



Фитадиены

(д) Дегидратация и восстановление



Холестерин Холестен Холестан

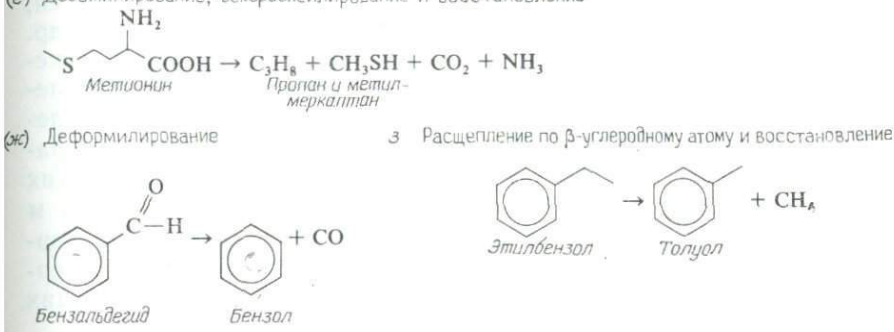


Рис. 4-11. Химические реакции образования углеводородов при диагенезе.

представляет собой обычный компонент парафиновой фракции современных осадков и нефти. Джонс и Симояма [320] на основании лабораторных экспериментов пришли к заключению, что декарбоксилирование ненасыщенных жирных кислот происходит главным образом в зоне диагенеза и катагенеза до температуры 60°С.

Превращение феофитина в неофитадиен и фитан (рис. 4-11, *в*) включает реакции, в результате которых удаляются одни группы и восстанавливаются другие [40]. Продуктами деградации фитольной цепи хлорофилла (рис. 4-6) являются фитан и пристан — две наиболее важные хемофоссилии, содержащиеся в нефти. Как фитан, так и пристан обнаруживаются в составе современных осадков, причем в количественном отношении первый почти всегда преобладает. Лишь в верхней части осадочного разреза желоба Кариако концентрируются фитадиены, которые на глубине 140 м исчезают, превращаясь в фитан [550].

Процесс димеризации заключается в связывании двух молекул с образованием димера. На рис. 4-11, *г* представлена реакция конденсации двух фитадиенов (реакция Дильса—Альдера), вслед за которой происходит перераспределение водорода и *ароматизация* — образование ароматического кольца, как это показано на примере *п*-цимола. Присутствие димеров фитадиена в современных осадках было зафиксировано в нескольких случаях. Некоторые из нафтеновых и ароматических углеводородов, встречающихся в современных осадках, вероятно, образуются при димеризации олефинов.

Превращение спиртов в олефины и алканы осуществляется при дегидратации и восстановлении. На рис. 4-11, *д* приведена реакция трансформации холестерина — одного из наиболее рас-

пространенных стеролов в современных осадках — в холестен, который затем редуцируется до холестана. Симоней и др. [550] обнаружили холестерин, эргостерин и β-ситостерин в желобе Кариако на глубине 6 м от поверхности осадконакопления. На глубине 67 м в осадках были идентифицированы олефины: холестен и стигмастен — вместе с насыщенными тетрациклическими нафтенами: холестаном и стигмастаном. Оба этих углеводорода установлены и в нефти. На глубине же 138 м появились производные стероидов — пентациклические тритерпаны $C_{30}H_{52}$ и $C_{31}H_{54}$, правда, в небольшом количестве. Тритерпаны — другая большая группа хемофоссилий, присутствующих в нефти.

Реакция дезаминирования и декарбоксилирования заключается в удалении азота и CO_2. На рис. 4-11, *е* показано превращение метионина — важнейшей аминокислоты — в пропан, протекающее с удалением серы в форме метилмеркаптана, кислорода в составе CO_2 и азота в составе аммиака.

Реакция деформилирования идет с потерей окиси углерода, а реакция деалкилирования — с расщеплением по β-углеродному атому. Это реакция восстановления, при которой утрачивается углеродная группа, находившаяся в β-позиции относительно ароматического кольца. В реакциях этого типа, как показано на рис. 4-11, *ж* и *з*, образуются метан, бензол и толуол, которые были обнаружены как в современных осадках, так и в нефти.

По оценке Ханта [301], около 9 % всех углеводородов ряда C_4—C_{40}, содержащихся в осадочных породах, образовались на стадии диагенеза осадков. Большинство из них представлено углеводородами C_{15+}. Это в основном несложные парафиновые, нафтеновые и ароматические структуры, унаследованные от живых организмов и претерпевшие лишь незначительные изменения. В виде следов присутствуют углеводороды легкой бензиновой фракции (C_4—C_7) [299]. Последнее свидетельствует о том, что уже на стадии диагенеза начинаются некоторые реакции образования легких углеводородов. В табл. 4-11 перечислены легкие углеводороды, которые были впервые установлены в осадках Черного моря. Все эти углеводороды присутствуют и в нефти. Общее содержание углеводородов C_4—C_7 и многообразие индивидуальных соединений увеличиваются в толще черноморских осадков с глубиной.

Диагенетическим изменениям подвержено и все органическое вещество в целом. В результате оно становится менее восприимчивым к действию сильных кислот и оснований. В поверхностных осадках содержится значительно больше растворимых

Таблица 4-11

Содержание углеводородов C_4—C_7 в керне осадков Черного моря, скв. 380/380А DSDP, рейс 42В

	Выход углеводородов, нг/г сухого осадка	
	Глубина 175 м	Глубина 356 м
Изобутан	3,6	5,1
н-Бутан	2,5	4,0
Изопентан	4,9	10,9
н-Пентан	0,7	2,6
2,2-Диметилбутан	0,3	4,5
Циклопентан	0,2	0,7
2,3-Диметилбутан	0,2	3,7
2-Метилпентан	0,3	10,0
3-Метилпентан	0,5	11,7
н-Гексан	0,3	123
Метилциклопентан	1,0	19,8
2,2-Диметилпентан	1,7	0
Бензол	0,6	10,8
Циклогексан	1,7	12,0
3,3-Диметилпентан	0,4	0
2-Метилгексан	0,3	1,5
2,3-Диметилпентан	1,5	3,2
3-Метилгексан	1,0	2,7
1-*транс*-3-Диметилциклопентан	0,5	1,8
1-*транс*-2-Диметилциклопентан	0,8	5,0
н-Гептан	0,2	3,2
Метилциклогексан	3,2	8,3
Толуол	2,0	25,2
Всего	28,4	270

Использованы данные Ханта [304].

в щелочи и кислотах органических соединений, чем в древних осадочных породах. Стандартный анализ органического углерода в осадках обычно включает предварительную обработку разбавленной соляной кислотой для удаления углерода карбонатов. Только потом проводят сжигание органического углерода. Однако до 50 % находящегося в поверхностных осадках органического углерода способно растворяться в соляной кислоте. Что касается осадочных пород, то в соляной кислоте растворяется лишь несколько процентов содержащегося в них органического углерода. Поэтому при анализе молодых отложений необходимо выпаривать соляную вытяжку досуха и затем отфильтровывать ее, чтобы избежать потери растворенного углерода.

По Коннану [121], различие между органическим веществом молодых и древних осадков отчасти обусловлено возникновением устойчивой связи между белковоподобным веществом и глинистыми минералами или органическим матриксом. Этот исследователь экстрагировал 6н раствором HCl вещество планктона, а также органическое вещество из одного образца голоценового осадка и двух образцов эоценовых осадков. Как показано на рис. 4-12, в течение первых 24 ч весь белковый материал, находившийся в составе планктона и органического вещества голоценовых осадков, успевал разложиться до аминокислот. Чтобы достичь той же стадии распада белковоподобного вещества, содержащегося в эоценовых карбонатных отложениях, потребовалось около 144 ч экстракции в приборе с обратным холодильником. Очевидно, что органическое вещество эоценовых отложений отличается гораздо большей устойчивостью и более прочно связано с минеральной частью по сравнению с голоценовым органическим материалом. Подобные же результаты получили Хук и др. [287] при изучении органического вещества осадков Черного моря. Органический материал в приповерхностных горизонтах содержал до 40 % легкогидролизуемых соединений, тогда как на глубине 600 м их оставалось 20 %.

Бедеккер и др. [28] установили, что только 44 % органического вещества поверхностных осадков из впадины Таннер (у берегов Калифорнии) нерастворимо в кислотах, основаниях и органических растворителях. Выдерживание пробы в течение 30 сут при температуре 65°C увеличивает нерастворимую фракцию до 88 %. Составляющие ее нерастворимые полимеры, образовавшиеся при диагенезе, называют *керогеном* литифицированных осадков. Большая часть нефти и газа образуется в результате разложения керогена при катагенезе.

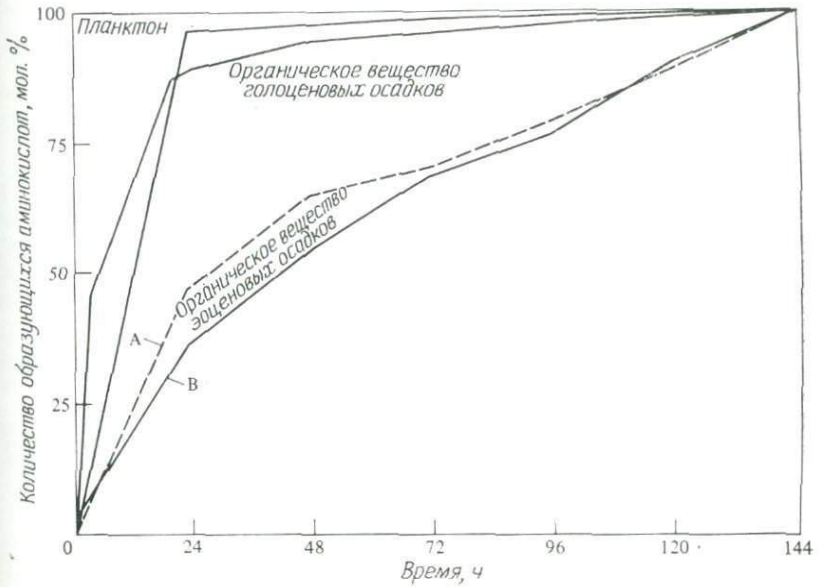


Рис. 4-12. Скорость разложения азотсодержащих соединений (белков и пептидов) до аминокислот (по Коннану [121]).

Исследовались: планктон, образец средиземноморского ила и два образца эоценовых образований (*А* — глины Грин-Ривер, штат Юта; *Б* — мергели из Северной Испании). Неустойчивое органическое вещество образует комплекс с минеральной частью современных илов и превращается в более устойчивый кероген на подстадии позднего диагенеза и протокатагенеза.

КАТАГЕНЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

В уплотняющихся отложениях осадочного бассейна органическое вещество подвергается воздействию все более высоких температур по мере увеличения глубины его погружения. Повышение температуры вызывает термическое преобразование керогена и связанных с ним органических соединений с образованием в восстановительной обстановке углеводородов нефти и газа. Эти реакции образования углеводородов много раз демонстрировались в лабораторных опытах и отмечались в природных условиях.

Некоторые типичные реакции показаны на рис. 4-13. Низкотемпературные реакции крекинга, ведущие к образованию нефти, были впервые подробно рассмотрены в работе Энглера [189], который получил углеводороды путем низкотемпературного нагрева олеиновой кислоты над глинами. Более широкие исследования были проведены советским физикохимиком А. В. Фростом [209]. При низкотемпературном нагреве цикло-

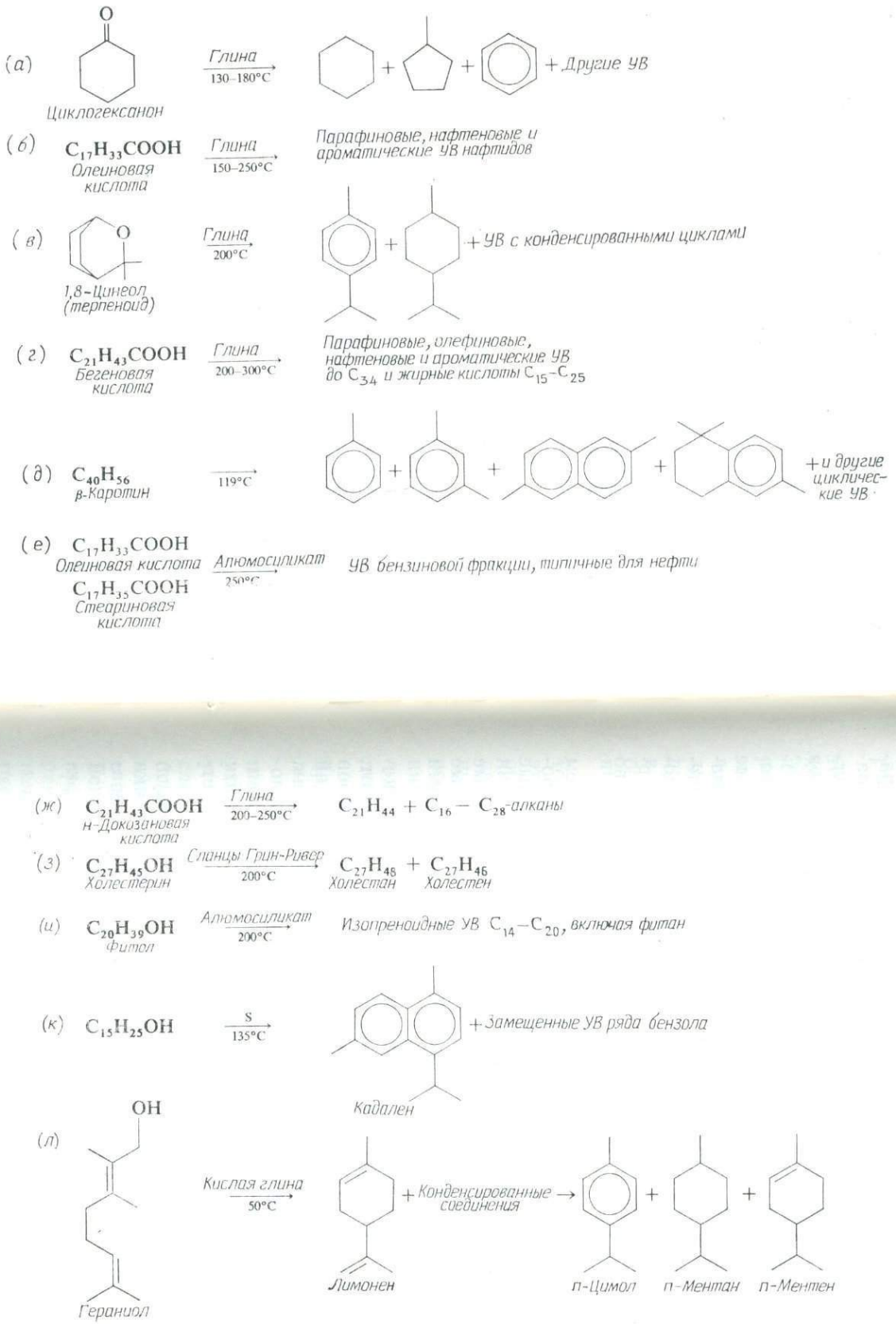


Рис. 4-13. Химические реакции образования углеводородов при термических превращениях (катагенез).

Литературные источники: *а* — Фрост [209]; *б* — Богомолов и Панина [70]; *в* — Комае [352]; *г* — Эйсма и Юрг [184]; *д* — Дей и Эрдман [138]; *е* — Петров и др. [463]; *ж* — Симояма и Джонс [541]; *з* — Рид и др. [493]; *и* — Пустильникова и др. [484]; *к* — Дуглас и Мэр [163]; *л* — Голдстейн [233].

гексанона в присутствии глины Фрост получил ряд легких жидких углеводородов, включая циклогексан, метилциклопентан и бензол. В результате нагрева октилового спирта при температуре 150°С в течение 12 ч были получены насыщенные и ненасыщенные углеводороды, содержащие от 8 до ~30 атомов углерода в молекуле. На основании данных этих экспериментов Фрост пришел к выводу, что при температурах выше 100°С в присутствии минеральных катализаторов, например глин, содержащиеся в осадочных отложениях растительные и животные остатки, состоящие из смол, кислот, спиртов и кетонов, превращаются в смесь углеводородов. Гипотеза Фроста была, по существу, правильной, однако потребовались многолетние исследования для более точного определения механизма и температурных границ образования нефти, чем это было возможно во время появления работы Фроста.

Богомолов и Панина [70] проводили опыты с нагреванием олеиновой кислоты до 150°С и получили весь ряд углеводородов нефти. Около 50 % составляли бензиновые и керосиновые фракции, а остальные 50 % — дистиллятные масляные фракции и неперегоняемый остаток. По групповому составу полученные углеводороды были близки к углеводородам нефти: нафтеновые углеводороды преобладали над парафинами и ароматическими компонентами.

Петров и др. [463] детально исследовали продукты разложения, получаемые при нагреве олеиновой и стеариновой кислот, а также их смеси. Они установили, что распределение изомеров гептана, октана и C_7- и C_8-нафтенов в продуктах реакций очень близко к распределению этих углеводородов в нефти. Так, среди изомеров гептана, полученных при разложении стеариновой кислоты, 59 % составляли 2- и 3-метилгексан, 20 % — *н*-гептан и 10 % — 2,3-диметилпентан. В бензиновой фракции нефти месторождения Ист-Эшаби эти соединения составляли соответственно 61, 19 и 12 %.

Углеводороды получали при нагреве и других биомолекул, в том числе каротина — желтого пигмента, предшественника витамина А, холестерина и фитола. Из широко распространенных в природе каротинов и близких к ним по химической структуре ксантофиллов могут образовываться пристан и фитан, а также другие углеводороды, показанные на рис. 4-13.

Образование моноциклических и конденсированных ароматических углеводородов при низкотемпературном нагреве β-каротина в растворе бензола представляет особый интерес как возможный способ образования ароматических компонентов нефти. Дей и Эрдман [138] выдерживали β-каротин при температуре 119°С без катализаторов и получили толуол, *м*-ксилол,

2,6-диметилнафталин, ионен и другие циклические углеводороды.

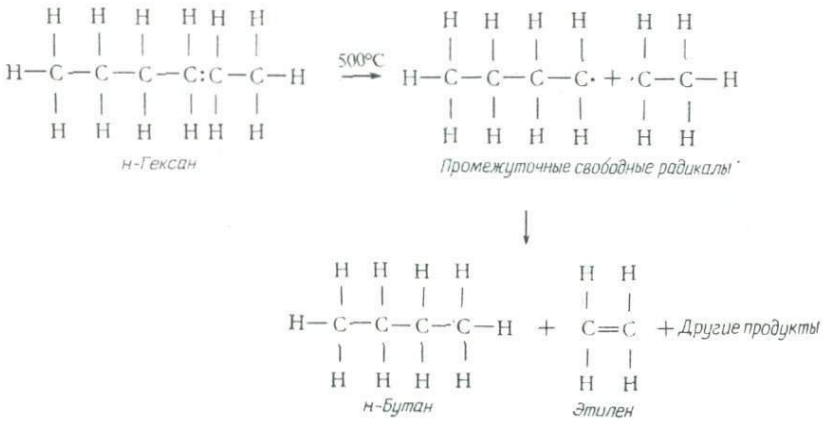
Ароматические углеводороды образуются также при низкотемпературном взаимодействии серы с органическими соединениями, например фарнезолом — биологическим предшественником стеролов. В результате реакций фарнезола и холестерина с серой в опытах Дугласа и Мэра [163] был получен ряд ароматических углеводородов, включая моно-, ди- и трициклические конденсированные арены. Сера, как известно, взаимодействует со многими органическими соединениями; побочным продуктом этих реакций является сероводород. Следовательно, в любых бедных железом осадочных породах, например в карбонатных, в присутствии свободной серы при низкотемпературных реакциях могут образоваться сернистые нефти.

Голдстейн [233] нагревал гераниол с кислотным катализатором до 70°С и в течение 350 ч наблюдал происходившие при этой температуре реакции. В результате циклизации гераниола образовался лимонен, который затем подвергся изомеризации двойной связи и конденсации с образованием полимера. Смесь продуктов реакции постепенно разлагалась путем окисления и восстановления (диспропорционирование водорода) до получения в конечном счете в качестве главных продуктов реакций *п*-цимола, *п*-ментана и нескольких изомеров *п*-ментена. Эта цепь превращений, прослеженная Голдстейном в лабораторных опытах, вероятно, происходит в природе с α-пиненом (рис. 4-11, *а*). В осадках *п*-ментен должен восстанавливаться до *п*-ментана.

Механизм реакций крекинга. Для образования из керогена и других высокомолекулярных органических соединений легких углеводородов (газов и жидкостей) необходим разрыв углерод-углеродных связей. Каждая связь содержит пару электронов, следовательно, разрыв связи может происходить двумя способами. В результате разрыва связи у каждого атома углерода может остаться по одному электрону. В таком случае говорят о *гомолитическом разрыве* или *свободнорадикальной реакции*. Если оба электрона переходят к одному из атомов углерода, то происходит *гетеролитический разрыв*. Та часть молекулы, которая потеряла пару электронов, имеет положительный заряд и называется *ионом карбония*. Фрагмент молекулы, получивший пару электронов, называется *карбанионом*. Эти термины относятся только к органическим соединениям, но не к кислотам, основаниям или другим химическим соединениям, которые могут отдавать или получать электроны.

Например, если *н*-гексан нагревать до температуры выше 500°С без катализатора, произойдет разрыв углерод-углеродной

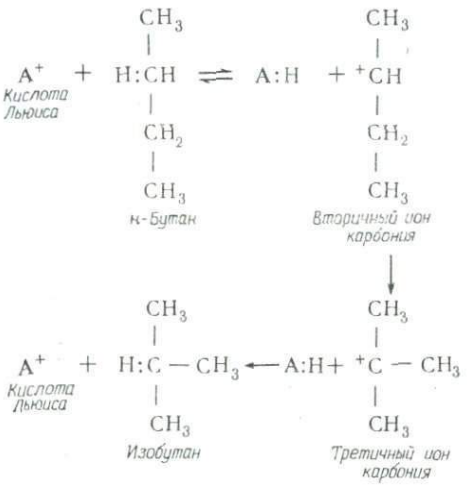
связи и образование свободных радикалов. Эти свободные радикалы чрезвычайно активны и сразу же вступают в другие реакции. Следующий пример показывает, что при крекинге парафинового углеводорода образуется другой парафиновый углеводород и олефин. Промежуточные этапы гораздо сложнее, чем показано здесь: может происходить несколько свободнорадикальных реакций с образованием ряда парафиновых углеводородов и олефинов. Химические связи показаны линиями, за исключением пары электронов, участвующей в реакции:



При свободнорадикальных реакциях из соединений с неразветвленной цепью обычно образуются углеводороды с неразветвленной цепью, так как при этом, как правило, не происходит перестройки углеродного скелета. В нефтехимии этот процесс называют *термическим крекингом,* потому что скорость реакций возрастает в основном в результате повышения температуры.

Второй механизм крекинга часто включает в качестве катализатора для образования иона карбония кислоту Льюиса. Катализатор — это вещество, которое ускоряет химическую реакцию, но не расходуется при этом. Кислота Льюиса представляет собой акцептор электронной пары. В предыдущем примере при переходе водородного иона (H^-) к кислоте из *н*-гексана образуется шестиуглеродный ион карбония. Неустойчивый ион карбония разлагается и испытывает ряд превращений, в результате которых образуются изобутан и этилен. Образование изобутана вместо *н*-бутана объясняется тем, что кислотный

катализатор вызывает перегруппировку атомов, как показано ниже:



Реакции с участием иона карбония, подобные той, которая приведена здесь, т. е. протекающие с участием кислотных катализаторов, очень сложны и завершаются образованием целого ряда продуктов, включая парафины с неразветвленной цепью [218]. Однако главными их продуктами являются углеводороды с разветвленной цепью, так как устойчивость ионов карбония уменьшается от третичных ионов к первичным.

В нефтеперерабатывающей промышленности этот процесс называют *каталитическим крекингом*, потому что скорость реакции увеличивается в присутствии катализатора. Каталитический крекинг используют для получения больших количеств изоалканов, так как они имеют более высокие октановые числа, чем алканы с неразветвленной цепью (гл. 3).

Брукс [81] высказал предположение, что для образования легких фракций нефти нужны поверхностно-активные вещества, например глинистые минералы; он считал, что в этих реакциях участвуют ионы карбония, как при каталитическом крекинге в нефтеперерабатывающей промышленности. В карбонатных же коллекторах должны чаще встречаться тяжелые нефти с небольшим содержанием легких компонентов, так как карбонатные породы не содержат поверхностно-активных минералов, дающих такой же каталитический эффект, как кислота Льюиса.

Эйсма и Юрг [184] провели тщательно контролируемые опыты по термическому разложению бегеновой кислоты $C_{21}H_{43}COOH$ над глиной с водой или без воды при температуре от 200 до 300°С. Были получены алканы и жирные кислоты

с более короткими и более длинными углеродными цепями, чем у бегеновой кислоты, а также олефины, нафтены и некоторые арены. Отношение количества изоалканов к *н*-алканам, например изобутана к *н*-бутану и изопентана к *н*-пентану, колебалось от 9 до 38 в опытах с водой и от 0,17 до 1 в опытах без воды. На основании этого Эйсма и Юрг пришли к выводу, что сухой каталитический крекинг включает реакции с участием ионов карбония, а при влажном крекинге происходят свободнорадикальные реакции.

Олмон и Джонс [12] детально исследовали кинетику и механизм декарбоксилирования бегеновой кислоты в условиях, моделирующих диагенез. Они не только подтвердили выводы Эйсмы и Юрга, но исследовали также влияние некоторых свойств смектитовых катализаторов на скорость декарбоксилирования. Они установили, то коэффициент ветвления образующихся углеводородов (отношение количества изоалканов к количеству *н*-алканов) в присутствии воды составил 0,1, что указывает на преобладание механизма свободнорадикальных реакций, а в безводной системе — приблизительно 4,5, что характерно для реакций с участием ионов карбония. В первом случае смектит содержал около 7,5 % сорбированной воды. Механизм этой реакции был исследован также с помощью инициатора свободнорадикальных реакций H_2O_2, который ускоряет реакцию, а также методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяющим установить природу промежуточных продуктов свободнорадикальных реакций. Изучение спектров ЭПР показало, что органические свободные радикалы образовались только после того, как система была достаточно нагрета, чтобы могло начаться декарбоксилирование. Путем нейтрализации оборванных связей на боковых гранях кристаллов смектита эти исследователи установили, что в реакции декарбоксилирования принимают участие как межслоевые активные центры, так и активные центры, расположенные на боковых гранях кристаллов. Реакция протекает более эффективно при использовании в качестве катализаторов разбухающих глинистых минералов типа смектита, а не каолинита, вероятно, вследствие большей площади поверхности катализаторов в первом случае.

Давно известно, что слоистые силикаты типа слюд, например смектит, способны обменивать свои катионы на органические соединения. По данным Вейсса [649], получено около 9000 органических производных смектита, в том числе комплексы смектита с обычными компонентами живых организмов: сахарами, аминокислотами, жирными кислотами и спиртами. Эти силикаты энергично поглощают ароматические углеводороды, причем ароматические кольца располагаются параллельно кремнекислородным слоям. Вейсс установил, что при сла-

бом нагреве этих органо-минеральных комплексов без доступа кислорода образуются смеси алифатических, нафтеновых и ароматических углеводородов, близкие по составу к нефти. Я получил ряд органо-глинистых комплексов путем замещения ионов натрия в натриевом смектите аминами и аминокислотами. При слабом нагреве этих комплексов происходит декарбоксилирование и дезаминирование с образованием ряда углеводородов, перечисленных в табл. 4-12 и 4-13. Лизин и фенилаланин отно-

Таблица 4-12

Низкотемпературное образование углеводородов из аминокислотно-глинистых комплексов

Образующиеся углеводороды	Выход продуктов, мг/г комплекса	
	$H_2NCH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH$ Орнитин	$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH$ Лизин
Метан, этан	19	190
Пропан	0	13
н-Бутан	128	447
н-Пентан	3	16
2,3-Диметилбутан	25	241
н-Гексан	8	14
Метилциклопентан	3	11
Циклогексан	0	5
3,3-Диметилпентан	5	33
н-Гептан	30	49

Примечание. Смектитовая глина содержала около 3 вес. % сорбированных аминокислот. Углеводороды образовывались в результате крекинга этого комплекса при нагреве до 200 °С в течение 20 мин в атмосфере гелия.

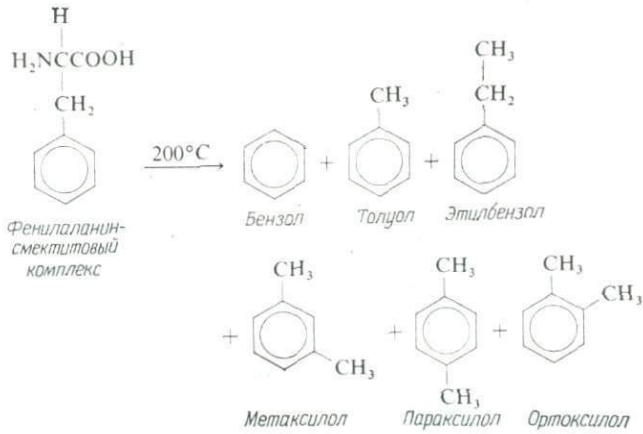
сятся к числу девяти аминокислот, необходимых для роста животных. Все три аминокислоты, использованные в этих опытах, встречаются в современных осадках. Углеводороды начинают образовываться при температуре 100°С; их выход возрастает логарифмически при линейном повышении температуры. Лизин, содержащий на одну CH_2-группу больше, чем орнитин, генерирует приблизительно в 5 раз больше углеводородов. При температурах ниже ~200°С нафтены не образовывались. Изобутан и изопентан также появились в продуктах реакции при более высоких температурах. Образование ароматических углеводоро-

Таблица 4-13

Образование ароматических углеводородов из фенилаланин-смектитового комплекса при разных температурах

Образующиеся углеводороды	Выход продуктов, мкмоль/кг комплекса			
	100 °С	150 °С	200 °С	250 °С
Бензол	0,04	0,15	24	519
Толуол	0,40	5,2	95	1320
Этилбензол	0	0	6,5	217
Мета- и параксилол	0	0	0,24	5,9
Ортоксилол	0	0	0,02	1,4

дов из аминокислоты, содержащей ароматическое кольцо, как показано в табл. 4-13, является важным фактом для объяснения происхождения некоторых ароматических структур, встречающихся в нефти. Чаще всего происходит разрыв боковой углеродной цепи в β-положении по отношению к ароматическому кольцу, в результате чего образуется толуол:



Если происходит полное удаление боковой цепи, то образуется бензол. При простом декарбоксилировании и дезаминировании образовался бы этилбензол, который затем мог бы изомеризоваться до ксилолов. Как установлено исследованиями Олмона и Джонса [12], по крайней мере половина реакций декарбоксилирования происходит в кристаллической решетке смектита. Это позволяет предполагать, что глинистые минералы

смектитового типа играют важную роль в образовании углеводородов нефти при низкотемпературном каталитическом разложении органо-глинистых комплексов, содержащихся в тонкозернистых материнских породах.

Скорость химических реакций зависит от температуры. При повышении температуры на 10°С скорость реакции может возрасти в 2—3 раза. Если скорость реакции увеличивается вдвое на каждые 10°С, это значит, что на глубине, соответствующей температуре 120°С, скорость реакции будет приблизительно в 1000 раз выше, чем у поверхности, где температура 20°С. Связь между температурой и скоростью реакции выражается уравнением Аррениуса

$$k = Ae^{-(E_a/RT)},$$

где k — константа скорости реакции, связанная с изменением концентрации исходного вещества во времени, A — частотный фактор, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура в градусах Кельвина (°К = =273+°С).

Частотный фактор — это константа, характеризующая частоту соударения молекул в таком положении, когда возможна реакция. Энергия активации — это количество энергии, которое должна поглотить молекула или комплекс молекул для разрыва связей и образования новых продуктов.

Скорость термического крекинга в основном зависит от температуры и концентрации реагирующих веществ. Скорость каталитического крекинга зависит от тех же факторов и, кроме того, от активности и концентрации катализатора.

Известно, что избыток воды снижает активность многих катализаторов. Те, кто отрицает важную роль катализа в образовании нефти, утверждают, что присутствие воды и щелочность морских осадков исключают возможность реакций с участием кислотных катализаторов в большинстве осадочных бассейнов. Голдстейн [233] провел важное исследование, показывающее, что это утверждение неправильно. Реакции с участием кислотных катализаторов происходят в морских осадках; присутствие воды замедляет, но не останавливает их.

Активность минеральных катализаторов обусловлена присутствием активных центров кислоты Льюиса, таких, как ионы Al^{3+} и Fe^{3+}, и кислым характером межслоевой воды в минералах. Активность различных катализаторов можно сравнить, используя их для катализа определенной реакции. Для измерения относительной каталитической активности осадочных отложений и сравнения их с известными катализаторами крекинга, например цеолитами, Голдстейн [233] использовал разложение *трет*-бутилацетата до изобутилена и уксусной кислоты. Удель-

ная каталитическая активность выражалась количеством кубических сантиметров изобутилена, образующегося за минуту на грамм катализатора. Измерялась первоначальная активность, так как скорость реакции снижается с уменьшением концентрации *трет*-бутилацетата. Удельная активность 16 образцов глин колебалась от 0,1 до 84. Если исключить два самых высоких и два самых низких значения, то средняя каталитическая активность 12 образцов глин составляла 2,4. Каталитическая активность двух образцов известняков, взятых для сравнения, была 0,2. У третьего образца известняка, который, вероятно, содержал примесь глины, каталитическая активность достигала 5 и была выше, чем у 13 из 16 исследованных образцов глин. Возраст образцов был от мелового до девонского. Установлено, что некоторые осадочные породы могут ускорять реакции конденсации и диспропорционирования водорода (рис. 4-13, *л*). Удельная активность бурового шлама из интервала глубин 1500—3000 м колебалась от ~0,1 до 5.

Большие различия в величине каталитической активности отчасти обусловлены природой присутствующих катионов. Голдстейн проводил опыты с замещением катионов бентонитовой глины и установил, что каталитическая активность Al^{3+}-глины на три порядка выше каталитической активности Na^{+}-глины. Возможно, что каталитическая активность карбонатных пород связана с присутствием не только глинистых минералов, но и небольшого количества соединений железа или алюминия. Безводный $CaCO_3$ не обнаруживает каталитической активности. Однако в природной обстановке $CaCO_3$, вероятно, содержит много примесей, которые могут обладать каталитической активностью.

Присутствие воды замедляет реакции, но не прекращает их. При повышении содержания воды в алюмосиликатном катализаторе от 5 до 40 % скорость разложения *трет*-бутилацетата линейно уменьшается приблизительно вдвое по сравнению с первоначальной (рис. 4-14). Так как большинство нефтематеринских пород содержит меньше 40 % воды, этот фактор, видимо, не вызывает сильного снижения каталитической активности.

Прямого способа определения скорости каталитического крекинга в геологических условиях не существует, так как не известны активности и концентрации катализаторов в природной обстановке. Можно сравнить скорости каталитического и термического крекинга в лабораторных опытах и экстраполировать эти результаты на геологическое время, чтобы установить возможность таких реакций в природе. Используя опубликованные материалы и данные проведенных им анализов, Голдстейн [233] показал, что каталитический крекинг является, вероятно, главным процессом образования нефти при температурах до

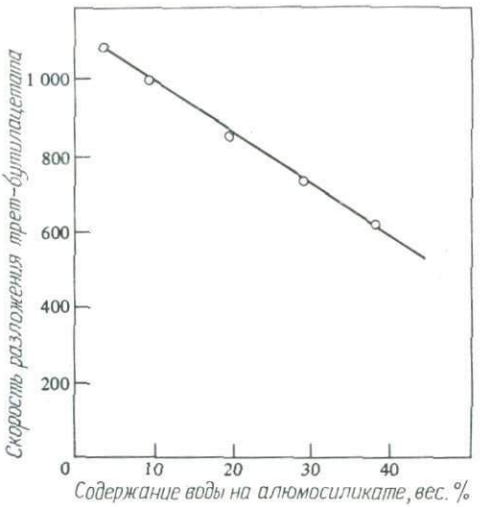


Рис. 4-14. Влияние воды на каталитическую активность (по Голдстейну [233]).

125°С. При более высоких температурах все большее значение приобретает термический крекинг. На рис. 4-15 показано изменение скорости каталитического и термического крекинга *н*-гексадекана в зависимости от температуры. В более ранней работе Гринсфелдера [241] рассматривается термический крекинг над обломками кварца и каталитический крекинг над слабоактивным алюмосиликатным катализатором. Для сравнения Голдстейн использовал в своих опытах с *н*-гексадеканом высокоактивный катализатор. Энергия активации каталитического крекинга с высоко- и слабоактивным катализатором составляла приблизительно 35 ккал/моль, о чем свидетельствуют почти одинаковые углы наклона линий на рис. 4-15. Угол наклона линии на таком графике зависит от величины энергии активации: чем больше энергия активации, тем больше угол наклона. Энергия активации термического крекинга равна 65 ккал/моль (угол наклона больше). Хотя для обоих катализаторов энергия активации одинакова, реакция происходит быстрее в присутствии высокоактивного катализатора, потому что пространственное строение этого катализатора и концентрация активных центров обеспечивают его более высокую эффективность по сравнению со слабоактивным катализатором.

Экстраполяция данных лабораторных опытов на низкотемпературные реакции показывает, что при 100°С для крекинга *н*-гексадекана в присутствии высокоактивного катализатора нужно несколько месяцев, а в присутствии низкоактивного ката-

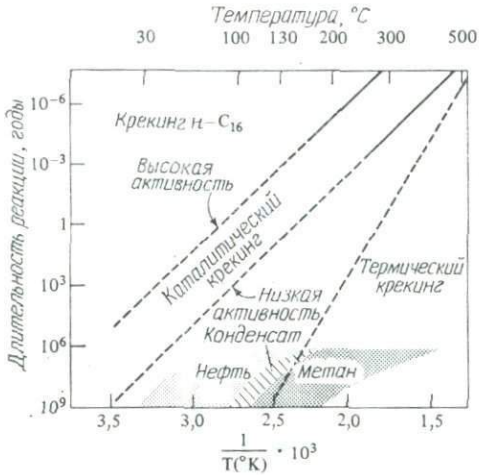


Рис. 4-15. Зависимость длительности реакции от температуры при термическом и каталитическом (в присутствии кислоты) крекинге *н*-гексадекана (по Голдстейну [233]).

Заштрихованные области показывают возраст пород и температуры, при которых происходит образование нефти и газа.

лизатора — около 1000 лет, в то время как для термического крекинга потребовался бы отрезок времени, превышающий возраст Земли.

На рис. 4-15 показаны также приблизительное время и температуры образования нефти и газа. Согласно этим данным, каталитические реакции играют важную роль при низкотемпературном образовании нефти, а термические реакции — при высокотемпературном образовании газоконденсата и газа. Так как температура является важным фактором и при каталитических, и при термических реакциях, первые в литературе часто называют *термокаталитическими* реакциями.

Каталитическая активность большинства осадков в природной обстановке ниже, чем в случаях, рассмотренных на рис. 4-15. Однако реакции образования углеводородов в природе могут требовать более низких энергий активации (меньший угол наклона линии на графике), чем крекинг *н*-гексадекана в опытах Голдстейна (рис. 4-15). По данным Соколова [568], энергия активации образования углеводородных газов при низкотемпературном нагреве морских илов составляет 12 ккал/моль. Энергия активации образования из торфа бензола и гексана в опытах Галуэя [218] была соответственно 24 и 27 ккал/моль. Кроме того, Галуэй нагревал смесь *н*-додеканола с раздробленным песчаником, содержащим линзы глины, и получил несколько углеводородных соединений; энергия активации образования гексена составляла 23 ккал/моль.

Энергию активации обычно определяют для превращений чистых химических соединений; для общего процесса, например,

образования углеводородных соединений из керогена можно определить псевдоэнергию активации. По данным Тиссо [606], псевдоэнергия активации образования различных компонентов нефти из керогена составляет: 20 ккал/моль для углеводородов, 15 ккал/моль для углеводородов, смол и асфальтенов и 14 ккал/моль для смол и асфальтенов. Энергия активации для природного процесса углефикации, по данным Карвейля [332], составляет от 8,4 до 30 ккал/моль. Согласно подсчетам Коннана [122], энергия активации и частотный фактор для порога интенсивного образования нефти, т. е. для температуры, при которой начинается интенсивное образование нефти из керогена, соответственно равны 13,8 ккал/моль и 10^6 $с^{-1}$.

Юнтген и Клейн [323] изучали кинетику образования метана из угля и высказали предположение, что энергия активации для нескольких одновременно протекающих реакций может быть ниже, чем для каждой реакции в отдельности. В качестве примера они приводят 8 реакций с одним и тем же частотным фактором (10^{15}·$мин^{-1}$), но с разной энергией активации (от 48 до 62 ккал/моль). Для совокупности этих реакций кажущаяся энергия активации составляет 20 ккал/моль, а частотный фактор — 10^4·$мин^{-1}$. Это может быть одним из объяснений низкой энергии активации многих природных химических процессов. В природе также, вероятно, происходит много отдельных реакций с низкой энергией активации, кинетика которых не изучена вследствие сложности природных систем. Широкий спектр легких углеводородов, обнаруженных в молодых слабо погруженных осадочных отложениях (табл. 4-11), свидетельствует от том, что реакции с низкой энергией активации, вероятно, более широко распространены в природе, чем считалось прежде.

Оценка энергии активации по данным лабораторных экспериментов с экстраполяцией на геологическое время в лучшем случае грубо приблизительна. Сноудон [564] отмечает, что разница между высокими значениями энергии активации в лабораторных опытах и низкими значениями энергии активации в природных процессах может также объясняться нелинейностью уравнения Аррениуса, различиями в механизмах реакции, взаимодействием частично измененных веществ, влиянием диффузии на кинетику реакций и изменением направления реакций при изменении температуры.

Роль температуры и времени в образовании нафтидов. Образование нефти и газа в промышленных количествах происходит в определенных температурных (глубина) и временны́х границах. Для поисков нефти и газа важно знать, как определяются эти границы. Для понимания взаимосвязей между временем и температурой особенно важное значение имеет понятие об энергии активации E_a.

Температура может компенсироваться временем в зависимости от величины энергии активации, если уравнение Аррениуса сохраняет силу. Например, если энергия активации образования углеводородов из керогена составляет 18 ккал/моль, то скорость реакции будет приблизительно удваиваться с повышением температуры на каждые 10°С. Это значит, что для образования одного и того же количества нефти при 110°С потребуется 25 млн. лет, при 100°С — 50 млн. лет, а при 90°С — 100 млн. лет. В действительности скорость образования углеводородов зависит от многих переменных, например от природы отдельных компонентов керогена, каждый из которых может одновременно участвовать во многих реакциях с разными энергиями активации, поэтому этот пример чисто условный. Однако он демонстрирует важную роль температуры в образовании нафтидов.

Если две реакции имеют одинаковый частотный фактор, но одна из них требует более низкой энергии активации, то при комнатной температуре последняя реакция будет происходить быстрее, чем реакция, требующая более высокой энергии активации. Однако при повышении температуры скорость более медленной реакции будет возрастать быстрее и может превысить скорость первоначально более быстрой реакции. Например, превращение аморфного керогена в углеводороды путем реакций, требующих низкой энергии активации, может начаться при 20°С, но скорость этих реакций с повышением температуры будет возрастать медленно. Напротив, реакция, требующая высокой энергии активации, например образование метана из углистого керогена, при низких температурах может быть незаметной, но при высоких температурах скорость ее может утраиваться на каждые 10°С прироста температуры, и при температурах выше 150°С эта реакция может стать преобладающей.

Скорость образования углеводородов из керогена, видимо, удваивается в среднем на каждые 10°С прироста температуры, но кероген настолько неоднороден, что это лишь приблизительная цифра. Скорости образования нефти и газа в различных материнских породах зависят также от состава керогена и каталитической активности минеральных компонентов пород.

Ларская и Жабрев [372] первыми показали, что образование углеводородов из керогена глинистых отложений возрастает логарифмически при линейном увеличении глубины, т. е. при повышении температуры. Они установили, что содержание битумоида (углеводороды+растворимые неуглеводородные соединения) в глинах западного Предкавказья в интервале температур 20—50°С изменяется очень мало, но при дальнейшем повышении температуры заметно возрастает. В юрских, меловых, палеоценовых и эоценовых отложениях интенсивное образование углеводородов начиналось при температуре 60°С и давлении

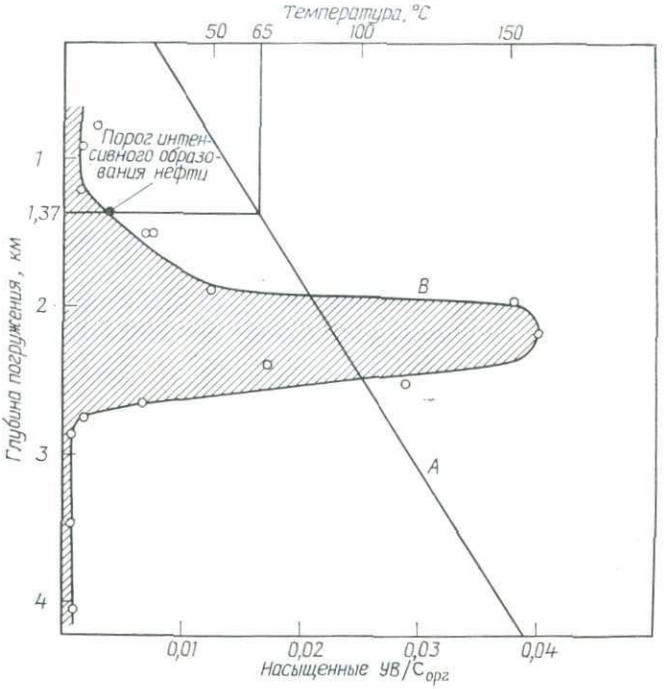


Рис. 4-16. Глубина зоны образования углеводородов в бассейне Дуала, Камерун (по Альбрехту [7]).

Линия *A* показывает изменение температуры с глубиной, линия *B* — изменение содержания насыщенных углеводородов с расчете на $C_{орг}$.

300 атм, что соответствует глубинам от 1200 до 1500 м. Выход углеводородов из образцов тонкозернистых глин возрастал с глубиной в 3—7 раз. Позднее Филиппи [465], Луи и Тиссо [390], Альбрехт [7] и другие исследователи наблюдали такое же усиление образования углеводородов с увеличением глубины залегания материнских пород в других осадочных бассейнах.

По Вассоевичу (см. [634]), эта зона интенсивного образования углеводородов соответствует «главной фазе нефтеобразования». Коннан [122] назвал глубину, на которой отмечается значительное увеличение содержания углеводородов, «порогом интенсивного образования нефти». Он построил график температурно-временно́й зависимости на основе уравнения Аррениуса для определения порогов интенсивного образования углеводородов в нескольких осадочных бассейнах. На рис. 4-16 видно, что в бассейне Дуала этим порогом является глубина 1370 м, эквивалентная температуре 65°С. На этой глубине отмечается

резкое усиление образования углеводородов, свидетельствующее о быстром увеличении скорости разложения керогена. Линия *A* на рис. 4-16 показывает повышение температуры с глубиной, а линия *B* — изменение содержания насыщенных углеводородов по отношению ко всему органическому углероду. Следует подчеркнуть, что такой характер изменения содержания углеводородов с глубиной установлен только для тонкозернистых материнских пород, но не для пород-коллекторов.

Коннан [122] исследовал образцы тонкозернистых пород из многих осадочных бассейнов земного шара для получения в мировом масштабе тех же данных, которые приводятся Альбрехтом для бассейна Дуала. В своих исследованиях по установлению связи между температурой, временем и глубиной резкого усиления образования углеводородов он использовал также опубликованные данные других авторов.

Пока не достигнут порог интенсивного образования нефти, из керогена образуется очень мало углеводородов. Поэтому Коннан [122] считает, что до этого момента отношение количества исходного керогена к количеству разложившегося керогена остается приблизительно постоянным. Это позволило ему следующим образом выразить связь температуры и времени на основе уравнения Аррениуса:

$$\ln t = \frac{E}{RT} - A,$$

где T — абсолютная температура в градусах Кельвина, t — время, A — частотный фактор.

Это уравнение означает, что между логарифмом времени и величиной, обратной температуре, существует линейная зависимость. На основе данных, полученных для разных бассейнов, Коннан построил полулогарифмический график зависимости между температурой и временем, видоизмененный вариант которого показан на рис. 4-17. Центральная линия в главной зоне образования нефти отражает общую связь между температурой и временем для порога интенсивного образования углеводородов в осадочных бассейнах. Рассматриваются только те бассейны, в которых современные температуры пород ненамного отличаются от максимальных температур их нагрева в прошлом. Коннан исключил те бассейны, в которых на температурный порог интенсивного образования нефти могли повлиять складкообразование, эрозия, вулканические процессы и гидротермальные явления. Температуры были измерены путем каротажа скважин. Они обычно на 10—15°С ниже истинных температур пород. Такая диаграмма может быть построена только для нефтематеринских пород. Как отмечалось выше, распределение залежей нефти по разрезу связано с процессами мигра-

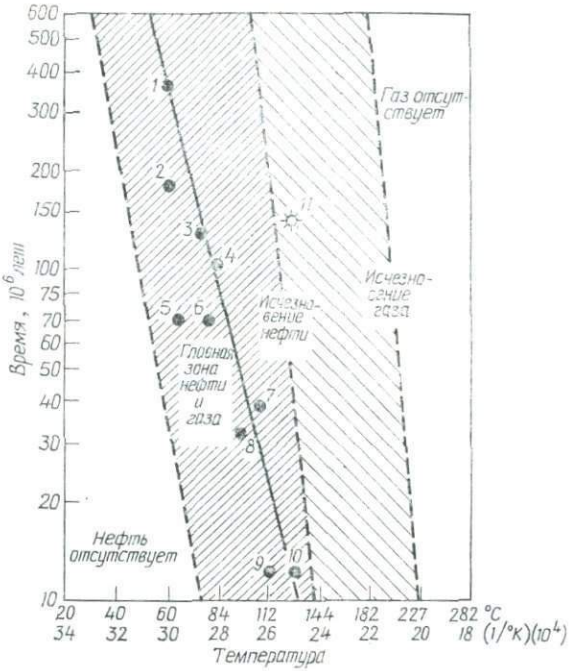


Рис. 4-17. Связь между температурой и временем процесса образования нефти и газа (по Коннану [122]).

Этот график можно использовать для оценки перспектив при разведочном бурении. В бассейнах, где геотермические градиенты низкие, а скорости осадконакопления высокие (нижний левый угол чертежа), осадочные отложения незрелые и неперспективные для поисков нефти и газа. Бассейны, в которых геотермические градиенты высокие, а скорости аккумуляции осадков низкие (верхний правый угол чертежа), также неперспективны, потому что нефть в них больше не образуется, а та, что когда-то образовалась, могла разрушиться. Области, перспективные на нефть, находятся в определенных температурно-временных границах. Для пользования этим графиком нужно знать максимальные температуры пород, которые могут не совпадать с современными температурами. Черные кружки — нефть, звездочки — газ. *Цифры на графике*: *1* — Амазонский бассейн, Бразилия; *2* — Парижский бассейн, Франция; *3* и *10* — Аквитанский бассейн, Франция; *4* — область Эль-Ааюн, Рио-де-Оро, Западная Африка; *5* — бассейн Дуала, Камерун; *6* и *8* — прибрежно-морской бассейн Таранаки, Новая Зеландия; *7* — бассейн Камарг, Франция; *9* — бассейн Лос-Анджелес, Калифорния; *10* — бассейн Вентура, Калифорния.

ции. Нефти могут быть генетически не связаны с ближайшими по отношению к ним тонкозернистыми породами.

Некоторые геохимики и палинологи для характеристики материнских пород используют термины *незрелые* и *зрелые*, чтобы показать, достигли или не достигли они такого состояния, при котором возможно образование нефти. Границей между незрелыми и зрелыми осадочными отложениями Коннан считает порог интенсивного образования нефти.

Угол наклона центральной линии на рис. 4-17 зависит от величины энергии активации E_a. По расчетам Коннана [122],

основанным на его собственных данных и данных других исследователей, энергия активации интенсивного образования нефти колеблется от 11 до 14 ккал/моль, что соответствует ранее полученным данным Тиссо и других исследователей о величинах энергии активации для процесса образования углеводородов из органического вещества осадочных пород. Коннан также установил, что температурный порог образования нефти для карбонатных пород выше, чем для глин. Это согласуется с представлениями о том, что энергия активации реакции разложения керогена в карбонатных отложениях должна быть выше, чем в глинах, в связи с более высокой каталитической активностью последних.

Значения энергии активации, рассчитанные по этой диаграмме, немного ниже истинных значений энергии активации процесса нефтеобразования. Для более точного определения E_a следует учитывать, что в осадочных бассейнах температура повышается приблизительно линейно в зависимости от времени от $\sim 15°C$ на поверхности до температуры, наблюдаемой на глубине (при равномерной скорости погружения и отсутствии изменений в величине геотермического градиента). С учетом этого фактора прирост E_a на каждые 5°C повышения температуры составит 15,5 ккал/моль, а не 14 ккал/моль, как следует из диаграммы Коннана. Эта разница невелика, потому что большинство реакций происходит при температурах, отличающихся от конечной температуры не более чем на 15°C. Худ и др. [284] установили это при разработке упрощенного метода определения уровня зрелости органического вещества осадочных пород по максимальной температуре и эффективному времени нагрева. Последнее определяется как время, в течение которого данный слой имел температуры, отличающиеся от максимальной не более чем на 15°C.

Диаграмма Коннана применима только для сравнительно непрерывно прогибающихся бассейнов. Если, например, девонские материнские породы в течение 380 млн. лет находились на глубине, соответствующей температуре 30°C, а затем быстро погрузились в зону температуры 100°C, где находились только 10 млн. лет, время нагрева не будет соответствовать возрасту этих отложений. Тиссо, Деро и Эспиталье [609] исследовали связь температуры и времени для бассейнов с периодическим погружением и воздыманием осадочных слоев.

Пунктирные линии на рис. 4-17, несколько наклоненные к линии зависимости температуры от времени, построены на основе данных, полученных путем измерения отражательной способности витринита (гл. 7). Они определяют границы зоны образования нефти в осадочном разрезе. Данных о глубинах распространения зоны образования газа очень мало, но исследо-

вание керогена осадочных пород из многих бассейнов показывает, что максимальная глубина образования газа соответствует глубинам, доступным для современных методов бурения.

Геологи-поисковики могут использовать диаграмму Коннана для общей оценки нефтегазоносности осадочных бассейнов. Из нее видно, что нефть не может образовываться в молодых, слабо прогретых осадочных отложениях, так как температуры в них недостаточно высоки для интенсивного образования нефти. В древних бассейнах с высокими температурами нефть и газ не образуются потому, что их материнские породы давно реализовали свой углеводородный потенциал. Следовательно, нефть и газ нужно искать в молодых бассейнах с высокими температурами пород или в древних бассейнах со сравнительно низкими температурами в границах, показанных на рис. 4-17. Конечно, необходимо знать, всегда ли температуры пород в рассматриваемых древних бассейнах были такими низкими и как долго существуют высокие температуры в молодых бассейнах. Для оценки перспектив нефтегазоносности термическая история бассейна важнее, чем современные температуры пород.

Изучение процессов образования нефти и газа в полевых условиях. Образование жидких и газообразных углеводородов при увеличении глубины погружения и температуры материнских пород было исследовано во многих осадочных бассейнах. Метан образуется биохимическим путем в верхних слоях осадочного разреза и аккумулируется вместе с углеводородами, унаследованными от живых организмов, и сложной смесью соединений азота, серы и кислорода, являющихся продуктами разложения органического вещества микроорганизмами. Некоторое количество углеводородов образуется в верхней части разреза до глубины 300 м в результате реакций, требующих очень небольшой энергии активации. Массовое образование углеводородов начинается только после повышения температуры до определенного порога. Этот температурный порог не одинаков для разных осадочных бассейнов и зависит от легкости разложения органического вещества и таких геологических факторов, как скорость осадконакопления. В типичном осадочном бассейне интенсивное образование нефти начинается при температуре около 50°С, достигает максимума при температуре около 90°С и заканчивается при температуре около 175°С. Этот пример приведен только для того, чтобы показать, что образование нафтидов в земной коре происходит в определенных температурных границах. Для конкретного осадочного бассейна эти границы определяются по данным о выходе углеводородов, получаемым путем анализа бурового шлама для достаточно большого интервала глубин. Ниже кратко рассматриваются некоторые примеры, описанные в работах разных авторов.

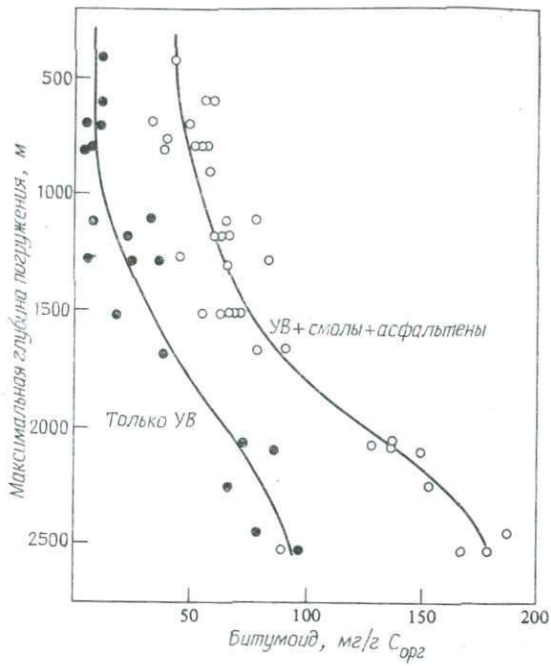


Рис. 4-18. Увеличение выхода углеводородов C_{15+} и хлороформенного битумоида в целом (углеводороды, смолы и асфальтены) в расчете на $C_{орг}$ с увеличением глубины залегания нижнетоарских глин Парижского бассейна (по Тиссо и др. [611]).

Самые детальные исследования с изучением происхождения отдельных групп углеводородов были проведены Тиссо и др. [611] в Парижском бассейне. На рис. 4-18 видно увеличение выхода тяжелых углеводородов C_{15+}, а также суммы тяжелых углеводородов и асфальтовых компонентов в интервале глубин 1200—1400 м, соответствующем современной температуре 60°С. Дюран и Эспиталье [179] получили похожие кривые изменения с глубиной содержания углеводородов C_1—C_{15} в тоарских глинах (рис. 4-19). Интересно отметить, что порог образования парафиновых и нафтеновых углеводородов соответствует глубине около 1300 м, в то время как порогом образования ароматических углеводородов является глубина $\sim$2000 м. Это может объясняться тем, что для реакций образования ароматических соединений требуется более высокая энергия активации, чем для реакций образования насыщенных углеводородов; другой причиной могут быть различия в степени каталитической активности.

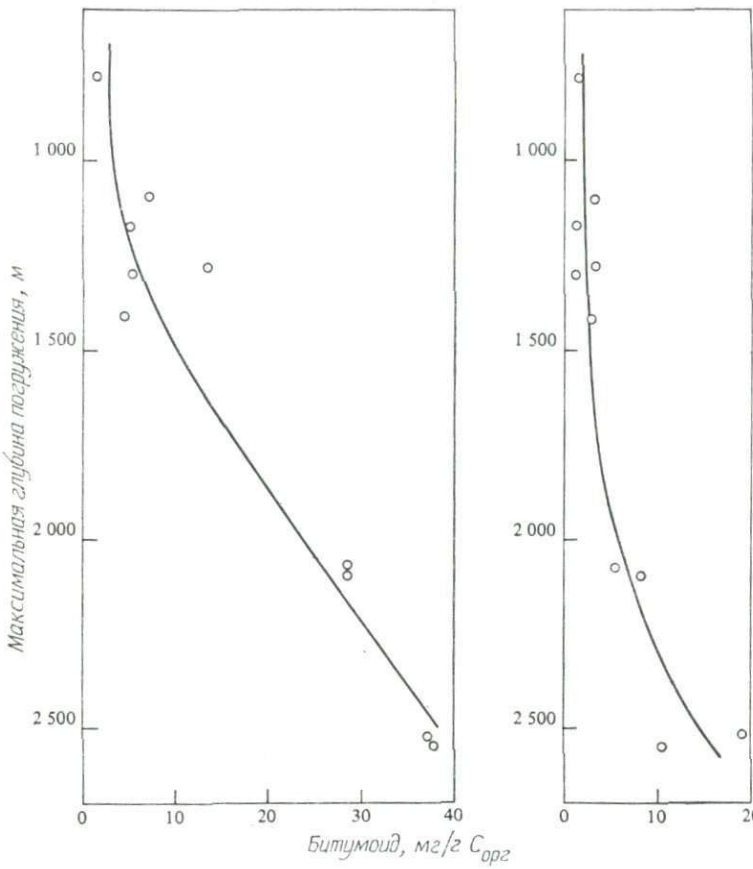


Рис. 4-19. Увеличение содержания парафиновых и нафтеновых углеводородов C_1—C_{15} *(слева)* и ароматических углеводородов C_6—C_{15} *(справа)* с глубиной в нижнетоарских глинах Парижского бассейна (по Дюрану и Эспиталье [179]).

Порог интенсивного образования нефти в майкопских глинах западного Предкавказья, СССР, находится на глубине около 2000 м, эквивалентной температуре 75°С [331] (рис. 4-20). Советские геохимики рассматривают этот порог как начало главной фазы нефтеобразования.

Исследования Филиппи [465] показали, что порог интенсивного образования углеводородов в бассейнах Лос-Анджелес и Вентура соответствует температуре 120°С в первом случае (рис. 4-21) и 130°С — во втором. На рис. 4-20 и 4-21 порог интенсивного образования углеводородов выделен по данным о выходе углеводородов C_{15+} на $C_{орг}$ или на всю породу.

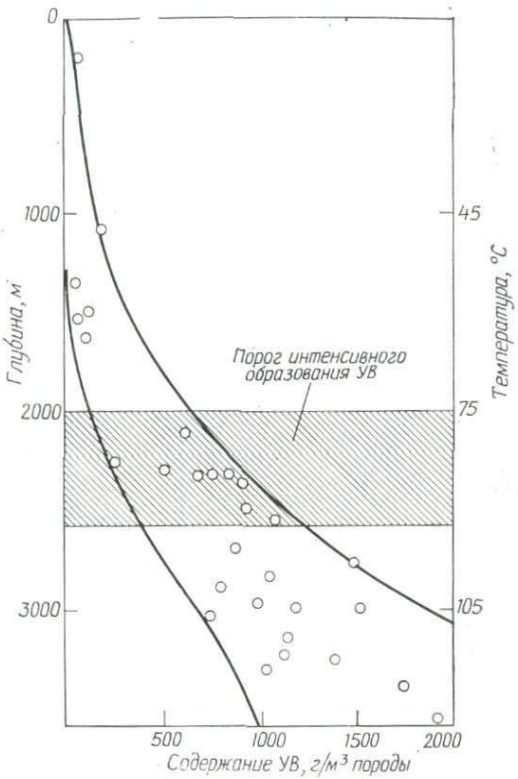


Рис. 4-20. Увеличение с глубиной содержания углеводородов C_{15+} в майкопских глинах западного Предкавказья, СССР (по Карцеву и др. [331]).

В Аквитанском бассейне интенсивное образование нефти начинается при температуре около 72°С, эквивалентной глубине 2500 м [373]. Максимум образования нефти наблюдается при температуре около 100°С (рис. 4-22). Интенсивное образование газа начинается на глубине более 4100 м, соответствующей температуре выше 120°С.

Ла-Плант [371] для определения порога интенсивного образования углеводородов в отложениях побережья Мексиканского залива использовал другой метод. Путем определения содержания в керогене углерода, водорода и кислорода он установил глубину, на которой наблюдается увеличение доли керогена, превращающегося в углеводороды. Как видно на рис. 4-23, интенсивное образование углеводородов начинается на глубине около 4000 м и при температуре 91°С.

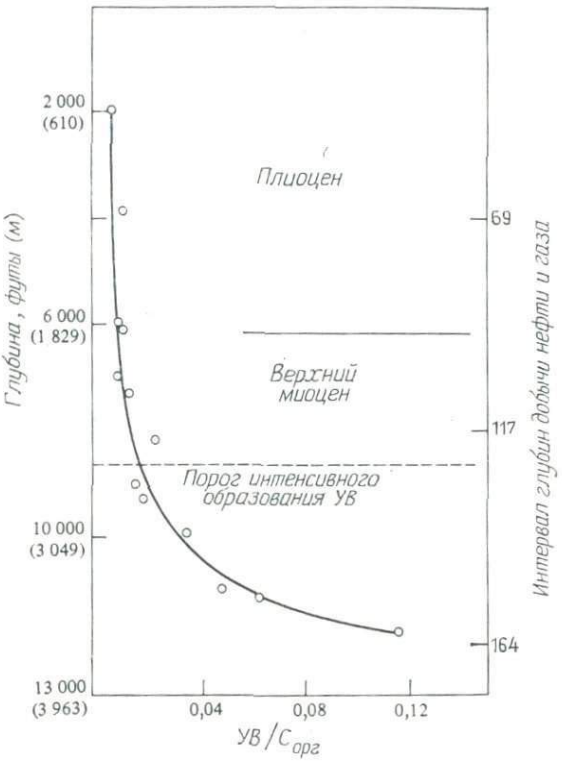


Рис. 4-21. Увеличение с глубиной содержания углеводородов C_{15+} в расчете на $C_{орг}$ в тонкозернистых материнских породах бассейна Лос-Анджелес (по Филиппи [465]).

Такого же типа кривые, показывающие интервал глубин образования нефти, могут быть построены для отложений, которые после погружения на большую глубину оказались поднятыми к поверхности. Если органическое вещество пород не изменилось в результате выветривания, то в них сохранятся признаки интенсивного образования тяжелых углеводородов. В качестве примера можно привести определение содержания углеводородов C_{15+} и растворимых азотистых, сернистых и кислородных соединений в образцах пород формации Фосфория в Вайоминге [110]. Были исследованы в основном невыветрелые образцы пород из обнажений. Путем реконструкции геологической истории этих отложений Клейпул установил глубины главной зоны образования углеводородов (рис. 4-24), где одновременно наблюдался максимум генерации побочных асфальтовых продуктов. Во время интенсивного образования углеводо-

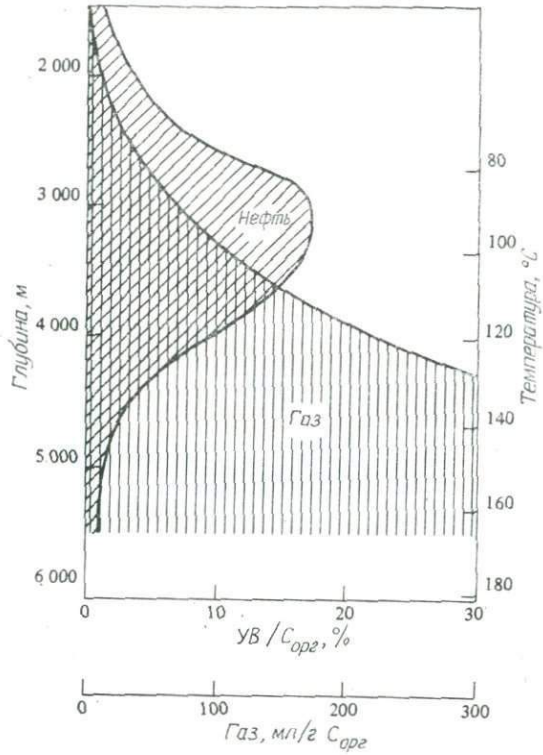


Рис. 4-22. Изменение с глубиной содержания жидких (C_{15+}) и газовых (C_1—C_3) углеводородов в тонкозернистых карбонатных породах Аквитанского бассейна (по Ле Трану [373]).

Максимум образования нефти наблюдается при температуре около 90°С до начала интенсивного образования газа.

родов стераны и тритерпаны, присутствующие в образцах с небольшой глубины, исчезали, вероятно, вследствие их превращения в конденсированные ароматические соединения. Это свидетельствует об изменении или деструкции биоорганических соединений во время интенсивной генерации нефти. Интересно отметить также то, что в зоне генерации нефти отношение H/C в керогене уменьшается от 1,25 до 0,6, так как водород керогена расходуется на образование нефти.

Во всех приведенных примерах рассматривается образование углеводородов в тонкозернистых породах. Эти данные ясно показывают, что образование углеводородов происходит в ограниченном температурном интервале, который может быть установлен путем анализа природных образцов и на основе данных

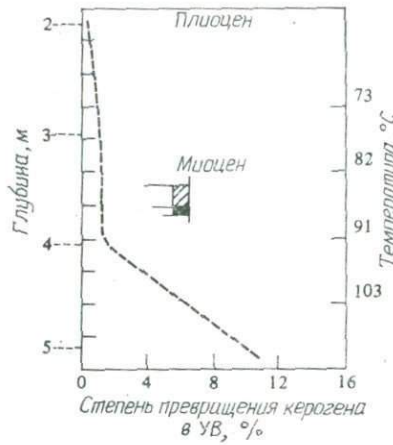


Рис. 4-23. Образование углеводородов из керогена в разрезе осадочных отложений района Западной дельты Миссисипи, побережье Мексиканского залива (по Ла-Планту [371]).

Штриховкой показан интервал распространения залежей газа, а черным цветом — нефти.

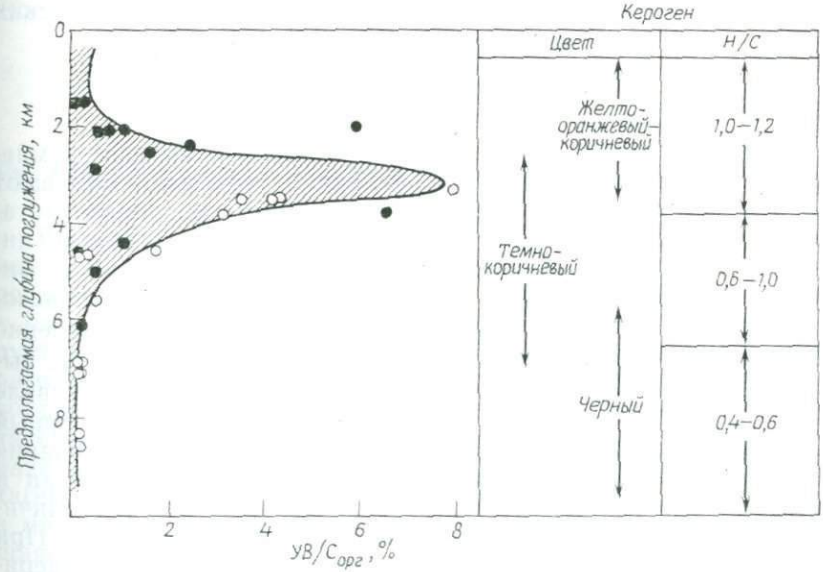


Рис. 4-24. Изменение содержания углеводородов C_{15+} в расчете на $C_{орг}$ и состава керогена в породах пермской формации Фосфория на западе США в зависимости от предполагаемых максимальных глубин их погружения (по Клейпулу и др. [110]).

Максимальное превращение керогена в углеводороды происходит в интервале глубин 2,5—4,5 км. Черные кружки — пачка Реторт, светлые кружки — пачка Мид-Парк.

лабораторных опытов, моделирующих природные процессы путем нагрева образцов. При бурении на нефть и газ в новых районах важно знать, прошли ли рассматриваемые отложения фазу интенсивного образования углеводородов, и если да, то каковы глубины начала, максимума и окончания образования углеводородов. Одних этих данных еще недостаточно для точного указания положения промышленных скоплений нефти и газа, так как оно зависит от многих других геологических факторов. Однако эти данные указывают интервал глубин, в пределах которого находятся материнские породы и наиболее перспективные зоны для поисков нефти и газа. Нет смысла бурить скважину до глубины более 6000 м, если кероген слишком незрелый для образования углеводородов или если он настолько обеднен водородом, что утратил способность генерировать углеводороды. Ограниченный интервал глубин и температур образования углеводородов является результатом термодинамической неустойчивости органического вещества в породах. Хотя нам не известны все стороны этого процесса, он изучен уже достаточно хорошо для эффективного использования данных геохимических исследований при поисках и разведке нефти и газа.

МЕТАМОРФИЗМ

Изменения минералов, вызванные действием высоких температур и давлений на больших глубинах, геохимики называют метаморфическими. Полагают, что низкотемпературный метаморфизм происходит при температурах 200—300°С. В этом интервале температур каолинит превращается в мусковит. Видимо, в этом же диапазоне температур заканчивается образование метана из органического вещества, которое постепенно превращается в антрацит и графит. Как отмечалось выше, высокоэнергетические реакции, начинающиеся в этом интервале температур, быстро заканчиваются, оставляя в породах черный углеродный остаток. Конечными продуктами преобразования любого осадочного органического вещества являются метан и графит. Термическое изменение органического вещества заканчивается на этой стадии низкотемпературного метаморфизма. При температурах выше 250°С органическое вещество уже не генерирует значительное количество углеводородов. Отношение H/C керогена при этой температуре обычно меньше 0,3, что типично для керогена филлита. Скважина, пройденная в кембрийско-ордовикских отложениях формации Арбакл в бассейне Анадарко, Оклахома, достигла глубины 9144 м, где отношение H/C в керогене оказалось равным 0,25. Это ниже эмпирически установленного минимума для образования метана (0,3).

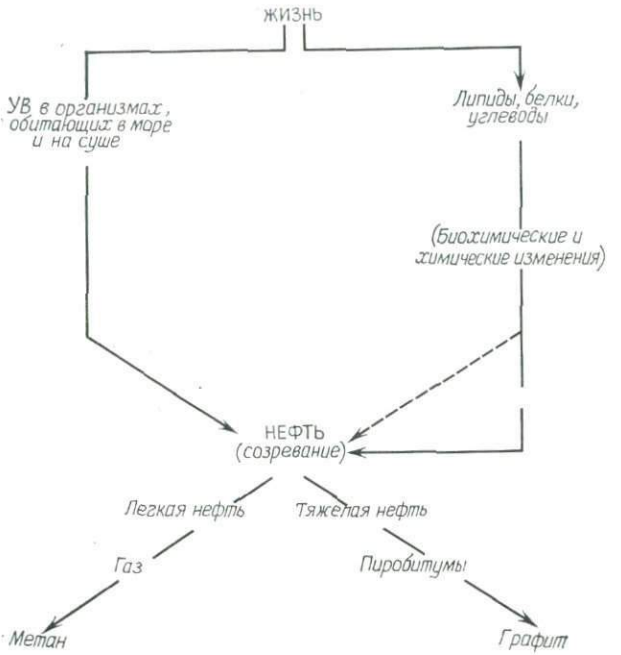


Рис. 4-25. Происхождение и эволюция нафтидов.

Весь процесс генерации нефти и газа может быть представлен в виде схемы, показанной на рис. 4-25. Некоторые углеводороды образуются в живых организмах и попадают в нефть в мало измененном виде. Другие углеводороды являются продуктами микробных процессов и раннедиагенетического преобразования липидов, белков и углеводов. Большинство углеводородов нефти и газа (вероятно, 80—95 %) образуется в результате термического преобразования керогена. Этот процесс называют *созреванием* или *термическим изменением* на стадии катагенеза. Образовавшаяся нефть продолжает изменяться и в материнских породах, и в залежах, в конечном счете превращаясь в метан, пиробитумы и графит.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Образование углеводородов в результате термического изменения органического вещества осадочных пород обусловливает температурную зональность распределения нефти и газа в земной коре. Процессы миграции мало влияют на картину распределения углеводородов, так как более 80 % углеводородов

в большинстве тонкозернистых осадочных отложений являются автохтонными [301]. В табл. 4-14 приведены результаты приблизительного определения массы углерода, присутствующего в виде углеводородов и асфальтовых (неуглеводородных) соединений в трех зонах созревания органического вещества [301]. Углеводороды подразделяются на следующие группы: метан (C_1), этан+пропан (C_2+C_3), бутаны—тетрадеканы (C_4—C_{14}) и пентадеканы—тетраконтаны (C_{15}—C_{40}). По терминологии нефтяников первые две группы соответствуют газу, третья группа включает бензин, керосин и легкий газойль, а в четвертую группу входят фракции от газойля до смазочного масла. В остатке ($>C_{40}$) содержатся в основном асфальтовые (неуглеводородные) соединения.

На рис. 4-26 показано относительное содержание разных фракций углеводородов в породах на стадиях диагенеза, катагенеза и метаморфизма. Заштрихованные площади соответст-

Таблица 4-14

Количество углеводородов и растворимых асфальтовых соединений в осадочных породах (неколлекторах) земной коры

Фация зрелости ОВ	Незрелое ОВ	Зрелое ОВ *	Метаморфизованное ОВ	
Стадия преобразования ОВ	Диагенез	Катагенез **	Метаморфизм	
Диапазон температур	0—50 °С	50—200 °С	>200 °С	
Масса углерода, 10^{18} г				Сумма
Углеводороды				
C_1	2	20	3	25
C_2+C_3	0,001	2	0	2
C_4—C_{14}	1	37	0	38
C_{15}—C_{40}	20	179	1	200
Асфальтовые соединения	110	164	1	275
Сумма	133	402	5	540

* ОВ — органическое вещество. Согласно представлениям Эванса и Стэплина [198] о фациях «метаморфизма органического вещества», температура окончания стадии зрелого органического вещества (образование нефти и газоконденсата) составляет около 175 °С. Их фация метаморфизованного органического вещества соответствует началу образования сухого газа. В этой книге нижней границей зоны катагенеза считается температура около 200 °С, близкая к температуре прекращения образования сухого газа.

** Включает третью (буроугольную) подстадию протокатагенеза, мезокатагенез и первую подстадию апокатагенеза, отвечающую отощенно-спекающимся углям [635].

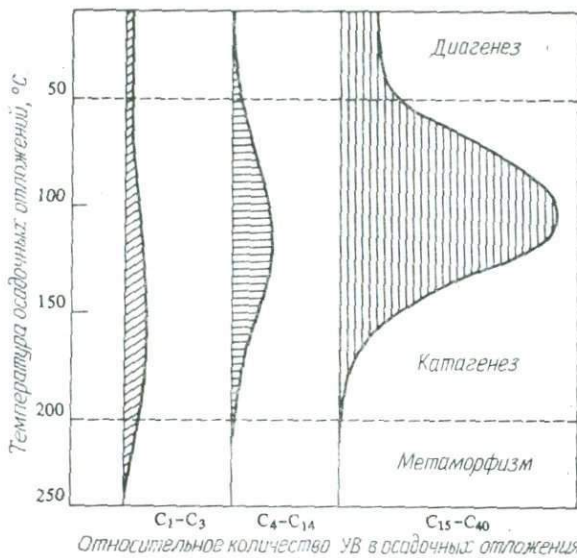


Рис. 4-26. Количественное распределение углеводородов в тонкозернистых породах-неколлекторах в зависимости от глубины (*по* Ханту [301]).
Площади, ограниченные кривыми, пропорциональны массе углерода.

вуют относительному количеству углеводородов (выраженному в массе углерода), присутствующему в осадочных отложениях на каждой из этих стадий. Температуры максимумов концентраций составляют 150—160°С для C_1—C_3 (преобладает метан), 110—120°С для C_4—C_{14} и 100°С для C_{15}—C_{40}.

На стадию диагенеза приходится около 7 % углеводородных газов, 9 % жидких углеводородов и 40 % асфальтовых соединений; на стадию катагенеза — 82 % газов, 91 % жидких углеводородов и 60 % асфальтовых соединений, а на стадию метаморфизма — около 11 % газов и следы растворимых углеводородов и асфальтовых соединений. Следовательно, наибольшее количество углеводородов и асфальтовых соединений содержится в зоне катагенеза. Действительно, в большинстве исследованных бассейнов основная масса углеводородов приходится на интервал температур от 60 до 150°С.

Следует подчеркнуть, что эти кривые показывают распределение углеводородов, количество которых выражено в массе углерода, в породах-неколлекторах. Для пород-коллекторов картина была бы иной вследствие большей подвижности легких углеводородов. Хедберг (личное сообщение, 1977) отмечал, что для многих нефтяных залежей в главной зоне образования нефти газовый фактор выражался цифрами от нескольких сотен до

тысячи и газ представлен в основном метаном. Если построить диаграммы, аналогичные рис. 4-26, для распределения залежей нефти и газа в осадочном разрезе по данным Вассоевича и др. [635], то площадь, ограниченная кривой C_1—C_3, составит от одной трети до половины суммы площадей, ограниченных двумя другими кривыми.

На стадии диагенеза в осадках присутствуют в основном высокомолекулярные углеводороды и асфальтовые соединения, содержание которых достаточно высокое. В результате аккумуляции этих веществ могли бы образоваться тяжелые асфальтовые нефти. Примером такой асфальтовой нефти ранней генерации является асфальт месторождения Розел-Пойнт, проникающий в Большое Соленое озеро, штат Юта, из современных осадков. Такие нефти ранней генерации встречаются очень редко. Большая часть асфальтовых залежей, приуроченных к верхней части разреза, содержит старые нефти, подвергшиеся выветриванию и биохимической деградации.

Схема распределения углеводородов, приведенная на рис. 4-26, показывает, что образование почти всех углеводородов, за исключением метана, заканчивается к концу стадии катагенеза. Это значит, что при бурении на больших глубинах, где температуры гораздо выше 200°С, остается надеяться на то, что ранее образовавшиеся углеводороды не рассеялись в результате диффузии или не подверглись деструкции при высокотемпературных реакциях.

Оценка количества метана в породах фации метаморфизованного органического вещества основана на очень ограниченном количестве данных. Эти цифры будут уточняться по мере получения новых данных при бурении глубоких скважин. Высокотемпературный метан образуется за счет разложения как нефти, так и керогена. Однако некоторые геохимики, например Бейлисс (личное сообщение, 1976), исследовавшие большое количество образцов из многих осадочных бассейнов, установили, что в тонкозернистых породах при температурах, значительно превышающих 200°С, метан часто отсутствует или содержится только в виде следов. Это означает, что либо основное образование метана заканчивается раньше, либо метан, образующийся при высоких температурах, быстро рассеивается в результате диффузии или разрушается. Известно, что при высоких температурах элементная сера взаимодействует с метаном, в результате чего образуется сероводород. Баркер и Кемп [44] считают, что при высоких температурах метан может взаимодействовать с водой, образуя углекислый газ и водород.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Нефть состоит из углеводородов, часть которых непосредственно унаследована от живых организмов, а часть образовалась в результате термического преобразования первоначально неуглеводородного биоорганического вещества после его захоронения в осадках. На долю первых приходится около 9 % всех углеводородов в осадочных отложениях, на долю вторых — 91 %.

2. Количество углеводородов, образовавшихся без участия организмов, очень незначительно с точки зрения их промышленного использования.

3. Хемофоссилии — это молекулы, углеродный скелет которых может быть прослежен от живых организмов до современных осадков, осадочных пород и нефти. Типичные хемофоссилии — порфирины (хлорофилл), терпеноиды (пристан, фитан, стераны, гопаны), нечетные *н*-парафины и *изо*- и антеизоалканы.

4. Органическое вещество пород (кероген) включает структуры, унаследованные от углеводов, белков и липидов, при термическом преобразовании которых образуются углеводороды. Липиды по составу ближе всего к углеводородам и являются наиболее вероятными предшественниками нефтеобразующих соединений.

5. Углеводороды в живых организмах, как правило, имеют очень простой состав; среди биоуглеводородов преобладает лишь несколько соединений в отличие от нефтей, которые представляют собой сложную смесь сотен углеводородов.

6. Нечетные *н*-парафины и олефины C_{15}—C_{21} синтезируются в морских организмах, в то время как наземные растения синтезируют главным образом более высокомолекулярные *н*-парафины и олефины C_{27}—C_{35}. Растения солоноватых водоемов синтезируют олефины C_{19}—C_{27}.

7. Продуктами биосинтеза и раннего диагенеза являются нечетные *н*-парафины, 2- и 3-метилпарафины, нафтены (из терпеноидов и стероидов) и следы ароматических углеводородов, образующихся за счет ароматизации нафтенов и терпеноидов и разложения лигнина.

8. Три главные стадии образования нафтидов в осадочных отложениях земной коры: *диагенез* — биохимическое, физическое и химическое изменение органического вещества, предшествующее заметному воздействию температуры; *катагенез* — термическое изменение органического вещества; *метаморфизм* — высокотемпературное преобразование. Приблизительные температурные границы этих стадий: 50—60°С, 175—200°С и >200°С соответственно. Наибольшее количество углеводородов нефти образуется из органического вещества осадочных отложений при температурах от 60 до 150°С.

9. Самый важный фактор образования нафтидов — термическая история материнских пород.

10. Углеводороды нефти отщепляются от органо-минерального комплекса в результате реакций, кажущаяся энергия активации которых 10—20 ккал/моль. Каталитический крекинг, видимо, является главным процессом образования углеводородов в осадочных отложениях при температурах до ~125°С. При более высоких температурах усиливается роль термического крекинга.

11. В осадочных бассейнах порог интенсивного образования нефти соответствует температурам от 50 до 130°С. В конкретных условиях эта температура зависит от состава керогена, каталитической активности минерального вещества, химических условий в материнских породах и скорости осадконакопления. Порог образования нефти в любой скважине может быть установлен путем геохимического исследования шлама.

12. Для оценки перспектив нефтегазоносности осадочного бассейна нужно знать его термическую историю. Нефть может образовываться в древних бассейнах со сравнительно низкими температурами пород и в молодых бассейнах с высокими геотермическими градиентами. В молодых осадочных бассейнах с низкими температурами пород нефть не может образовываться, если не считать присутствующих здесь следов нефти, а в древних непрерывно погружавшихся бассейнах с высокими температурами пород она обычно уже разрушена.

13. Распределение нефти и газа в осадочных породах земной коры следующее. Около 7 % углеводородных газов, 9 % жидких углеводородов и 40 % асфальтовых неуглеводородных соединений приходится на зону диагенеза. Зона катагенеза содержит 82 % газа, 91 % жидких углеводородов и 60 % асфальтовых веществ. В зоне метаморфизма находится около 11 % углеводородных газов и следы более высокомолекулярных углеводородов.

14. В тонкозернистых породах с температурами, значительно превышающими 200°С, обнаружено лишь небольшое количество метана. Следовательно, температура 200—250°С является пределом для образования метана в материнских породах. Если глубоко погребенные залежи теряют значительное количество метана в результате физических или химических процессов, поиски промышленных залежей на глубинах более 9000 м могут оказаться малоперспективными.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

American Association of Petroleum Geologists (AAPG). Origin of petroleum. Reprint Series Nos. 1 and 9 (selected papers reprinted from Bulletin of

the American Association of Petroleum Geologists). Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 402 pp., 1950—1969.
Breger I. A. Organic geochemistry. New York: Pergamon Press, 658 pp., 1963.
Davis J. B. Petroleum microbiology. New York: Elsevier, 604 pp., 1967.
Dott R. H., Reynolds M. J. Sourcebook for petroleum geology, Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 471 pp., 1969.
Eglinton G., Murphy M. T. J. Organic geochemistry. New York: Springer-Verlag, 828 pp., 1969.
Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества.— М.: Наука, 315 стр., 1964.
Вассоевич Н. Б. Источник нефти — биогенное углеродистое вещество.— Природа, № 3, стр. 58—69, 1971.

Глава
5

КАК ОБРАЗУЕТСЯ ГАЗ

Природный газ — это газовая фаза нафтидов (petroleum). Обычно газ в залежах содержит 70—100 % метана, 1—10 % этана, еще меньшее количество более высокомолекулярных углеводородов до гексанов включительно и следы углеводородов C_7—C_9. Содержание неуглеводородных компонентов: углекислого газа, азота и сероводорода — может колебаться от очень низких концентраций до 100 %. Некоторые природные газы содержат до 8 % гелия и до 15 % водорода. Природный газ называют сухим, если он содержит менее 0,013 л/м³ способных конденсироваться жидкостей, и жирным, если содержание последних в нем более 0,04 л/м³. Термины sweet и sour по отношению к газам означают соответственно бедный и богатый сероводородом. В залежах газ находится в свободном газовом или в сжиженном состоянии или растворен в нефти или воде. Вассоевич и др. [635] отмечают, что во всем мире количество нефти в залежах в 2—3 раза превышает количество газа.

Однако большая часть газа, содержащегося в осадочных породах, рассеяна в породах-неколлекторах или растворена в подземных водах. Отношение количества рассеянного и растворенного газа к количеству газа в залежах для осадочных бассейнов колеблется от 10 : 1 до 200 : 1 [635, 693]. В масштабах всей Земли осадочные породы-неколлекторы содержат приблизительно в 10 раз больше нефти, чем газа [301]. Получается, что коллекторы содержат больший процент газа, генерированного органическим веществом тонкозернистых пород, чем образованной этими же породами нефти, если не учитывать, что более половины всего газа в залежах образуется, вероятно, в результате крекинга нефти.

В этой главе рассматривается происхождение природного газа и некоторые особенности его аккумуляции. В следующих трех главах более подробно описано распространение газа.

ИСТОЧНИКИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Источники углеводородных и неуглеводородных компонентов природного газа многообразны. Их перечень с указанием возможного значения дан в табл. 5-1. Главным источником важ-

Таблица 5-1

Источники компонентов природного газа

Источник	Порядок распределения источников по значению					
	CH_4	CO_2	N_2	H_2S	He	H_2
Термическое разложение органического вещества в осадочных отложениях	1	1	1	1		1
Биохимическая деградация органического вещества в осадках	2	4				
Углефикация	4	3	2			
Термическое изменение нефти и асфальта	3			2		
Диффузия из магматических и метаморфических пород			3		1	
Разложение карбонатных пород при высоких температурах		2				
Атмосферный воздух			4			

нейших компонентов природного газа CH_4, CO_2, N_2 и H_2S является термическое разложение органического вещества осадочных пород. Большое количество CO_2 образуется также в результате разложения карбонатных пород при высоких температурах и давлениях. В процессе углефикации из углей и рассеянного углистого вещества осадочных пород образуются CH_4, CO_2 и NH_3; последний в соответствующих условиях окисляется до N_2 [227]. В результате высокотемпературных реакций на больших глубинах из нефти образуются CH_4 и H_2S. Считается, что гелий и часть азота диффундируют из магматических и метаморфических пород [434]. Небольшая часть азота, вероятно, попадает в осадки вместе с атмосферным воздухом [680].

Данные о значении различных источников газа, приведенные в табл. 5-1, являются средними для земного шара. Для любой конкретной залежи относительное значение этих источников может быть иным. Например, в бассейне Делавэр—Вал-Верде на западе США источником CO_2 считается термическое разложение $CaCO_3$, вызванное магматическими интрузиями. Источником значительной части метана в залежах, расположенных на больших глубинах, где господствуют высокие температуры, может быть крекинг нефти. Для оценки роли возможных источников газа в образовании залежи нужно хорошо знать геологическую историю данной залежи. Происхождение главных компонентов природного газа рассматривается в рамках диагенеза и катагенеза.

ДИАГЕНЕЗ

В результате деятельности микроорганизмов в приповерхностных осадках образуются следующие газы: CO_2, H_2, H_2S, CH_4, NH_3 и N_2. Главный компонент свободных газов в осадках — метан; второстепенные компоненты — CO_2 и N_2. Большая часть CO_2 растворена в подземных водах в виде HCO_3^-. Водород расходуется на восстановление сернистых, азотистых и кислородных соединений. H_2S взаимодействует с тяжелыми металлами или окисляется до S. Часть N_2 восстанавливается до NH_3, который адсорбируется глинами в виде иона NH_4^+ или остается в растворе. Хаммонд [251] обнаружил в газовых включениях в керне осадков из желоба Кариако около 90 % CH_4, 8 % CO_2 и 2 % N_2 и C_2H_6. Этот газ близок по составу к биогенному газу, добываемому в Японии в течение нескольких лет [416].

Газы, образующиеся в морских осадках

	Реакция	Продукт
Аэробная зона	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ $2H_2S + O_2 \rightarrow S + 2H_2O$	Углекислый газ
Анаэробная зона	$CH_2O + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	Водород
Восстановление сульфатов	$4H_2 + SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	Сероводород
Восстановление CO_2	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	Метан
Присоединение азота	$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$	Аммиак
Восстановление нитратов	$10H_2 + 4HNO_3 \rightarrow 2N_2 + 12H_2O$	Азот

Здесь перечислены реакции образования газов в поверхностных осадках. Для анаэробных реакций необходимы восстановительные условия и наличие водорода. В морских осадках в верхней части анаэробной зоны, где содержатся сульфаты, господствуют сульфатредуцирующие бактерии. S^{2-} (в виде HS^-) взаимодействует с тяжелыми металлами, например железом (FeS), а при отсутствии тяжелых металлов выделяется в виде H_2S, который легко растворяется в подземных водах и на границе с аэробной зоной превращается в свободную серу под действием бактерий, окисляющих серу. Более подробно природа и последовательность аэробных и анаэробных реакций в морских осадках описаны в работе Клейпула [105].

Окислительная или восстановительная обстановка в осадках, как отмечалось в гл. 4, обычно определяется значениями Eh. Зобелл [688] исследовал 1000 образцов океанических донных осадков и установил, что значения Eh для этих осадков ко-

леблются от +0,35 до —0,50 В, а pH — от 6,4 до 9,5. Восстановительная обстановка в осадках усиливается с глубиной и более резко выражена в тонкозернистых отложениях. В большинстве осадков, за исключением хорошо аэрируемых песков, кислород практически исчезает на глубине нескольких метров. В анаэробных условиях энтеробактерии сбраживают органическое вещество и образуют водород и углекислый газ. Зобелл [689] отмечал образование водорода при значениях Eh от —0,05 до —0,45 и pH от 5,5 до 9,8.

Хотя водород образуется в широком диапазоне условий, он почти сразу же расходуется на восстановление азотистых, сернистых и кислородных соединений. При отсутствии сульфатов, например, в пресноводной обстановке происходит восстановление углекислого газа и образование метана. Клейпул [105] отмечал, что при наличии сульфатов в морских осадках метан обычно не образуется до тех пор, пока не будут восстановлены все сульфаты. Очевидно, метаногенные бактерии не выдерживают конкуренции в борьбе за водород с сульфатредуцирующими бактериями. Однако если образование метана уже началось, оно, видимо, не прекращается при дальнейшем притоке сульфатных вод. Эмери и Хогган [187] отмечали, что во впадине Санта-Барбара образование метана начинается на глубине около 100 см от поверхности осадков. Накаи [440] наблюдал образование метана в верхнем 15-сантиметровом слое осадков двух озер Японии. По данным Уилана [656], в дельте Миссисипи образование метана начинается на глубине около 70 см от поверхности осадков, после того как концентрация сульфатов становится ниже средней (3 ммоль/л). Аммиак образуется путем восстановления N_2 и дезаминирования белков. В большинстве осадков азот с глубиной исчезает, а содержание аммиака увеличивается. Многие современные осадки характеризуются высоким содержанием серы, которая образуется за счет биохимического окисления H_2S.

Бактерии могут образовывать метан из метанола и других органических соединений, содержащих кислородные группы. Из продуктов жизнедеятельности микроорганизмов наряду с метаном были выделены следы этана и пропана. Олефины, например этилен, образуются в грибах и гниющих фруктах. Дейвис и Скуайрс [135] получили этан, этилен, пропан и пропилен при микробном сбраживании целлюлозы. Юранек [324] также наблюдал образование этана, пропана и бутана при сбраживании целлюлозы. Таким путем, вероятно, образуются тяжелые газообразные углеводороды, отмечающиеся в виде следов в составе газов современных осадков.

Вебер и Туркельтауб [646] провели широкие исследования

Таблица 5-2

Соотношение концентраций метана и его гомологов в осадках Черного моря (скв. 380, рейс 42B, DSDP)

Отношение углеводородов (об.)	Глубина, м	
	50	1000
C_2H_6/CH_4	10^{-5}	10^{-3}
C_3H_8/CH_4	$0{,}5\cdot10^{-5}$	10^{-4}
C_4H_{10}/CH_4	10^{-6}	$0{,}5\cdot10^{-4}$
C_5H_{12}/CH_4	$0{,}5\cdot10^{-6}$	10^{-5}

образования газовых углеводородов в современных морских осадках СССР. Образцы современных осадков из Каспийского, Азовского и Черного морей хранились в герметически закрытых стеклянных банках в течение разного времени: от нескольких дней до 9,5 лет. В результате анализа свободного газа были обнаружены углеводороды от этана до пентана в количестве до 0,18 % объема газовой фазы. Эти же углеводороды были получены при разложении морских растений, таких, как *Zostera*.

Малышек и др. [414] изучали газовые продукты процесса брожения в илах в контролируемых условиях, близких к природным. Газы выделялись на разных стадиях реакции. Авторы отмечают, что при медленном брожении единственным углеводородом, образующимся в осадках, был метан. Опыты проводились в течение длительного времени: от нескольких месяцев до 2,5 лет. При более активном брожении в первые месяцы образовывался только метан, после чего начали появляться в небольшом количестве пропан, бутаны и пентаны. Авторы пришли к выводу, что гомологи метана образуются на поздних стадиях разложения органического вещества биохимическим путем или без участия микроорганизмов. Было отмечено также, что для образования гомологов метана более важны тип органического вещества и наличие восстановительных условий, чем общее содержание органического вещества в осадках.

В результате анализа углеводородов C_2—C_5 в образцах из скважины глубиной 1000 м, пробуренной в Черном море [308], было обнаружено постепенное увеличение концентрации гомологов метана (табл. 5-2). Однако хотя содержание этана на глубине 1000 м в 100 раз выше, чем в верхних слоях осадков, оно составляет не более 0,1 % содержания метана на этой глубине. Клейпул [106] определил отношение этан/метан в газе из керна, отобранного в разных океанических впадинах при глубоковод-

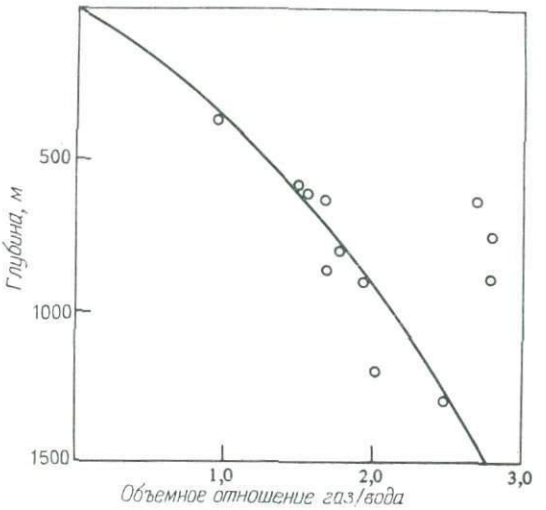


Рис. 5-1. Кривая изменения с глубиной *теоретического* отношения газ/вода (по Сугисаки [587]).
Кружки соответствуют пробам из южной части газодобывающего района Канто.

ном бурении. Везде обнаружено повышение концентрации этана с глубиной, происходящее, однако, с разной скоростью в зависимости от значения геотермического градиента, возраста осадков, типа органического вещества и его количества. Например, в холодном Алеутском глубоководном желобе на глубине 200 м от поверхности раздела вода—осадок отношение C_2/C_1 составляло 10^{-5}. В южной части Красного моря, где геотермический градиент равен 7°C/100 м, отношение C_2/C_1 на такой же глубине от поверхности осадков было 10^{-3}. Пока неясно, образуются ли эти гомологи метана абиогенным или биогенным путем, однако предполагается *первое* [105].

Все эти наблюдения показывают, что хотя углеводороды C_2—C_5 и образуются на стадии диагенеза, но количество их настолько невелико, что они не представляют промышленного интереса. Метан — единственный углеводород, образующий значительные скопления в зоне диагенеза. Но даже метан образуется только там, где имеют место восстановительные условия и в поровых водах *нет растворенного* кислорода и сульфатов. По данным Клейпула и Каплана [108], образование биогенного метана в этих условиях, видимо, ограниченно и его концентрация в поровых водах тонкозернистых осадков составляет около 10—20 ммоль/л. В некоторых тонкозернистых отложениях биохимическое образование метана может происходить от поверхности до глубины в несколько сотен метров.

Скопления биогенных газов. С середины 20-х до 60-х годов основная добыча газа в Японии велась из плиоценовых и плейстоценовых отложений, в пластовых водах которых содержится растворенный метан в концентрациях, близких к насыщению. Биогенная природа этого газа была впервые установлена Накаи [440] и Сугисаки [587]. Месторождения такого типа подробно описаны в работе Марсдена и Каваи [416]. Этот газ содержит 90—97 % CH_4, 1—8 % CO_2, 0,5—3 % N_2 и менее 0,01 % C_2H_6. Его добывают из минерализованных вод хорошо проницаемых песков или гравийников впадин морских или лагунных частей осадочных бассейнов. Атмосферные воды в верхней части структур ограничивают область распространения минерализованных вод проницаемыми слоями нижней части структур. Мощность продуктивных горизонтов составляет от 10 до 40 м, пористость 30 % и проницаемость от нескольких до 50 Д. Для промышленной добычи газа необходима высокая проницаемость пластов, так как отношение газа к воде колеблется от 0,5 в верхних зонах до 2,7 в глубоких зонах и пластовые давления обычно низкие. Продуктивные горизонты встречаются до глубины 2000 м, но основная добыча газа ведется с глубин менее 1000 м.

На рис. 5-1 видно, что отношения газ/вода очень близки к максимальной растворимости метана при данных пластовых температурах и давлениях. Кривая на этом рисунке показывает теоретическое изменение с глубиной отношения объема газа к объему воды, а кружки соответствуют образцам из южной части газоносной области Канто [587]. Содержание газа в воде на глубине около 1000 м составляет 2 м³/кл. Соленость вод увеличивается от 2 г/л на глубине 150 м до 34 г/л на глубине 1500 м. Сульфаты отсутствуют, что является одним из условий для образования метана.

Необычный биогенный метан обнаружен в озере Киву, одном из африканских рифтовых озер. В глубоководной части озера содержится около 50 км³ метана. Определение изотопного состава углерода показывает, что метан образовался путем биохимического восстановления CO_2, источником которого были локальные вулканические выделения. Максимальная концентрация метана 0,37 м³/кл.

По данным Колмана [114], определенный радиоуглеродным методом абсолютный возраст газа из 22 скважин, пробуренных в отложениях ледникового происхождения в бассейне Иллинойс, менее 40 000 лет. Источником этого газа (метан) является биохимическое разложение органического вещества осадков.

Гидраты метана. Гидраты газов — это кристаллические соединения, в которых кристаллическая решетка воды, характерная для льда, расширена и содержит полости, заполненные молекулами газов. Это твердые вещества, по внешнему виду похо-

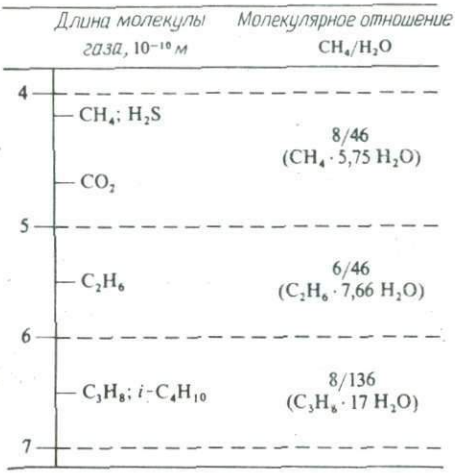


Рис. 5-2. Связь между структурой гидрата и соотношением количества молекул газа и воды в его элементарной ячейке.

жие на мокрый снег, существующие при температурах выше и ниже точки замерзания воды в особых условиях температур и давлений. Молекулы воды образуют элементарные ячейки двух типов (более подробно эти структуры описаны в работе Хитчона [272]). Малая структурная ячейка состоит из 46 молекул воды, удерживающих до 8 молекул метана. Кроме метана эта структурная ячейка может включать молекулы H_2S, CO_2 и C_2H_6. Более крупная элементарная ячейка состоит из 136 молекул воды. Она может включать молекулы таких газов, как пропан и изобутан. Только упомянутые газовые углеводороды могут образовывать гидраты. Молекулы пентанов и *н*-бутана для этого слишком велики. На рис. 5-2 показана связь между размером молекул газов и количественным соотношением молекул газа и воды в гидратах. При полном заполнении ячеек метаном в одном кубическом метре гидрата при стандартных температуре и давлении будет содержаться около 172 м^3 метана. Требин и др. [620] установили, что гидраты образуются даже при заполнении метаном только трети всех ячеек, что составляет около 60 м^3 метана на кубический метр гидрата при стандартных условиях. Формула гидрата метана при полном заполнении структурных ячеек молекулами метана следующая: $CH_4 \cdot 5{,}75\ H_2O$. Как показали измерения, на одну молекулу метана в гидратах обычно приходится 6—7 молекул воды.

На рис. 5-3 показана *TP*-диаграмма образования гидратов метана и газа с плотностью 0,6 г/см^3 [334]. Гидраты образуются при повышении давления и разрушаются при повышении темпе-

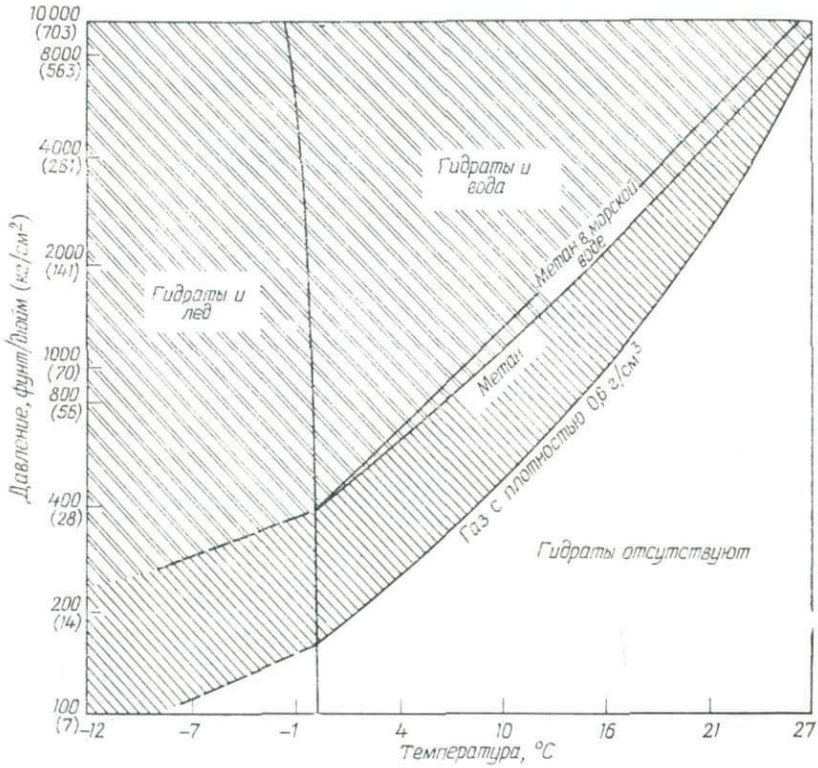


Рис. 5-3. *PT*-диаграмма образования гидратов газов.
Использованы данные Каца и др. [334].

ратуры. При нормальном градиенте давления гидрат метана образуется под слоем многолетней мерзлоты мощностью около 274 м, если в осадках содержится достаточное количество метана. На континентальных окраинах, где температуры на дне океана составляют около 2°С, гидрат метана может образоваться в поверхностных осадках при высоте столба воды около 335 м. Смешанные гидраты (метан плюс другие газы, указанные на рис. 5-2: этан, пропан, изобутан, углекислый газ и сероводород) образуются при более низком давлении, чем чистые гидраты метана. При температуре 4,4°С для образования гидрата газа с плотностью 0,6 г/см³ требуется давление 17,6 кг/см² (абсолютное), а для образования гидрата метана — 42,2 кг/см². Повышение солености воды снижает температуру гидратообразования, причем этот эффект выражен сильнее при высоких температурах. На рис. 5-3 пунктирной линией показана граница образования гидрата метана с морской водой.

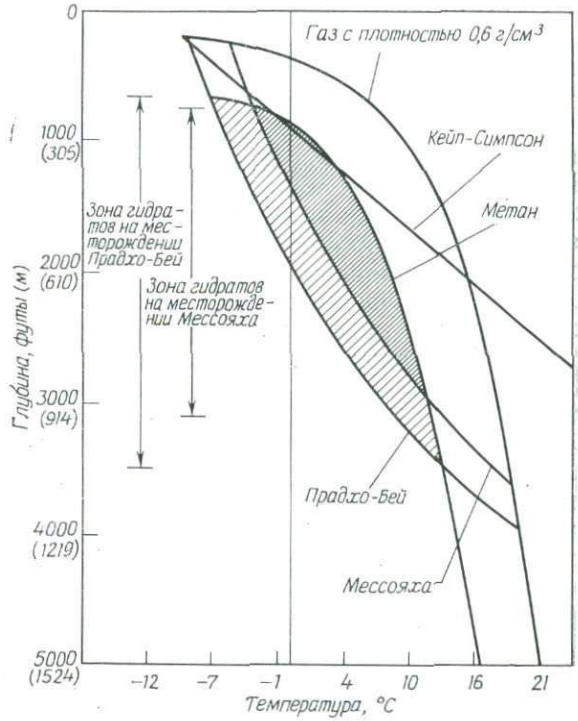


Рис. 5-4. Кривые изменения температуры с глубиной, позволяющие предсказать глубину распространения и мощность зоны газогидратов.

В зоне многолетней мерзлоты геотермический градиент ниже, чем в более глубоких частях разрезов месторождений Мессояха и Прадхо-Бей. Использованы данные Холдера и др. [278] и Макогона и др. [413].

Так как давление, необходимое для образования гидратов газов, растет логарифмически при линейном повышении температуры, очевидно, что в большинстве осадочных бассейнов гидраты будут разрушаться при температурах 21—27°С, так как давление при этих температурах недостаточно высоко для их сохранения. В связи с этим граница зоны гидратообразования должна проходить на глубине около 1500 м.

Кац [333] построил кривые температура—глубина образования гидратов газов, позволяющие предсказать глубины зоны гидратообразования (рис. 5-4). На рис. 5-4 показаны кривые для метана и газа с плотностью 0,6 г/см³ при градиенте гидростатического давления $\sim 0{,}1$ кг/(см²·м) (эффект повышения солености не учитывается). Чтобы определить глубины зоны гидратообразования, необходимо знать величину геотермического градиента и глубину распространения многолетней мерзлоты, если бурение проводится в районах с многолетней мерзлотой,

или температуры на дне моря при бурении в море. При постоянной величине геотермического градиента зависимость температура—глубина выражается прямой линией, как для области Кейп-Симпсон на рис. 5-4. Мощность зоны образования гидратов метана здесь составляет несколько сотен футов, в то время как мощность зоны гидратов газа с плотностью 0,6 г/см^3 должа достигать ~580 м. В районах с высокими геотермическими градиентами мощность зоны гидратообразования будет меньше, чем в районах с низкими геотермическими градиентами. Для более точного определения максимальной мощности потенциальной зоны гидратообразования необходимо знать пластовые температуры. При построении кривых на рис. 5-4 использованы температурные данные по месторождениям Прадхо-Бей [278] и Мессояха [413]. В первом случае слой многолетней мерзлоты распространяется до глубины около 600 м. Потенциальная зона гидратообразования частично совпадает с зоной многолетней мерзлоты и находится в интервале глубин приблизительно 200—1070 м. Зона гидратов газа с плотностью 0,6 г/см^3 распространялась бы до глубины более 1200 м. На месторождении Мессояха зона гидратообразования находится на глубинах 350—870 м. Если бы нижняя граница слоя многолетней мерзлоты проходила на глубине около 900 м, кривые геотермических градиентов были бы сдвинуты вниз, но все же пересекали бы кривые образования гидратов газов на глубине менее 1500 м.

В приповерхностных неуплотненных илах, содержащих 40—70 % воды, гидраты образуются из биогенного газа. Поровая вода при этом переходит в связанное состояние. Метан любого происхождения, мигрирующий в эту зону, может образовывать гидраты, если его концентрация при данных температурах и давлениях обеспечивает насыщение структурных ячеек молекул воды газом. При дальнейшей аккумуляции илов, содержащих метан, образование гидратов будет продолжаться до тех пор, пока нижняя граница зоны гидратообразования не достигнет температуры, при которой начинается его разложение и превращение в студенистый ил. Хедберг [265] высказал предположение, что разрушение гидратов в основании зоны гидратов может вызывать образование глиняных диапировых структур, грязевых вулканов и других явлений, связанных с избыточным давлением. Советские геологи наблюдали давления до 7000 кг/см^2 при разрушении гидратов метана в замкнутых системах.

Охлаждение земной коры в ледниковые эпохи могло приводить к образованию мощных слоев многолетней мерзлоты и газогидратов, которые исчезли в теплые межледниковые периоды. Макогон и др. [412] указывают на уменьшение площади распространения многолетней мерзлоты в Западной и Восточной Сибири. В прошлом она была гораздо больше. Они считают, что

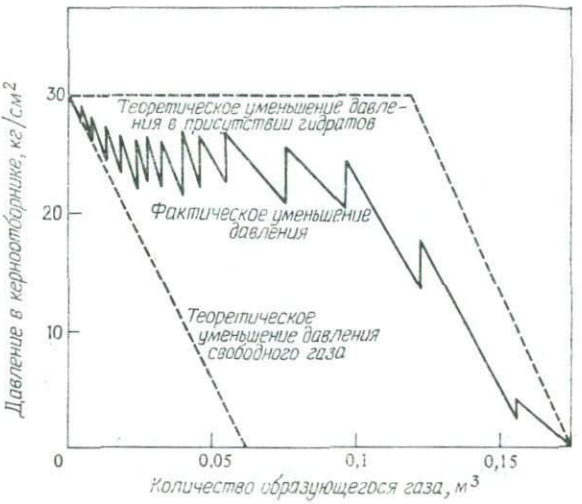


Рис. 5-5. Метод обнаружения гидратов в керне, отобранном с сохранением пластового давления.

здесь могут быть обнаружены крупные залежи газа, образовавшиеся в результате разрушения гидратов.

Присутствие гидратов можно обнаружить по сейсмическим данным и по изменению механической скорости проходки скважин, но для подтверждения этого необходим отбор образцов с помощью устройства, обеспечивающего сохранение пластового давления. По мнению Столла и др. [584], на присутствие гидратов газов в глубоководных океанических осадках указывает тот факт, что сейсмические отражательные горизонты повторяют рельеф поверхности дна, а не следуют плоскостям напластования. В опытах Столла образование твердого кристаллического гидрата вызывало увеличение скорости прохождения сейсмических волн от 1,85 до 2,69 км/с. При бурении скважин по Проекту глубоководного бурения DSDP было отмечено заметное уменьшение механической скорости проходки (от менее 1 до 5—6 мин/м) в тех случаях, когда в осадках встречались кристаллогидраты.

Нижняя граница зоны гидратов обычно хорошо выражена на сейсмических записях благодаря резкому уменьшению скорости сейсмических волн от ~3 км/с до 0,5 и даже 0,2 км/с. Иногда появляется «яркое пятно», указывающее на присутствие свободного газа ниже зоны гидратов.

Над соляными куполами мощность зоны гидратов может уменьшаться вдвое вследствие высокой теплопроводности солей.

Гидраты, образующиеся в барокамерах во время лабораторных опытов, обычно разлагаются при повышении температуры и периодическом удалении газа для предотвращения повышения давления. Этот метод можно применять для подтверждения присутствия гидратов в пластах. С этой целью используют устройство для отбора керна с сохранением пластового давления. При извлечении этого устройства на поверхность манометром измеряют давление внутри его, а когда оно разогреется, выпускают наружу небольшое количество газа. Если в керне содержится только свободный газ, уменьшение давления будет происходить приблизительно так, как показано на рис. 5-5. Если присутствует гидрат газа и газ удаляется с такой же скоростью, с которой образуется свободный газ при разложении гидрата, давление не изменяется (пунктирная линия в верхней части рис. 5-5) до тех пор, пока не произойдет полное разложение гидрата, после чего наблюдается нормальное уменьшение давления. При периодическом выпуске газа давление изменяется так, как показывает зигзагообразная линия на рис. 5-5. После удаления небольшого количества газа давление понижается. Если клапан закрыт, то через достаточно длительный отрезок времени восстанавливается первоначальное давление 30 кг/см^2. Обычно нагрев контролируется, чтобы повышение температуры происходило постепенно и газогидрат разлагался не слишком быстро. Таким образом, дополнительный газ будет удаляться до того, как давление достигнет 30 кг/см^2. Повышение давления почти до теоретического давления гидратообразования каждый раз, когда закрывают клапан, подтверждает присутствие гидрата.

Газогидраты вызывали интерес у многих специалистов, потому что один и тот же резервуар может содержать в шесть раз больше газа в гидратном состоянии, чем в свободном. Однако эта цифра быстро уменьшается с глубиной, потому что, как отмечалось выше, при погружении осадочных отложений свободный газ сильно сжимается. Отношение количества газа в гидратной форме к количеству газа в свободном состоянии, которое может присутствовать в резервуаре данного размера, уменьшается от 6 на глубине около 270 м до 2 на глубине 760 м и 1,25 на глубине около 1200 м при нормальном гидростатическом градиенте и геотермическом градиенте 2,7°С/100 м.

Когда советские ученые впервые обнаружили в Сибири обширные газогидратные залежи, они оценили их запасы приблизительно в $15 \cdot 10^{12}$ м^3. Однако было трудно разработать экономически выгодный способ добычи гидратного газа. Разложение гидратов с помощью растворов солей и метилового спирта дало недостаточно удовлетворительные результаты. При таянии гидратов вокруг ствола скважины твердое кристаллическое веще-

ство превращается в студенистую массу, которая может повредить обсадные трубы. Необходимо использовать хорошо изолированные обсадные трубы небольшого диаметра для всего интервала гидратов и иметь соответствующее оборудование для предотвращения выбросов даже на эксплуатационных скважинах. Кроме того, бурильщики должны быть готовы к возможному повышению давления газа у нижней границы зоны гидратов. Технология бурения и оптимального извлечения газа из газогидратных залежей разработана настолько плохо, что пока от них больше вреда, чем пользы.

Байли и Дик [58] описывают опыт бурения компании Imperial Oil Ltd. в зоне газогидратов в дельте Маккензи. Зоны гидратов могут быть обнаружены с помощью различных методов каротажа. При наличии гидратов в осадочных породах в буровом растворе значительно повышается общее содержание газа, кривые акустического каротажа показывают увеличение скорости звуковых волн, индукционный каротаж обнаруживает высокое электрическое сопротивление пород, и кривая естественного потенциала мало отличается от кривой для водоносных горизонтов со свободным газом.

Измерение давления при опробовании пластов в одной из зон гидратов показало, что в периоды закрытия скважин пластовое давление равномерно повышается (как на рис. 5-5). Байли и Дик [58] пришли к выводу, что при обычных методах заканчивания скважин и добычи вряд ли можно ожидать значительной скорости образования газогидрата, учитывая количество тепла, необходимое для разрушения гидратов, и объем выделяющейся воды. Они полагают, что бурение в зонах газогидратов может проходить без осложнений при использовании холодного раствора и контроле за механической скоростью проходки. Они рекомендуют применять обсадные трубы, чтобы свести до минимума насыщение газом бурового раствора.

Образование гидратов может привести к увеличению плотности нефтей в некоторых залежах вследствие удаления газовой фазы. Холдер и др. [278] показали, что нефть может быть лишена легких компонентов, если она находится в контакте с водой при низкой температуре и высоком давлении. Они полагают, что некоторые нефти Аляски, залежи которых расположены на небольшой глубине, лишились углеводородов от метана до изобутана вследствие образования гидратов.

КАТАГЕНЕЗ

Наибольшее количество компонентов природного газа образуется на стадии катагенеза. Повышение температуры при погружении осадочных пород приводит к постепенному удалению из органического вещества водорода, азота, кислорода и серы

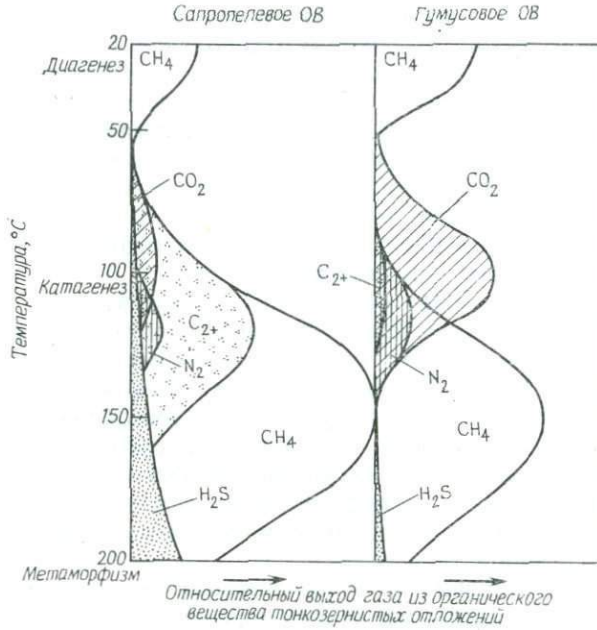


Рис. 5-6. Кривые образования газов в зависимости от глубины в осадочном разрезе.

C_{2+} — гомологи метана в газовой фазе. Азот первоначально присутствует в форме NH_3.

в виде углеводородов, аммиака, углекислого газа, воды и сероводорода. В конечном счете в тонкозернистых породах остается только углерод в форме графита, подобный тому, который встречается в очень древних метаморфизованных породах. Скорости образования различных компонентов природного газа отчасти определяют их распространение в разрезе и по площади бассейна. Последнее также зависит от миграционной способности различных компонентов природного газа. На рис. 5-6 схематически показаны температурные границы образования различных газов в осадочном разрезе при нормальном геотермическом градиенте ~3°С/100 м. При очень высоком геотермическом градиенте эти газы будут образовываться при более высоких температурах за более короткое время и наоборот. Кривые на рис. 5-6 дают самое общее представление об относительных объемах различных газов, генерируемых сапропелевым (аморфное и травянистое) и гумусовым (древесное и углистое) органическим веществом, отлагающимся в субаквальной (морской или неморской) обстановке. Считается, что биогенный метан, образовавшийся на стадии диагенеза, составляет около 10 % всего метана, образующегося в осадочных отложениях при тем-

пературах до 200°С (см. гл. 4). В разных обстановках осадконакопления образуется разное количество газа. Залежи биогенного метана встречаются в основном в песчано-глинистых толщах с высоким содержанием органического вещества континентального происхождения и менее распространены в карбонатно-эвапоритовых толщах, богатых органическим веществом морского или озерного происхождения [494, 472]. Поливанова [472] объясняет это различие подавлением активности метанообразующих бактерий в обстановке аккумуляции эвапоритов.

На рис. 5-6 не показано, какое количество CO_2, N_2 и H_2S образуется на стадии диагенеза, потому что эти газы вступают в различные биохимические и химические реакции и почти не сохраняются в свободной форме. Некоторые крупные залежи серы сформировались в результате окисления диагенетического сероводорода.

На стадии катагенеза аморфное сапропелевое органическое вещество генерирует почти такое же количество углеводородного газа, как и гумусовое вещество. Однако часть нефти, ранее образовавшейся в сапропелевых материнских породах, также превращается в углеводородный газ [257]. Поэтому общий выход газа из сапропелевого материнского вещества в 1,5—2 раза превышает выход газа из гумусового вещества в зависимости от количества остающейся нефти и легкости ее превращения в газ.

Гумусовое материнское вещество является основным источником CO_2 органического происхождения в осадочных породах. Меловая формация Менвилл в Западно-Канадском бассейне содержит гумусовое органическое вещество, дающее высокий выход CO_2. Происхождение других газов, показанных на рис. 5-6, рассматривается в следующих разделах.

Азот. Значительная часть азота, содержащегося в белковом веществе, превращается в аммиак, который растворяется в поровых водах и адсорбируется глинами на стадии диагенеза [73]. Хэйр [255] отмечает, что отношение количества аммиака к общему количеству гидролизующихся аминокислот в осадках желоба Кариако увеличивается от 2 : 1 в приповерхностных слоях до 10 : 1 на глубине 110 м от поверхности осадков. Аммиак образуется также на стадии катагенеза в результате термокаталитического крекинга органического вещества. Считается, что часть этого растворенного и адсорбированного аммиака превращается в азот при взаимодействии с окислами тяжелых металлов или водами атмосферного происхождения, содержащими растворенный кислород. По данным Гусевой и Файнгерш [247], в красноцветных отложениях Центрально-Европейского и Чу-Сарысуйского нефтегазоносных бассейнов имеются залежи природных газов, содержащие более 90 % азота. В обоих бассейнах азотные

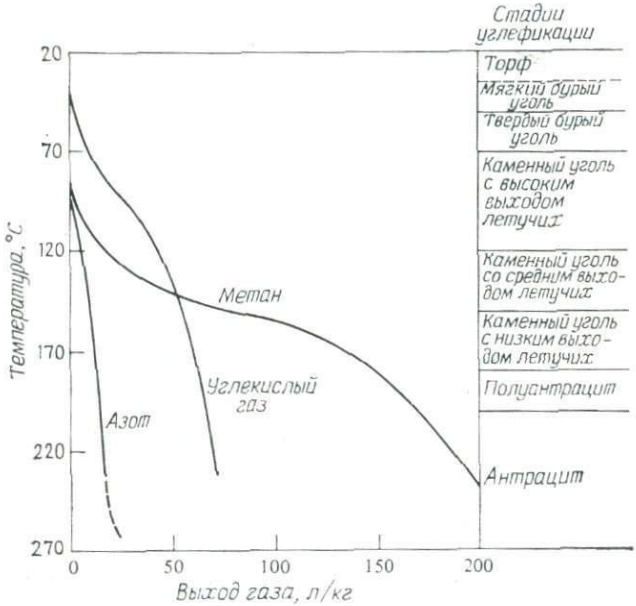


Рис. 5-7. Расчетные кривые образования газов из угля в ходе углефикации. Использованы данные Карвейля [332].

газы встречаются главным образом в красноцветных отложениях каменноугольного, пермского и триасового возраста, перекрытых мощной соленосной толщей. Авторы полагают, что азот мог образоваться в результате взаимодействия окиси железа с азотистыми органическими соединениями

В Северном море у берегов ФРГ богатые азотом природные газы также приурочены к красноцветным породам нижней перми, перекрытым мощными соленосными отложениями цехштейна. Люц и др. [392] связывают их образование с процессами углефикации в подстилающей угленосной свите каменноугольного возраста и термическим изменением рассеянных азотистых органических соединений в глинах.

Гец [227] считает, что богатые азотом природные газы этого района указывают на возможность присутствия поблизости гораздо более крупных залежей метана. Он отмечает, что во время созревания и дегазации угля метан и аммиак выделяются в объемном отношении 80 : 15. При окислении аммиака окисью железа образуется азот, который должен мигрировать дальше, чем метан, вследствие меньшего размера его молекул.

Исследование образования природного газа при катагенезе

углистого вещества показывает, что азот начинает выделяться (в виде NH_3) к концу стадии каменных углей с высоким выходом летучих. На рис. 5-7 показаны количества азота, углекислого газа и метана, образующиеся во время углефикации, рассчитанные по данным Карвейля [332], Юнтгена и Клейна [323] и других исследователей, на которых ссылаются эти авторы. Соотношение объемов метана, углекислого газа и азота, выделяющихся на стадиях углефикации от торфа до полуантрацита, составляет приблизительно 10 : 4 : 1. Вероятно, примерно в таком же соотношении эти газы выделяются из органического вещества континентального происхождения, отлагающегося в морских бассейнах.

Часть азота может образоваться в результате высокотемпературного разложения сравнительно устойчивых гетероциклических азотистых органических соединений при метаморфизме осадочных пород. Клейн и Юнтген [347] нагревали образцы углей разной степени углефикации и измеряли количество выделяющегося N_2. Они установили, что энергия активации, необходимая для выделения азота, увеличивается от 39 ккал/моль для каменного угля с высоким выходом летучих до 50 ккал/моль для антрацита. Как отмечалось в гл. 4, увеличение энергии активации означает, что в более измененном угле связи между атомами более прочны и для их разрыва требуются более высокие температуры. Интересным результатом этих исследований является обнаружение двух максимумов выделения азота: первый предшествует выделению H_2S, которое начинается при температурах 130—150°С, второй наблюдается при более высоких температурах. Юнтген и Клейн объясняют это тем, что менее устойчивые азотистые соединения, производные парафинов и циклопарафинов, разлагаются сравнительно рано, в то время как для разрыва связей азота в гетероциклах требуются очень высокие температуры. Это значит, что менее устойчивые азотистые соединения разлагаются на стадии катагенеза, а более устойчивые — на стадии метаморфизма осадочных пород при температурах выше 200°С.

Источником азота может быть дегазация пород фундамента. Об этом свидетельствует высокое содержание азота в газах, окклюдированных в магматических породах, и повышение содержания азота в некоторых газовых залежах по мере приближения к кристаллическому основанию [47]. Петерсилье и др. [461] обнаружили от 21 до 40 % N_2 и от 0,6 до 3,7 % гелия в газах из скважин, пробуренных в ультраосновных породах Кольского полуострова. Часто наблюдаемое совместное присутствие азота и гелия в природном газе указывает на глубинное происхождение части азота.

Аргон — инертный компонент атмосферного воздуха, легко

определяемый количественно. Поэтому по соотношению азота и аргона в подземных газах можно установить, какое количество азота атмосферного происхождения содержится в осадочных породах. Анализы показали, что в большинстве случаев величина отношения N_2/Ar в подземных газах гораздо выше, чем в атмосферном воздухе, и, следовательно, они содержат мало азота атмосферного происхождения. Цартман и др. [680] провели детальное исследование изотопного состава природных газов и пришли к выводу, что лишь небольшая часть азота в залежах природного газа имеет атмосферное происхождение.

Углекислый газ. Несколько беспорядочное распределение углекислого газа в осадочном разрезе обусловлено рядом факторов, в том числе многообразием его источников, высокой растворимостью в пластовых флюидах и большой химической активностью. Растворимость CO_2 в пластовых водах увеличивается с повышением давления. При давлении 1 атм и температуре 20°C в одном объеме воды растворяется приблизительно один объем CO_2. При давлении 300 атм и температуре 100°C (что эквивалентно глубине около 3000 м от поверхности осадков) в одном объеме воды может раствориться 30 объемов CO_2.

Главным источником CO_2 в осадочных отложениях является органическое вещество, содержащее кислородные функциональные группы. При его термокаталитическом разложении образуются CO_2 и H_2O. Декарбоксилирование (удаление групп COOH) происходит в основном на стадии диагенеза, но значительная часть образующегося при этом CO_2 поглощается микроорганизмами или растворяется в воде в виде HCO_3^-. Максимумы образования CO_2 на рис. 5-6 связаны главным образом с удалением карбонильных C=O, метоксильных —OCH_3, фенольных гидроксильных —OH и других кислородных групп на стадии катагенеза. Главным органическим источником CO_2 является гумусовое вещество континентального происхождения. Во время углефикации от стадии бурого угля до стадии антрацита из 1 кг угля выделяется до 75 л CO_2 [332].

Выщелачивание $CaCO_3$

Растворение $CaCO_3$ в подземных водах может быть выражено уравнением

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-};$$

Произведение активностей $\left(a_{Ca^{2+}}\right) \cdot \left(a_{CO_3^{2-}}\right)$ является константой равновесия при данных температурах и давлениях. В поровой воде CO_3^{2-} взаимодействует с H^+ с образованием HCO_3^-. Это снижает активность CO_3^{2-} и способствует дальнейшему растворению $CaCO_3$.

При высоких давлениях на больших глубинах повышается парциальное давление CO_2, что приводит к увеличению концентрации H^+ в результате

следующей реакции:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-.$$

Происходит дальнейшее взаимодействие CO_3^{2-} с H^+ и растворение $CaCO_3$. Этот процесс заканчивается, когда концентрация $CaCO_3$ в поровой воде достигает насыщения при данных давлении, температуре и парциальном давлении CO_2. Если концентрация $CaCO_3$ не достигает насыщения, как в некоторых водах атмосферного происхождения, выщелачивание его продолжается и приводит к образованию огромных полостей в карбонатных породах.

Часть CO_2, присутствующего в глубоко погруженных карбонатных коллекторах в зоне высоких температур, видимо, образовалась неорганическим путем в результате термического разложения карбонатов. Ранее проводившиеся эксперименты по нагреву чистого карбоната кальция показали, что для образования заметного количества CO_2 необходимы более высокие температуры, чем те, которые имеют место в осадочных бассейнах. Однако Джерманн и Эйрс [225] установили, что при температуре 98°С в известняках со следами глинозема, магния, железа, марганца и кремнезема образуется в 8—17 раз больше CO_2, чем в чистом кальците. Эти опыты проводились в присутствии воды. На основании полученных данных экспериментаторы пришли к выводу, что термическое разложение карбоната кальция, содержащего примесь других веществ, может быть источником значительной части CO_2 в природных газах.

Киссин и Пахомов [346] показали, что из влажных доломитизированных известняков CO_2 начинает выделяться при 75°С. Выход CO_2 при температурах 75, 150 и 245°С составил соответственно 0,004; 0,13; 1,2 г/кг. При дальнейших экспериментах Киссин и Пахомов обнаружили, что CO_2 образуется в результате высокотемпературного гидролиза всего ряда пород, содержащих карбонатные минералы. В присутствии магния скорость реакции была выше. Исследователи пришли к выводу, что наиболее интенсивное образование CO_2 происходит там, где имеются породы или подземные воды морского происхождения. Как показали исследования природных образцов, наибольшее увеличение количества CO_2 за счет разложения $CaCO_3$ наблюдается при температурах около 150°С.

Высокие температуры связаны с глубоким погружением осадочных отложений или с магматическими интрузиями. Миллер [426] рассчитал, что если магматическая дайка мощностью 9,75 м с температурой 1300°С внедряется в карбонатные породы, последние в течение года должны прогреться до 100°С в зоне мощностью около 8 м, прилегающей к дайке. Этот расчет основан только на данных о теплопроводности пород и не учитывает переноса тепла выделяющимися парами и жидкостями.

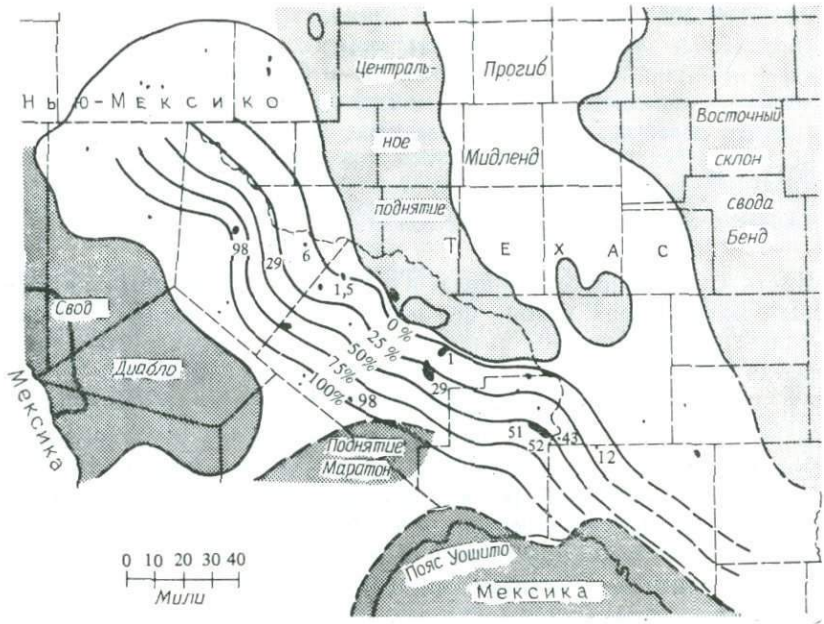


Рис. 5-8. Изолинии процентного содержания CO_2 в газах формации Элленбергер в бассейне Делавэр — Вал-Верде, штаты Нью-Мексико и Техас, по Холмкуэсту [282].

Холмкуэст [282] рассмотрел возможную связь между образованием CO_2 и высокотемпературными магматическими интрузиями в бассейне Делавэр—Вал-Верде на территории штатов Нью-Мексико и Техас. На рис. 5-8 показано изменение концентрации CO_2 в газах из кембрийско-ордовикских доломитов Элленбергер. Самая высокая концентрация CO_2 в газах этих отложений обнаружена вблизи магматической интрузии свода Диабло и поднятия Маратон. Содержание CO_2 уменьшается от района кайнозойской магматической активности к центральному поднятию бассейна, где CO_2 вообще отсутствует. Концентрация CO_2 уменьшается кверху по мере удаления от доломитов Элленбергер, а также в горизонтальном направлении с удалением от интрузии. В табл. 5-3 приведены данные о концентрации CO_2 в газах некоторых месторождений рассматриваемого района. Высокая концентрация CO_2 наблюдается в них вблизи фундамента; выше по разрезу содержание CO_2 сильно уменьшается [200].

Температуры в глубоких частях осадочных бассейнов достаточно высоки для образования CO_2 из карбонатных пород без дополнительного тепла магматических интрузий. Коломбо и др. [118] исследовали состав газов многопластовой газовой залежи

Таблица 5-3

Увеличение концентрации CO_2 в природных газах бассейна Делавэр—Вал-Верде (западный Техас) по мере приближения к фундаменту

Возраст пород	Содержание CO_2 в природных газах месторождений, %			
	Элсинор	Тойа	Браун-Бассет	Пакетт
Пенсильваний			0,2	
Девон	45			3
Силур		7	3	
Кембрий—ордовик	100	98	50	40

на юге Италии. Разрез представлен чередованием песчаных и глинистых слоев плиоценового возраста, залегающих на карбонатном основании. Содержание CO_2 в газах ряда продуктивных горизонтов в 1,5-километровом интервале разреза в среднем меньше 1 %. В газоносном песчанике ниже этого интервала, местами несогласно залегающем на подстилающем известняке, газ содержит от 51 до 98 % CO_2.

Сероводород. Сероводород H_2S — самый смертоносный газ, образующийся в большом количестве в природных условиях. Присутствие его в воздухе в концентрации всего 0,1 об.% вызывает паралич дыхательных путей и смерть от удушья. Хотя обоняние позволяет обнаруживать сероводород в воздухе при концентрации всего в несколько частей на миллион, присутствие газа притупляет это чувство, и люди бывают поражены им прежде, чем поймут, в чем дело. Сероводород вызывает сильную коррозию и водородную хрупкость бурильных труб и трубопроводов. Поэтому при бурении на газ, богатый сероводородом, и для транспортировки его следует использовать трубы из высокоуглеродистой стали.

Большое количество H_2S образуется в результате восстановления сульфатов бактериями в приповерхностных осадках. Сероводород обладает такой высокой растворимостью и химической активностью, что практически весь превращается в свободную серу, сульфиды металлов или сернистые органические соединения. При температуре 20°С и давлении 1 атм в одном объеме воды растворяется 2,6 объема сероводорода, что более чем вдвое превышает растворимость CO_2. Огромные залежи серы, связанные с соляными куполами в районе побережья Мексиканского залива в США, образовались в результате окисления

биогенного H_2S [599]. Однако в природном газе доля биогенного H_2S ничтожна по сравнению с H_2S иного происхождения.

Источником сероводорода в залежах является термическое изменение сернистых органических соединений в материнских породах и коллекторах и термокаталитическое восстановление сульфатов в пластовых водах на контакте с углеводородами залежей [373, 453]. Однако эти процессы становятся интенсивными только при температурах около 100°С. Сероводород образуется последним из числа других компонентов природного газа и часто встречается вместе с метаном в самых глубоких частях осадочных бассейнов. Наибольшее количество H_2S содержится в карбонатных коллекторах. В табл. 5-4 перечислены месторождения природных газов, в составе которых содержится более 5 % H_2S [373]. Причины более высокого содержания H_2S в карбонатных коллекторах по сравнению с песчаными следующие: 1) сапропе-

Таблица 5-4

Месторождения природного газа с высоким содержанием H_2S

Район	Возраст коллекторов	Литология	Глубина, м	Содержание H_2S, %
Лак, Франция	Позднеюрский и позднемеловой	Доломит и известняк	3100—4500	15
Пон-д'Ас-Мейон, Франция	Позднеюрский	Доломит	4300—5000	6
Везер-Эмс, ФРГ	Пермский (цехштейн)	„	3800	10
Асмари-Бандар, Шафур, Иран	Юрский	Известняк	3600—4800	26
Волго-Уральская обл., СССР	Позднекаменноугольный	„	1500—2000	6
Иркутская обл., СССР	Позднекембрийский	Доломит	2540	42
Альберта, Канада	Миссисипский	Известняк	3506	13
	Девонский	„	3800	87
Южный Техас, США	Позднемеловой (эдвардс)	„	3354	8
	Позднеюрский (смаковер)	„	5793—6098	98
Восточный Техас, США	Позднеюрский (смаковер)	„	3683—3757	14
Миссисипи, США	Позднеюрский (смаковер)	„	5793—6098	78
Вайоминг, США	Пермский (эмбар)	„	3049	42

левый кероген карбонатных материнских пород генерирует больше H_2S, чем гумусовый кероген глин; 2) карбонатные минералы ускоряют реакцию взаимодействия серы с углеводородами; 3) содержание железа в глинах и песках соответственно в 12 и 3 раза выше, чем в карбонатных отложениях. Это значит, что в песках в 3, а в глинах в 12 раз больше H_2S может превращаться в пирит, чем в карбонатных породах.

Сероводород — обычный компонент газов в палеозойских известняках, распространенных на территории штатов Огайо, Индиана, Иллинойс, Мичиган и Кентукки (западная часть). В штатах Канзас и Оклахома он обнаружен в большом количестве в карбонатных породах кембрийско-ордовикского возраста, но практически отсутствует в более молодых отложениях.

Сероводород может быть обнаружен в песчаных слоях, если воды атмосферного происхождения, содержащие сульфатные ионы, проникают на большую глубину и вступают в контакт с углеводородами залежей. Орр [453] показал, что в результате восстановления сульфатов углеводородами во время созревания нефти может образоваться большое количество H_2S. Источником сульфатов могут быть пласты песчаников, выходящие на поверхность или граничащие с пластами ангидрита.

По данным Ле Трана и др. [374], большая часть H_2S в осадочных отложениях образуется в результате термического разложения органического вещества тонкозернистых пород. Ле Тран исследовал изменение с глубиной содержания адсорбированных газов (сероводорода и метана) в образцах из трех скважин в Аквитанском бассейне. Он определил также содержание жидких углеводородов C_{15+}, чтобы выделить зоны образования тяжелых углеводородов. На рис. 5-9 приведены данные Ле Трана и др. для юрской формации Мано. Шкала глубин — линейная, шкала содержания газа — логарифмическая. Указаны также приблизительные современные температуры и положение максимума образования углеводородов C_{15+}. Аналогичные результаты были получены при изучении нижнемеловых неокомских (барремских) отложений.

Эти данные показывают, что термический крекинг сернистых органических соединений, содержащихся в рассеянном органическом веществе пород, в результате которого образуется H_2S, начинается позже образования метана. Наибольшее количество обоих газов образуется при температурах выше 120°С. Это минимальная температура, так как, согласно геологическим данным, палеотемпературы были выше. На рис. 5-9 максимум образования нефти соответствует температуре около 90°С, а максимум образования метана — около 140°С. Образование H_2S не достигает максимума на глубине, до которой проводились исследования. Температура на этой глубине приближается к 170°С.

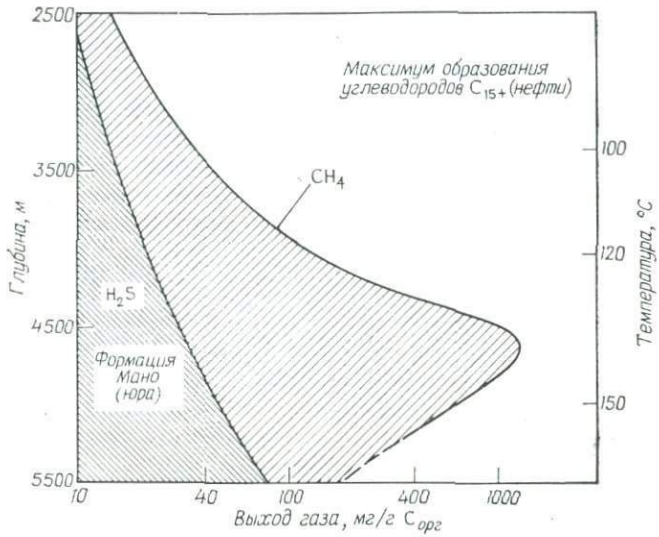


Рис. 5-9. Образование CH_4 и H_2S за счет термического разложения органического вещества в карбонатных материнских породах Аквитанского бассейна, Франция.

Максимум образования нефти (углеводороды C_{15+}) предшествует максимуму образования CH_4; максимум генерации H_2S еще не достигнут. Использованы данные Ле Трана и др. [374].

Ле Тран [373] определял также содержание адсорбированного H_2S в керне и шламе из скважин в других осадочных бассейнах. Он установил, что в самых глубоких частях бассейнов увеличение содержания H_2S всегда происходит одновременно с увеличением содержания CH_4. Кроме того, образование H_2S всегда связано с рассеянным органическим веществом пород. Там, где тонкозернистые породы были бедны органическим веществом или вовсе не содержали его, сероводород отсутствует, а в зонах с высоким содержанием органического вещества при прочих равных условиях содержится много H_2S. Содержание H_2S всегда увеличивается с глубиной, достигая максимума после пика образования жидких углеводородов.

В гл. 8 более подробно рассмотрено образование H_2S в залежах.

Редкие газы. Гелий и аргон — благородные газы, не вступающие в химические реакции в природных условиях, поэтому они сохраняются в неизмененном состоянии в осадочных отложениях. Диаметр атома гелия приблизительно вдвое меньше диаметра молекулы метана. Чрезвычайно маленькие размеры атомов позволяют гелию легко мигрировать через толщу слоев.

Гелий непрерывно образуется в результате распада радиоактивных элементов в докембрийских и фанерозойских гранитных породах и минералах. Из одного грамма урана образуется до $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ мл гелия в год. Количество гелия в залежах обычно зависит от расстояния до гранитных пород фундамента и проницаемости перекрывающих пород.

Водород является обычным компонентом многих газов из скважин и подземных вод, но данные о его содержании редко встречаются в литературе, потому что при стандартных анализах газов его не определяют. Зингер [685] обнаружил высокую концентрацию водорода (до 43 %) в газе, растворенном в водах нефтяных месторождений в палеозойских отложениях Нижнего Поволжья, СССР. Исследованные образцы были отобраны из новых скважин непосредственно после их перфорации и доведения воды до постоянного химического состава, поэтому водород не мог образоваться в результате взаимодействия кислот с железом буровых труб. В статье Зингера приводятся также данные других советских исследователей о содержании водорода в природных газах, в том числе в угольных. По данным Нечаевой [441], газы, растворенные в подземных водах Западной Сибири, довольно часто содержат водород (15 % всех исследованных проб). Около 60 % проб содержали менее 1 % водорода. Были установлены максимальные концентрации водорода: 0,9 % для районов газовых месторождений, 6 % для районов газоконденсатных месторождений и 11 % для районов нефтяных месторождений. Самая высокая концентрация водорода была обнаружена в юрских отложениях, богатых органическим веществом. Это свидетельствует об образовании водорода в результате термического разложения органического вещества. Анализы газов из скважин и пород Северной Америки показали, что водород является обычным компонентом подземных газов, составляя до 15 % некоторых природных газов.

Водород настолько подвижен и активен, что не может постоянно оставаться в ловушке. Его присутствие говорит о том, что он или интенсивно образуется в результате реакций, происходящих в подземном резервуаре и близлежащих материнских породах, или мигрирует путем диффузии из более глубоких источников.

Метан и более тяжелые углеводородные газы. Около 82 % метана и практически все более тяжелые углеводородные газы образуются на стадии катагенеза (см. гл. 4). Этан, пропан и бутаны образуются при температурах от ~70 до 150°С с максимумом около 120°С. Образование метана продолжается и при более высоких температурах и достигает максимума при 150°С (рис. 5-6). Количество образующихся газовых углеводородов зависит от природы материнского органического вещества. Древес-

ное, гумусовое, вещество континентального происхождения (рис. 5-6, правая часть, и рис. 5-10) генерирует метан и следовые количества тяжелых углеводородов. Аморфное сапропелевое вещество морского происхождения (рис. 5-6, левая часть, и рис. 5-10) генерирует C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} и больше метана, чем гумусовое органическое вещество. Метан начинает образовываться одновременно с нефтью, но основная масса его образуется после генерации нефти за счет разложения керогена и более тяжелых углеводородов.

На рис. 5-10 схематически показано основное различие между химической структурой сапропелевого (нефтегенерирующего) и гумусового (газогенерирующего) органического вещества. Нефтегенерирующее вещество содержит много длинных цепей и небольшие группы колец; при разрыве цепей образуются жидкие фракции нафтидов. Разрыв цепей сопровождается удалением водорода и конденсацией остающегося органического вещества с образованием компактной системы колец, характерной для газогенерирующего вещества. Большая часть газа образуется после нефти (более подробно эти вопросы рассматриваются в гл. 7).

Гумусовое газогенерирующее вещество содержит много конденсированных колец и мало боковых цепей и одиночных метильных групп (показанных одной черточкой). Оно способно образовать очень небольшое количество (следы) этана, пропана и бутана; основным его продуктом является метан, после выделения которого остается графитоподобный остаток.

Это значит, что в газоносных областях материнские породы либо всегда содержали только газогенерирующее органическое вещество, либо образовавшаяся здесь нефть была разрушена и осталось органическое вещество, способное генерировать только газ. Существуют различные геохимические методы, с помощью которых можно установить, что способны генерировать в настоящее время те или иные тонкозернистые отложения: только газ или нефть и газ? Один из методов заключается в том, что органическое вещество нагревают и определяют соотношение образующихся при этом этана или более тяжелых углеводородов и метана. Как показано в табл. 5-5, отношение этана к метану для нефтематеринского вещества значительно выше, чем для газоматеринского. Еще большие различия обнаружены между отношениями более высокомолекулярных углеводородов к метану, например $(C_5 - C_{10})/C_1$. Другие методы распознавания газо- и нефтематеринских пород рассматриваются в гл. 7 и 10.

Термины *морской источник* и *континентальный источник* иногда относят соответственно к нефтегенерирующему и газогенерирующему органическому веществу. Действительно, большая часть гумусового вещества образуется на суше, а сапропелевое

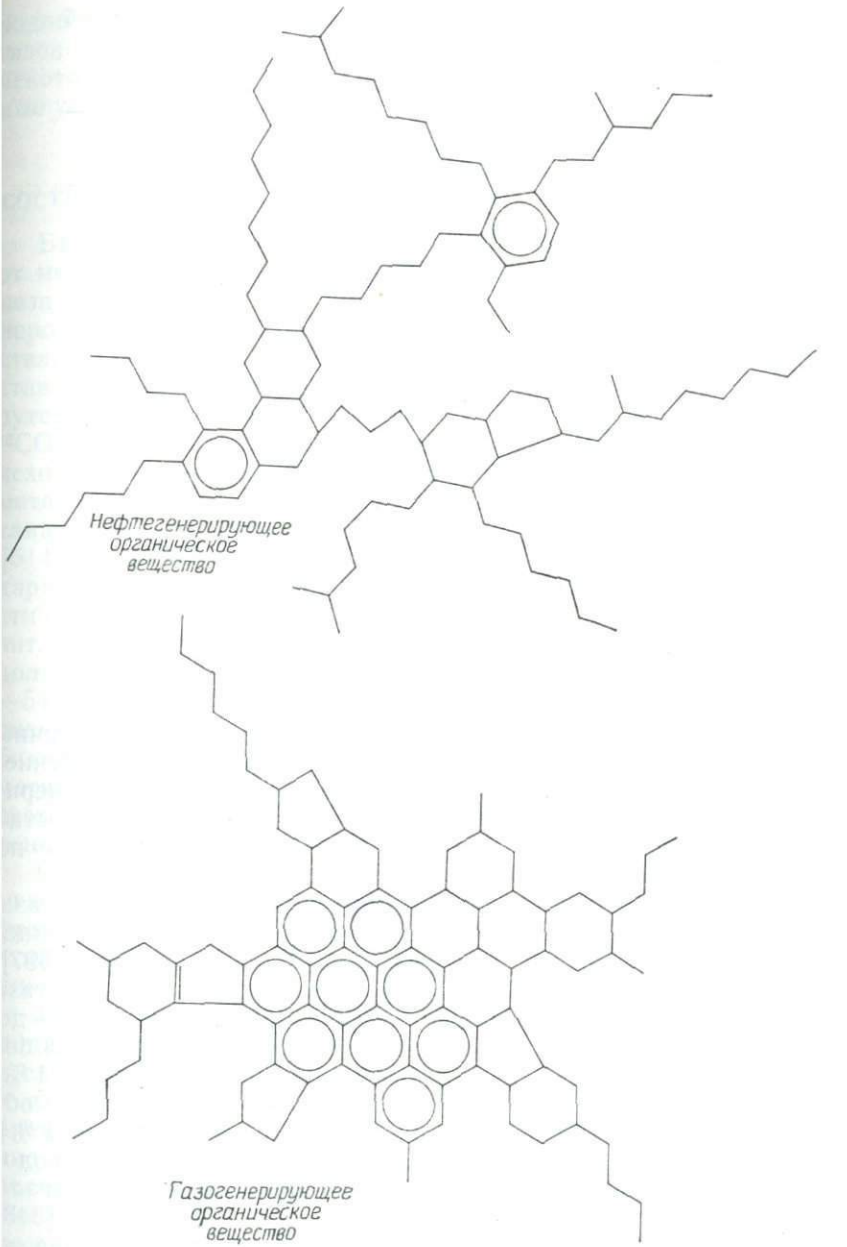


Рис. 5-10. Схематическая структура нефтегенерирующего и газогенерирующего органического вещества.

Таблица 5-5

Соотношение этана и метана в газах, полученных при нагреве органического вещества [252]

Газогенерирующее ОВ	Этан/метан
Кероген глин Атока, карбон, Оклахома	1,6*
Кероген глин Дейвис, кембрий, Миссури	1,0
Каменный уголь, Пенсильвания	0,3
Кероген кремнистых сланцев Ганфлинт, докембрий, Канада	0,05
Нефтегенерирующее ОВ	
Кероген глин Вайкинг, мел, Канада	3,5*
Кероген горючих сланцев Грин-Ривер, эоцен, Юта	3,3
Кероген глин Монтерей, миоцен, Калифорния	3,2

* C_2—C_4/C_1.

вещество — в морской обстановке. Однако твердые парафины нефти имеют исключительно континентальное происхождение; кроме того, существует гумус морского происхождения, генерирующий, вероятно, только газ. Поэтому органическое вещество лучше классифицировать по его химическому составу, а не по происхождению.

При нагреве углей из них выделяется метан. Тяжелые газы ($C_2 - C_4$) образуются из угля при сравнительно низких температурах. По данным М. Тейхмюллер и Р. Тейхмюллера [597], в скважине Мюнстерланд I следы пентанов в угольном газе встречаются только до глубины ~2100 м (85°С), а бутаны — до глубины 2600 м (95°С). На глубине 2000 м пропан составлял более 10 % остаточного газа, а на глубине 3000 м — менее 1 %.

Козлов [359] исследовал угли Донбасса и в большинстве образцов обнаружил небольшое количество (обычно менее 1 %) этана, пропана, бутанов и более высокомолекулярных углеводородов. В некоторых образцах концентрация этана достигала 0,8 %, а более тяжелых углеводородов 0,1—0,2 %. Ким [343] обнаружил этан и более тяжелые углеводороды в ряде углей из восточных и западных районов США. Угли из восточных районов содержали до 1,5 % этана и 0,01 % более тяжелых углеводо-

родов. Несмотря на то что концентрации этих углеводородных газов очень низкие, их присутствие свидетельствует о том, что некоторые структуры в угле способны генерировать газообразные углеводороды тяжелее метана.

СОСТАВ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА МЕТАНА

Биогенный метан отличается по составу изотопов углерода от метана, образующегося абиогенным путем на стадии катагенеза (рис. 5-6). На рис. 2-3 приведены данные о содержании углерода-13 (по отношению к стандарту PDB) в различных веществах. Значение $\delta^{13}C$ самых легких нафтидов по этой шкале составляет —32 ‰. Когда метаногенные бактерии образуют метан путем восстановления CO_2, они поглощают преимущественно $^{12}CO_2$. В некоторых случаях, в зависимости от изотопного состава исходного углерода, бактерии могут образовывать очень легкий метан ($\delta^{13}C = -88$ ‰). Обычно значения $\delta^{13}C$ биогенного метана варьируют от —55 до —75 ‰. Как показали Сэкетт и др. [514], метан, образующийся в результате термического крекинга, характеризуется значениями $\delta^{13}C$ от —5 до —30 ‰ в зависимости от изотопного состава углерода исходного вещества. Это значит, что из керогена с $\delta^{13}C = -24$ ‰ при термическом крекинге должен образовываться метан со значениями $\delta^{13}C$ от —29 до —54 ‰. Большие отрицательные значения были получены при низких температурах крекинга, соответствующих меньшим глубинам. Опыты Франка и др. [207] показали, что бóльшая часть метана образуется при температурах выше 130°C. Это согласуется с результатами наблюдений в природных условиях, которые были рассмотрены в этой главе.

Сэкетт [511] установил, что при каталитическом крекинге углеводородов с участием ионов карбония почти не наблюдается фракционирования изотопов углерода. Он предположил, что этим объясняется образование аномально тяжелого метана, иногда встречающегося в природе.

На рис. 5-11 приведены данные об изотопном составе углерода метана из залежей природного газа разного возраста. Как и следовало ожидать, преимущественно биогенные четвертичные и плиоценовые газы имеют низкое содержание ^{13}C. С увеличением возраста отложений наблюдается неравномерное повышение содержания ^{13}C. Эта тенденция четко выражена до мела, после чего наблюдается значительное перекрытие диапазонов значений $\delta^{13}C$ для пород разного возраста. В кайнозойских отложениях должно происходить постепенное повышение содержания ^{13}C с увеличением возраста пород, так как в самых молодых слоях температуры крекинга наиболее низки и, следовательно,

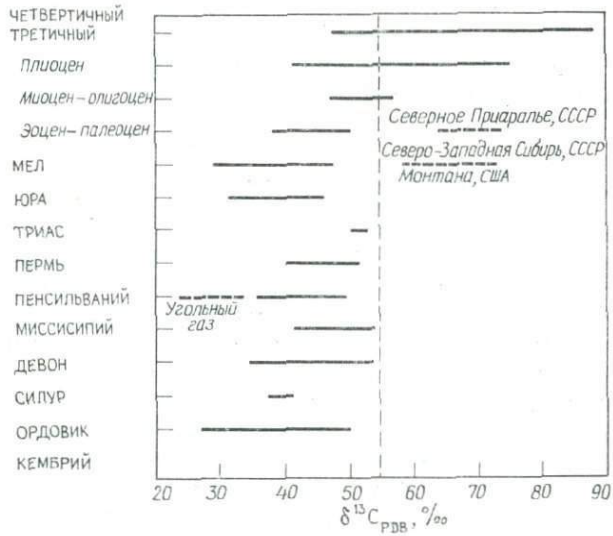


Рис. 5-11. Состав изотопов углерода природных газов, состоящих в основном из метана.

содержание ^{12}C самое высокое. Увеличение содержания ^{13}C может быть также связано с разбавлением биогенного метана метаном термического происхождения. Данные по четвертичным отложениям в основном относятся к природным газам Японии [439], а по плиоценовым отложениям — к природным газам Италии [118]. Отсутствие четкой закономерности в изменении изотопного состава углерода газов в более древних отложениях может объясняться недостаточным количеством исследованных образцов и эффектами изотопного обмена. Природные газы северной части ФРГ, связанные с углями верхнего карбона, имеют несколько более высокое содержание ^{13}C, чем метан, образующийся из керогена в нефтегазоносных областях. По данным Шталя [578] для угольных газов, самое высокое содержание ^{13}C имеют газы, связанные с антрацитами, самое низкое — газы, связанные с каменными углями, дающими высокий выход летучих веществ.

Разница в изотопном составе углерода биогенного и абиогенного метана должна сохраняться в течение миллионов лет при условии, что эти газы не смешиваются и отсутствует обмен изотопов углерода между метаном и другими углеродными соединениями, например CO_2. На рис. 5-11 приведены два примера сохранения залежей биогенного метана на значительной глубине от поверхности осадков. Аккуловско-Базайское месторождение

газа в Северном Приаралье приурочено к песчано-глинистым отложениям позднеэоценового возраста и находится на глубине 320—350 м [27]. В результате анализа изотопного состава углерода газов из десяти скважин получены значения $\delta^{13}C$ от —64 до —72 ‰, явно попадающие в диапазон значений $\delta^{13}C$ для метана биогенного происхождения. Изучение геологии района показало, что метан, вероятно, образовался после отложения нижнеолигоценовых глин чаганской свиты, являющихся покрышками для газовой залежи. Следовательно, биохимическое образование метана возможно на глубинах 300—350 м. Теоретически образование метана будет продолжаться до тех пор, пока бактерии сохраняют жизнеспособность и органическое вещество содержит кислородные соединения и питательные вещества. Запасы этой залежи оцениваются в десятки миллиардов кубических метров газа.

Примером залежей биогенного метана в меловых отложениях являются месторождения природного газа на севере Западно-Сибирской низменности, исследованные Ермаковым и др. [673]. Значения $\delta^{13}C$ для газов (представленных в основном метаном) из девяти месторождений в отложениях от аптского до сеноманского возраста колеблются от —58 до —68 ‰. Во время накопления осадков этой толщи рассматриваемая территория представляла собой равнину с торфяными и низинными болотами и заболоченными озерами на водоразделах, где аккумулировалось большое количество континентального растительного вещества. Содержание органического углерода в этих меловых породах достаточно высокое (3—6 %) по сравнению с большинством других нефтегазоносных бассейнов. Значения $\delta^{13}C$ для газов из более глубоко залегающих юрских горизонтов тех же месторождений составляют от —39 до —46 ‰, что типично для абиогенного метана. Газы из меловых толщ Скифской и Туранской плит имеют значения $\delta^{13}C$ от —30 до —46 ‰. Все эти данные являются надежным доказательством биогенного происхождения газов в меловых отложениях севера Западной Сибири в отличие от абиогенного метана в других залежах этого района. По данным Райса [494], в США биогенный метан в меловых отложениях встречается до глубины 1400 м. Значения $\delta^{13}C$ этого метана от —63 до —72 ‰. Райс полагает, что еще будут обнаружены большие запасы биогенного газа.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ ПО РАЗРЕЗУ И ПО ПЛОЩАДИ БАССЕЙНОВ

Как видно на рис. 5-6, биогенный метан характерен для верхней части разреза осадочного бассейна, метан с примесью тяжелых газов (жирный газ) — для зоны катагенеза, а ниже, в самых

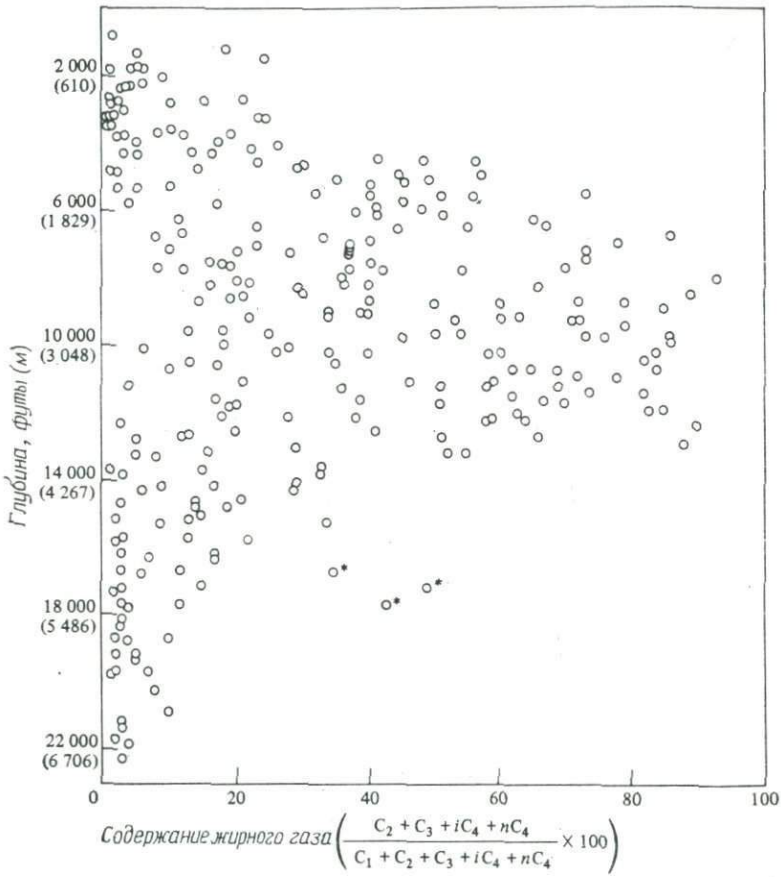


Рис. 5-12. Изменение с глубиной среднего (для 150-метровых интервалов) содержания тяжелых углеводородов в газе из бурого шлама 14 скважин в бассейне Свердруп (по Сноудону и Рою [565]).

Указаны максимальные глубины погружения пород. Три пробы, помеченные звездочками, взяты из скв. N06 на острове Короля Кристиана. iC_4 — изопреноид C_4, nC_4 — *н*-алкан C_4.

глубоко погруженных и древних отложениях, снова содержится сухой газ. Такой характер распределения газов в разрезе: сухой газ, затем жирный газ и снова сухой газ — наблюдается во многих осадочных бассейнах земного шара. Тяжелые газовые углеводороды образуются в том же интервале температур и глубин, что и жидкие углеводороды, т. е. ниже зоны биогенного метана, но выше максимума образования абиогенного метана.

На рис. 5-12 показано изменение с глубиной среднего (для 150-метровых интервалов) содержания жирного газа в глинистом

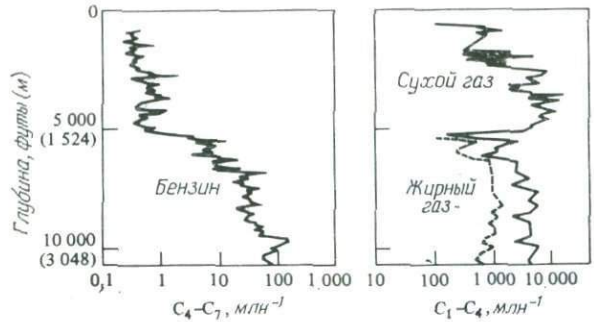


Рис. 5-13. Результаты анализа газа из шлама скважины в бассейне Бофорт, Северо-Западные территории, Канада.

Содержание метана и более тяжелых углеводородов установлено путем лабораторных анализов образцов шлама, герметизированных сразу же после их отбора. До глубины около 1500 м, т. е. в зоне диагенеза, обнаружен только метан; в зоне катагенеза, до глубин, достигнутых бурением, встречается жирный газ. Заимствовано у Эванса и Стэплина [198].

шламе из 14 скважин в бассейне Свердруп, Канада [565]. До глубины ~1370 м содержание жирного газа низкое, а затем заметно увеличивается. Зона жирного газа распространяется до глубины около 4270 м, ниже которой содержание его начинает уменьшаться.

Вертикальная миграция в некоторых районах искажает эту схему распределения газов в разрезе, но в общих чертах она везде одинакова. В бассейне Бофорт, Северо-Западные территории, Канада, по данным Эванса и Стэплина [198], сухой газ в шламе тонкозернистых осадочных пород встречается примерно до глубины 1500 м (рис. 5-13), а жирный газ — на глубинах 1500—3000 м. На восточном приподнятом краю Западно-Канадского бассейна они также наблюдали этот переход от сухого газа к жирному с увеличением глубины. В более глубоко погруженных и древних девонских отложениях северной Альберты переход от жирного газа к сухому происходит на глубине, соответствующей палеотемпературе около 160°С. Эванс и Стэплин, используя данные проведенного ими исследования изменения цвета керогена, разработали концепцию органических фаций для Западно-Канадского бассейна (рис. 5-14). Кроме фации зрелости органического вещества на этом рисунке показано распределение неуглеводородных газов по данным наблюдений в Канаде и во многих осадочных бассейнах других частей мира. Фация незрелого органического вещества (соответствует стадии диагенеза по терминологии, принятой в этой книге) содержит керoген со светло-желтыми спорами и зернами пыльцы, показывающими, что органическое вещество не подверглось термическому изменению.

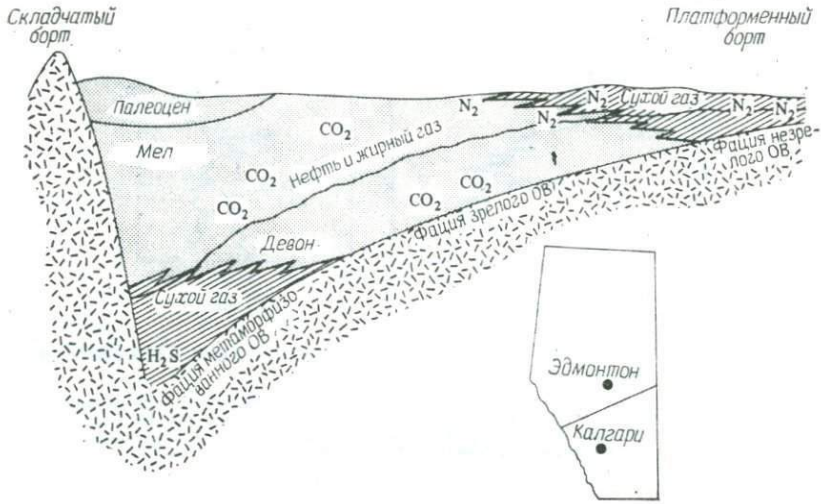


Рис. 5-14. Фации зрелости органического вещества в Западно-Канадском бассейне (по Эвансу и Стэплину [198]).

Господствующие фазы этой фации — биогенный метан и азот. Более глубоко залегающая фация зрелого органического вещества (соответствует стадии катагенеза) содержит споры и пыльцу от темно-янтарного до красно-коричневого цвета, что свидетельствует об изменении керогена под действием повышающихся температур. В верхней части этой фации встречаются жирный газ и нефть, в нижней — газоконденсат; углекислый газ встречается по всему разрезу фации. В породах фации метаморфизованного органического вещества, соответствующей конечным этапам стадии катагенеза, цвет спор и пыльцы от темно-коричневого до черного, что свидетельствует об удалении из керогена большей части углеводородов тяжелее метана. В этой зоне господствуют метан и сероводород. По расчетам Эванса и Стэплина [198], жирный газ и жидкие углеводороды в Западно-Канадском бассейне образуются при температурах от 60 до 170°С, что соответствует диапазону температур образования нефти в глобальном масштабе (гл. 4). Вассоевич и др. [634] называют эту зону главной зоной образования нефти. Во всех перечисленных фациях господствующим газом является метан, но представленная схема показывает, где наряду с метаном могут встречаться другие газы.

Вертикальная зональность образования газов, отраженная на рис. 5-6 и 5-14, обусловлена повышением температуры с глубиной в разрезе осадочных отложений. Температура может повышаться и в горизонтальном направлении в связи с различиями

геотермического градиента в разных частях одного и того же бассейна. В восточной части района Рейнбоу, Альберта, Канада, среднедевонские карбонатные отложения богаты жирным газом, который к западу сменяется сухим газом [198]. Температура среднедевонских отложений в одном и том же интервале глубин увеличивается с востока на запад более чем на 10°С. В Днепровско-Донецкой впадине, СССР, в одних и тех же палеозойских горизонтах на северо-западе встречаются нефтяные и нефтегазовые месторождения, а на юго-востоке только газоконденсатные и газовые залежи [360]. Впадина представляет собой грабен, образовавшийся вдоль системы разломов в докембрийском кристаллическом фундаменте и выполненный мощной толщей осадков (2,5—11,0 км) от девонского до кайнозойского возраста. Измерение температур пород показало, что в северо-западной части впадины, где добывается нефть, геотермический градиент равен 2°С/100 м, а в юго-восточной, преимущественно газоносной, он равен 3°С/100 м. Фациальные изменения, показанные на рис. 5-14, т. е. переход от жирного газа к сухому, обусловлены повышением температуры, а не увеличением глубины. Повышение температуры в горизонтальном направлении приводит к тем же результатам.

Из неуглеводородных газов наибольшие концентрации в отложениях стабильных краев бассейнов образует азот, как показано на рис. 5-14. Отчасти это связано с окислением диагенетического аммиака в приповерхностных осадках, отчасти с легкостью миграции азота. Молекулы азота имеют наименьший размер по сравнению с молекулами других компонентов природного газа, за исключением гелия. Приблизительный диаметр молекул различных газов (в метрах) следующий: $He — 2{,}6 \cdot 10^{-10}$, $N_2 — 3 \cdot 10^{-10}$, CH_4 и $H_2S — 4{,}1 \cdot 10^{-10}$, $CO_2 — 4{,}7 \cdot 10^{-10}$, $C_2H_6 — 5{,}5 \cdot 10^{-10}$, $C_3H_8 — 6{,}5 \cdot 10^{-10}$. Азот, образующийся на любых глубинах, должен легче мигрировать из бассейна, чем другие газы.

Зорькин и Стадник [691] изучали состав газов в пластовых водах мезозойских и палеозойских отложений Прикаспийской впадины. Они установили, что в восточной, менее погруженной части впадины и вдоль ее краев в составе растворенных газов господствует азот. Вниз по разрезу и в направлении к центральной, более погруженной части впадины увеличивается концентрация метана и его гомологов. Зорькин и др. [692] отмечают, что подземные воды краевых областей Прибалтийского и Среднерусского бассейнов и Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна характеризуются высоким содержанием азота. Пресные, слабо минерализованные подземные воды девонских отложений на южном склоне Балтийского щита содержат много азота в составе растворенных газов. В более погруженной части осадочного бассейна возрастает содержание метана, а концентрация

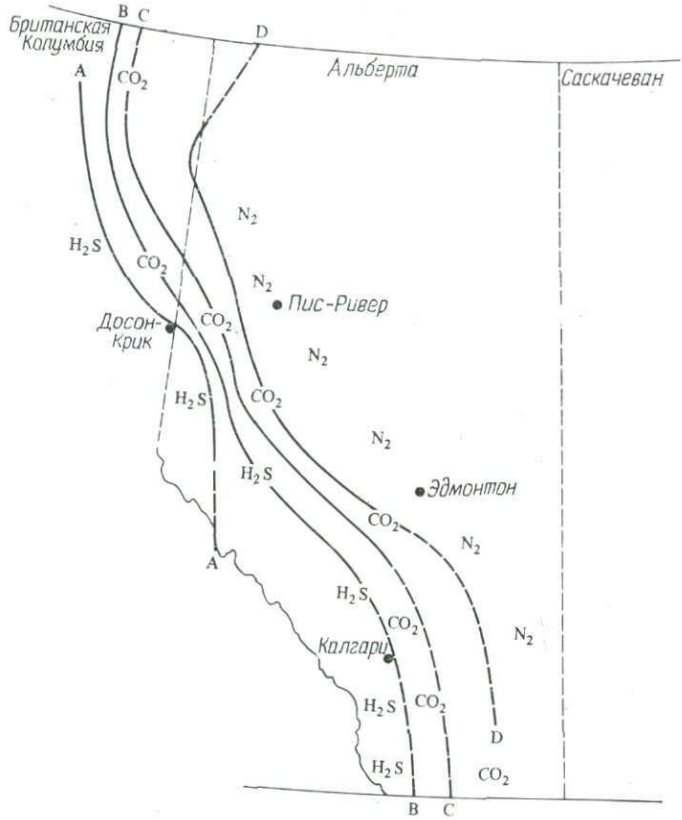


Рис. 5-15. Распределение N_2, CO_2 и H_2S относительно «горячих линий» в Западно-Канадском бассейне (по Эвансу и Стэплину [198]).

Границей между нефтью и газом в девонских породах формации Элк-Пойнт является линия *D*, а в миссисипских отложениях — линия *A*.

азота уменьшается. В пределах Русской платформы газы становятся богаче углеводородами и беднее азотом в более глубоких частях Львовской, Балтийской и Московской впадин и Яренского прогиба.

На рис. 5-14 показано изменение с глубиной состава неуглеводородных газов в разрезе Западно-Канадского осадочного бассейна: с увеличением глубины азот сменяется углекислым газом, а затем сероводородом. Распределение неуглеводородных газов по площади бассейна относительно его «горячих линий» показано на рис. 5-15. Горячие линии, по определению Эванса и Стэплина [198],— это переходная зона от фации жирного газа к фации сухого газа. В общем это зона западных границ возможного распространения нефти для каждой серии слоев в этом

осадочном бассейне. Эти границы возможного распространения нефти связаны с погружением материнских пород к западу и, следовательно, с повышением их температуры. Линии *A*, *B*, *C* и *D* — это соответственно западные границы распространения жирного газа и нефти в миссисипских, верхнедевонских (формации Уобамун и Вудбенд—Уинтерберн) и среднедевонских (формация Элк-Пойнт) отложениях. Сухой газ встречается к западу от этих горячих линий, а жирный газ и нефть — к востоку. Вся область, расположенная восточнее линии *A*, перспективна для поисков нефти в миссисипских отложениях, но в девонских отложениях формации Элк-Пойнт поиски нефти могут быть перспективными только восточнее линии *D*. Зоны высокой концентрации N_2, CO_2 и H_2S в природных газах выделены на основе данных Хитчона [270]. Закономерности распределения неуглеводородных газов в общем виде отражены на рис. 5-14. Так как H_2S образуется последним из компонентов природного газа, он встречается только в наиболее глубоких и высокотемпературных частях бассейна, обычно к западу от горячих линий для каждой формации, показанных на рис. 5-15. Таким образом, в девонских слоях формации Элк-Пойнт H_2S может встречаться западнее линии *D*, а в миссисипских отложениях — только западнее линии *A*. Углекислый газ, концентрирующийся в фации жирного газа, должен встречаться восточнее линии *A* в миссисипских отложениях и восточнее линии *D* в девонских породах формации Элк-Пойнт. Миграция также в какой-то мере влияет на распределение газов в рассматриваемых отложениях. Представленная схема отражает общую связь азота со слабо погруженными отложениями устойчивого края бассейна на востоке, CO_2 — с более глубокой переходной зоной и H_2S — с глубоко погруженными отложениями подвижного западного края бассейна, расположенными в зоне высоких температур. Те же закономерности должны наблюдаться в перекрывающих меловых формациях, однако они слишком мало погружены для образования H_2S.

Нижнемеловые глины Менвилл в Альберте содержат гумусовый кероген континентального происхождения, генерирующий много CO_2. Мак-Айвер [399] подсчитал, что из 1 м^3 этих глин при погружении от поверхности до глубины 2000 м может образоваться 7 м^3 CO_2 при пересчете на нормальные температуры и давления. Углекислый газ является обычным компонентом природных газов формации Менвилл в зонах, параллельных горячим линиям от Калгари до Британской Колумбии.

Распределение углеводородных и неуглеводородных газов в более древнем Аппалачском бассейне на востоке США подчиняется тем же закономерностям, которые отражены на рис. 5-14. В глубоко погруженных отложениях подвижного края бассейна вдоль Аллегейнского фронта содержится сухой газ. Севе-

ро-западнее, в центральной части бассейна, распространен жирный газ, а в слабо погруженных отложениях пологого края бассейна, в зоне, простирающейся от Нью-Йорка через Огайо до Кентукки, снова присутствует сухой газ. Азот не является важным компонентом природных газов этой области, однако наиболее высокое содержание азота наблюдается в газах отложений пологого стабильного края бассейна в штатах Онтарио, Огайо и Кентукки.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Метан образуется на стадии диагенеза в результате биохимического разложения органического вещества и на стадиях катагенеза и метаморфизма путем термического разложения рассеянного органического вещества пород, угля и нефти. Сапропелевое органическое вещество генерирует почти вдвое больше метана, чем гумусовое, так как в первом случае источником метана является как рассеянное органическое вещество пород, так и ранее образовавшаяся из него нефть, а во втором случае метан образуется только из органического вещества пород.

2. Тяжелые углеводородные газы: этан, пропан и бутан — образуются в основном позже биогенного метана до пика термической генерации метана. Эта разница во времени образования метана и тяжелых углеводородных газов обусловливает вертикальную зональность распределения газов во многих осадочных бассейнах: сухой газ встречается в зоне диагенеза и связан с осадками пологого стабильного края бассейна, жирный газ встречается в более погруженных отложениях зоны катагенеза и в самых глубоких частях бассейна снова господствует сухой газ.

3. Большое количество биогенного метана находится в связанном гидратном состоянии под слоем многолетней мерзлоты и в субаквальных отложениях при низких температурах и высоких давлениях. Новые месторождения газа могут быть обнаружены ниже зоны гидратов, там, где происходит отступание многолетней мерзлоты и где имеются соответствующие отложения в глубоководных областях.

4. Большая часть азота образуется в результате термического изменения органического вещества осадочных отложений, однако часть его, видимо, диффундирует из магматических и метаморфических пород и небольшое количество попадает вместе с атмосферным воздухом. Азот часто встречается в залежах природных газов, приуроченных к отложениям пологих стабильных краев осадочных бассейнов. Природные газы с высоким содержанием азота часто связаны с красноцветными отложениями.

5. Большое количество углекислого газа образуется при термическом разложении органических соединений. В карбонатных толщах заметное количество CO_2 образуется в результате разложения карбонатных пород. Часть CO_2 является продуктом термического разложения карбонатов под действием тепла, распространяющегося от магматических интрузий. В осадочных бассейнах природные газы с высоким содержанием CO_2 встречаются в промежуточном интервале глубин между верхней зоной распространения азотного газа и более глубокой зоной образования H_2S. Природные газы, богатые CO_2, встречаются также в карбонатных толщах вблизи магматических интрузий.

6. Сероводород образуется при высокотемпературном преобразовании органического вещества в материнских породах и коллекторах и при восстановлении сульфатов и серы углеводородами в залежах. Большое количество H_2S образуется в приповерхностных осадках путем биохимического восстановления сульфатов, но бóльшая часть его окисляется до серы или вступает в реакции с образованием сульфидов металлов. Газы с высоким содержанием H_2S ассоциируются с сухим газом и чаще всего встречаются в глубоко погруженных карбонатных коллекторах. Высокая концентрация H_2S в карбонатных породах обусловлена главным образом недостаточным содержанием в них тяжелых металлов, например железа, с которыми обычно взаимодействует этот газ.

7. Для многих осадочных бассейнов мира типичным является следующее распределение газов в разрезе: азот и сухой газ распространены в слабо погруженных отложениях стабильных краев бассейнов, CO_2 и жирный газ — в промежуточной зоне глубин, где происходит образование нефти, H_2S и сухой газ — в самых глубоких частях бассейнов у их подвижных краев.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Beebe B. W., Curtis B. F. Natural gases of North America. American Association of Petroleum Geologists Memoir 9, vols. 1 and 2. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 2493 pp., 1968.

Kaplan I. R. Natural gases in marine sediments. New York: Plenum Press, 324 pp., 1974.

Глава
6

МИГРАЦИЯ И АККУМУЛЯЦИЯ

Представление о том, что нефть образуется в тонкозернистых отложениях, не обладающих свойствами коллекторов, и выделяется из них при уплотнении вместе с поровыми флюидами в грубозернистые отложения, было сформулировано Манном [436] в 1909 г. в виде гидравлической теории миграции и аккумуляции нефти. *За прошедшие 70 лет мы узнали много нового* о движении подземных флюидов. Выдвинуты многочисленные гипотезы, объясняющие, как именно происходит концентрация углеводородов в песчаных слоях-коллекторах. Однако наименее понятным явлением в цепи процессов образования, миграции и аккумуляции углеводородов является механизм миграции. Это очень сложная проблема, так как в природе могут одновременно действовать несколько механизмов с разными скоростями для разных фракций углеводородов в отложениях разных типов, причем некоторые из них не зависят от присутствия воды.

Геологи давно признали важность понимания механизмов миграции. В. К. Иллинг [313] писал в 1933 г. по этому поводу: «Ни одна теория происхождения нефти не будет надежной до тех пор, пока мы не знаем границ миграции нефти. Никакое разумное изучение аккумуляции нефти невозможно, пока мы не знаем факторов, влияющих на миграцию нефти и ее накопление в залежах». В этой же статье Иллинг дал определение первичной и вторичной миграции и в общих чертах наметил некоторые возможные механизмы миграции. Процесс *первичной миграции* — это движение нефти и газа из материнских пород в проницаемые породы-коллекторы, а *вторичная миграция* — это движение флюидов в проницаемых породах, приводящее в конце концов к сегрегации нефти и газа в определенных частях этих пород.

В этой классической статье Иллинг поставил четыре вопроса, имеющие отношение к рассматриваемым нами проблемам: «Как нефть переходит из материнских пород в породы-коллекторы? Как она улавливается в коллекторе? Каким образом выделяющаяся из материнских пород смесь воды и нефти, в которой преобладает вода, становится нефтью в резервуаре? Каким образом нефть отделяется от воды в процессе миграции?» Тогда же было *сформулировано представление, что нефть в резервуаре удержи-*

вается капиллярным барьером, возникающим во влажных тонкозернистых породах-покрышках. Сейчас мы имеем много более или менее утвердившихся представлений, объясняющих возникновение аномально высоких давлений эффектом полупроницаемости глинистых мембран, соотношением свободной и связанной воды в тонкозернистых породах, образованием углеводородов и дифференциальным уплотнением. В этой главе рассматривается вклад старых и новых концепций в выяснение проблемы миграции и аккумуляции углеводородов.

ВОДА

Вода H_2O — это жидкость при стандартных температуре и давлении. В отличие от нее другие главные элементы жизненного цикла: углерод, водород, азот и сера — образуют газообразные гидриды: CH_4, H_2, NH_3 и H_2S. Почему вода жидкая? Потому что водород молекулы воды имеет настолько сильное сродство к кислороду, что образует временные водородные связи с атомами кислорода соседних молекул воды. Поэтому в стандартных условиях вода является жидким полимером. Ее температура кипения приблизительно на 160°C выше, чем можно было бы ожидать, судя по температурам кипения гидридов соседних химических элементов в периодической системе.

Вследствие полимеризации молекул жидкая вода обладает целым рядом аномальных физических свойств по сравнению с другими соединениями. Например, она имеет самую высокую теплоемкость из всех твердых и жидких веществ при нормальных температуре и давлении и проводит тепло лучше, чем любая другая жидкость. Ее поверхностное натяжение, диэлектрическая постоянная и скрытая теплота испарения наибольшие по сравнению с другими жидкостями. Вода растворяет больше веществ и в большем количестве, чем другие жидкости. Температура максимальной плотности воды выше точки замерзания. Эти аномальные свойства воды играют важную роль в природных химических, биологических и геологических процессах. Например, благодаря высокой теплоемкости вода переносит большое количество тепла, что исключает резкие колебания температуры. Одинаковая температура в нашем теле поддерживается благодаря переносу тепла жидкостями, в основном водой.

В газообразном состоянии (пар) вода является в основном мономером. В твердом состоянии (лед) молекулы воды объединены в тетраэдрическую структуру, как показано на рис. 6-1. При таянии льда разрушается лишь около 15 % водородных связей. Большая часть молекул воды остается соединенной в тетраэдры. Диэлектрическая постоянная, зависящая от пространственного расположения атомов и зарядов, изменяется при

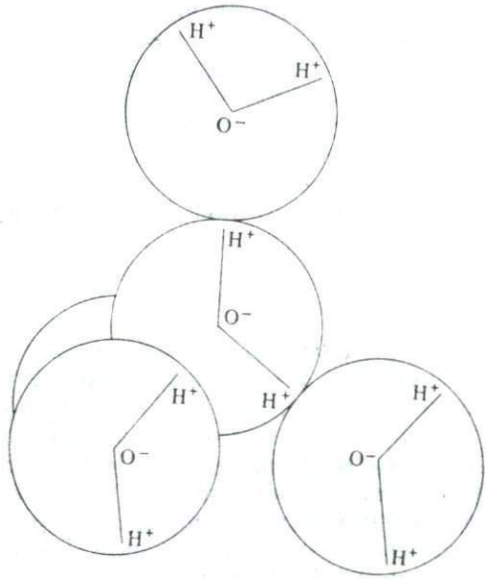


Рис. 6-1. Тетраэдрическая структура молекул воды, образующих полимер.

этом очень мало: 74 для льда и 88 для воды при 0°С [160]. Другие физические свойства, например кривая радиального распределения интенсивности рентгеновских лучей для воды и плотность воды и льда, показывают, что тетраэдрическая структура сохраняется и в жидкой фазе. Насколько непрерывна и устойчива эта структура, еще неясно, но известно, что вода стремится образовывать собственные внутренние структуры, исключающие посторонние вещества. Например, при медленном замерзании воды содержащиеся в ней электролиты оказываются в окружении тетраэдров молекул воды вне кристаллической решетки льда.

Связанная вода. Сродство водорода к кислороду выражается также в связывании молекул воды на поверхностях минералов. Водород молекул воды образует связи с кислородом минерала. Псевдоморфизм молекул воды на смектите или иллите возможен благодаря тому, что базальная кислородная сетка кремнекислородных тетраэдров близка по размерам к тетраэдрической структуре воды. При соприкосновении с водой смектит набухает, потому что у связанной воды свободная энергия меньше, чем у свободной воды. Свободная вода занимает межслоевые промежутки для установления равновесия. Вода, связанная с поверхностями минералов, называется *структурной, аномальной, нарушенной, адсорбированной, упорядоченной* и *связанной*. В этой книге она будет называться *связанной* или

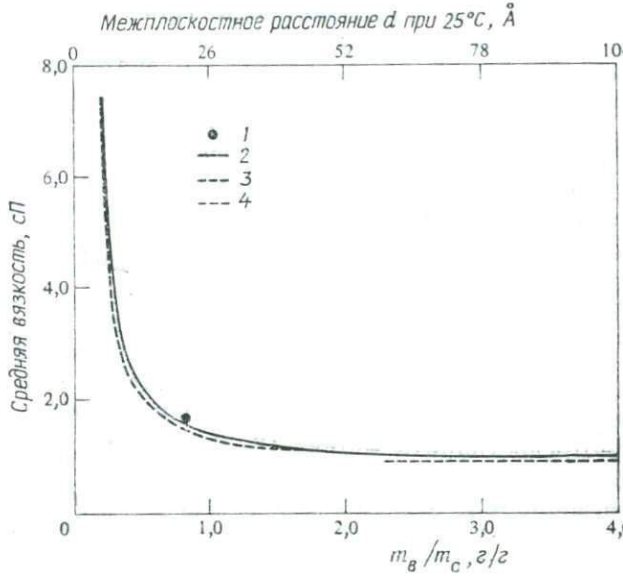


Рис. 6-2. Изменение вязкости воды по мере приближения к поверхности минерала.

Высокая вязкость обусловлена образованием связанной воды. d — расстояние от плоской поверхности смектита; $m_в/m_с$ — отношение массы воды к массе смектита. *Методы исследования*: *1* — течение вязкой жидкости при разных температурах; *2* — спектроскопия рассеивания нейтронов; *3* — самодиффузия $^2H^1HO$; *4* — самодиффузия $^3H^1HO$, ^{22}Na, ^{36}Cl. График заимствован из работы Лоу [391] и печатается с разрешения Американского общества почвоведов.

упорядоченной водой в отличие от *свободной* (bulk или free) воды, не связанной с поверхностями минералов.

Связанная вода, примыкающая к поверхностям минералов, по многим свойствам, например парциальному удельному объему, коэффициенту теплового расширения и вязкости, отличается от свободной воды. На рис. 6-2 хорошо видно значительное увеличение вязкости воды в пределах интервала в 1 нм (10 Å) от поверхности минерала. Вода, примыкающая к поверхности глинистых минералов, менее плотная, чем свободная вода [19]. Она не способна растворять другие вещества. Она выталкивает ионы, за исключением катионов, занимающих особое положение. Строго упорядоченная структура воды сохраняется на расстоянии до 0,6 нм от поверхности минералов. Некоторая упорядоченность взаимного расположения молекул воды наблюдается на расстоянии до нескольких нанометров от поверхности минералов. При добавлении к воде соли или приложении давления к системе структура молекул воды постепенно разрушается. Давление перекрывающих отложений недостаточно для разрушения послед-

них двух или трех слоев связанной воды. При комнатной температуре для удаления последних двух слоев воды необходимо давление 422 кг/см². При повышении температуры структура воды у поверхности минералов нарушается, но последние два-три слоя, вероятно, сохраняются до 200°С. В натриевых и калиевых смектитах вся вода, находящаяся на расстоянии нескольких нанометров от поверхности минералов, имеет более или менее упорядоченную структуру. Вода, связанная с кальциевыми и магниевыми глинистыми минералами, редко имеет упорядоченное расположение молекул на расстоянии более 1—2 нм от поверхности этих минералов. Замена натрия кальцием в кристаллической решетке глинистых минералов с увеличением глубины погружения отложений должна сопровождаться уменьшением количества связанной воды относительно свободной воды.

Органическое вещество связывает молекулы воды. В гл. 5 были рассмотрены гидраты метана (клатраты). Оболочки из молекул воды образуются вокруг молекул многих органических соединений, например белков. Эти структуры называют *мерцающими группами* (flickering clusters), так как они имеют короткий период полураспада, порядка 10^{-10} с. В то время как одни структуры разрушаются, другие образуются, поэтому в свободной воде постоянно присутствуют структурные группировки молекул воды.

В смектитовых глинах отношение количества связанной воды к количеству свободной воды больше, чем в каолинитовых. Это значит, что для того, чтобы вызвать течение воды через смектитовую глину, нужно приложить большее давление, чем в случае каолинитовой глины. Течение связанной воды возможно только по достижении начального градиента. Когда достигнут предел текучести, эта вода начинает течь, передвигаясь по типу неньютоновской жидкости. Она отслаивается от центра по́ры. При уменьшении градиента давления структура воды восстанавливается. Присутствие связанной воды в смектитовых глинах является одной из причин того, что эти глины не могут уплотняться с такой же скоростью под давлением перекрывающих слоев, как соседние отложения, содержащие очень мало смектита. Эта разная реакция на увеличение нагрузки перекрывающих отложений может быть одной из причин возникновения в разрезе зон аномально высоких давлений. Более подробное описание свойств связанной воды можно найти в работе Дрост-Хансена [169].

Пластовые воды. Ниже уровня грунтовых вод вода занимает все поровое пространство в осадочных породах, за исключением пор, заполненных нефтью или газом. Вода, находящаяся в небольших пространствах между минеральными зернами, называется *интерстиционной* (interstitial) или поровой (pore) *водой*. В поровой воде присутствуют ионы растворенных веществ

в концентрации, зависящей от их источника и условий диагенеза. Как показано в табл. 6-1, источником основной массы ионов является морская вода. Речные, озерные и дождевые воды в основном разбавляют морскую воду.

Таблица 6-1

Химический состав различных вод (концентрации ионов даны в промилле)

	Речная вода	Морская вода	Поровая вода тонкозернистых осадков *		Вода песчаных слоев **	
			9,5 м	335 м	1570 м	1814 м
Катионы						
Na^+	0,006	10,8	10,5	7,8	53,9	57,0
K^+	0,002	0,4	0,4	0,3	—	—
Mg^{2+}	0,004	1,3	1,3	0,4	2,1	2,2
Ca^{2+}	0,015	0,4	0,4	2,7	15,0	18,0
Анионы						
Cl^-	0,008	19,4	19,6	23,4	115,9	126,0
SO_4^{2-}	0,011	2,7	2,8	2,8	0,1	0,07
HCO_3^-	0,059	1,4	0,1	0,05	0,05	0,06
Сумма	0,105	36,4	35,1	37,4	187	203

* Поровая вода из образцов карбонатного ила из скв. 292 DSDP, расположенной восточнее Филиппин. Глубина указана от поверхности осадков. Концентрация натрия определена по разности [659].

** Пенсильванские песчаники формаций Тонкава и Морроу в Техасе и Оклахоме [154]. Калий не определялся.

В верхней части осадочного разреза до глубины нескольких сотен метров в химическом составе поровых вод происходят различные изменения. Анализы образцов из 200 скважин, пробуренных в Атлантическом, Тихом и Индийском океанах, показали следующее. Приблизительно в 70 % образцов глинистых осадков концентрация сульфатов в поровой воде понижена на 10—100 % по сравнению с концентрацией сульфатов в морской воде. Концентрация магния понижена на 20—90 % приблизительно в трети всех образцов. В карбонатных отложениях понижение концентрации сульфатов и магния в поровой воде наименьшее, но все же имеет место. Концентрация кальция изменялась незначительно, пока не была удалена большая часть бикарбоната. После этого она повысилась в 2—6 раз по сравнению с его концент-

рацией в морской воде приблизительно в половине образцов. Если бикарбонат восстановлен, то концентрация кальция, видимо, повышается одинаково и в глинах, и в карбонатных отложениях. Приблизительно в трети всех исследованных образцов практически не было обнаружено изменений в концентрации рассматриваемых ионов по сравнению с их концентрацией в морской воде [516].

Изменение соотношения кальция и магния во многих случаях, видимо, происходит довольно рано. Морская вода содержит магния приблизительно в три раза больше, чем кальция. В поровой воде, как показано в табл. 6-1, это соотношение сохраняется до глубины 9 м от поверхности осадков, но на глубине 335 м наблюдается противоположное соотношение: концентрация кальция выше концентрации магния приблизительно в 7 раз. По данным исследования образцов из скв. 293 DSDP, также пройденной в карбонатных илах Филиппинского моря, отношение магний/кальций в поровой воде на глубине 95 м равно 2 : 1, а на глубине 445 м — 1 : 3.

При увеличении глубины погружения осадков заметно возрастает соленость вод песчаных слоев, в то время как соленость вод глинистых отложений остается близкой к солености морской воды. В табл. 6-1 приведены данные о содержании солей в водах нефтяных месторождений в Техасе и Оклахоме на глубине более 1500 м. При увеличении глубины погружения осадочных отложений соленость пластовых вод может повыситься в 10 раз по сравнению с соленостью морской воды. По данным Дикки и Бахарлу [152], Шмидта [520] и Хедберга [267], соленость вод в глинах в 2—3 раза ниже, чем в залегающих рядом песчаных слоях. Типичным примером является различие в солености вод в глинах Бартлесвилл, Оклахома, и связанных с ними песчаных отложениях: в первом случае общая концентрация растворенных твердых веществ[1] 41,9 г/л, во втором — 167 г/л. Причина такого повышения солености не вполне понятна. Наибольшей популярностью пользуются две гипотезы. Одна из них объясняет повышение концентрации солей тем, что глины обладают свойствами несовершенных полупроницаемых мембран, другая — диффузией солей из глубоко погруженных отложений эвапоритов. Манхейм

[1] Истинная соленость поровых вод в глинах, вероятно, ниже, потому что она должна быть ниже солености морской воды. Теоретически соли должны вытесняться из межслоевых промежутков в кристаллической структуре глинистых минералов по мере сближения слоев. Поэтому, хотя концентрация обменных ионов в межслоевых промежутках остается высокой, концентрация свободных солей (как показывает концентрация анионов) должна быть низкой. Высокая электропроводность глины обусловлена поверхностной электропроводностью обменных катионов и не означает, что концентрация свободных солей должна быть высокой.

и Хорн [415] представили доказательства диффузии солей в отложениях восточной континентальной окраины США. Они также указали на трудности, возникающие при попытках объяснить повышение концентрации солей в пластовых водах атлантической континентальной окраины в частности и в геологических обстановках вообще с помощью *первой гипотезы*. Изучение керна, отобранного во время исследований по Проекту глубоководного бурения DSDP, показало, что повышение солености поровых вод наблюдается в тех районах, где глубже в разрезе имеются отложения эвапоритов. Высокая концентрация солей в поровых водах, близкая к концентрации солей в водах нефтяных месторождений, обнаружена в отложениях Красного и Средиземного морей, западноафриканской и бразильской континентальных окраин и моря Тимор. В СССР высокая соленость пластовых вод часто пространственно связана с отложениями эвапоритов.

Однако там, где неизвестны соленосные отложения, повышение солености пластовых вод нельзя объяснить диффузией солей. Другие причины нужно искать и для объяснения повышения солености вод в линзовидных песчаных *телах*, залегающих в глинах с более низкой соленостью поровых вод.

Уайт [658] и Коллинз [116] подытожили данные экспериментов по фильтрации растворов через мембраны. Хеншоу и Коплен [253] и Харака и Смолли [340] наряду с другими исследователями показали, что при температурах и давлениях, имеющих место в осадочных отложениях, природные вещества ведут себя как полупроницаемые мембраны. Существует мнение, что глины выталкивают соли из крупных пор на ранних этапах уплотнения осадков, когда мембраны недостаточно эффективны. Большинство ионов растворенных веществ находится в крупных порах, в то время как поры небольшого размера заполнены пресной связанной водой. Во время уплотнения соли из крупных пор удаляются в песчаные слои. В конце концов остаются только мелкие поры, и отжимаемая вода становится *пресной*. Вода, просачивающаяся через покрышки выше по восстанию пластов-коллекторов, теряет соли, которые постепенно накапливаются в песчаных слоях.

Ископаемые флюиды коллекторов, не имевшие контакта с атмосферными водами после их погребения, называют *реликтовыми водами*. Как видно из табл. 6-1, реликтовые воды представляют собой преимущественно хлоридные воды, *почти* не содержащие бикарбонатных или сульфатных ионов, с отношением кальций/магний от 5 до 10. Советский геохимик В. А. Сулин [589] определяет их как хлоридно-кальциевые воды и считает типичными для глубоко погребенных остаточных вод в уплотняющейся системе.

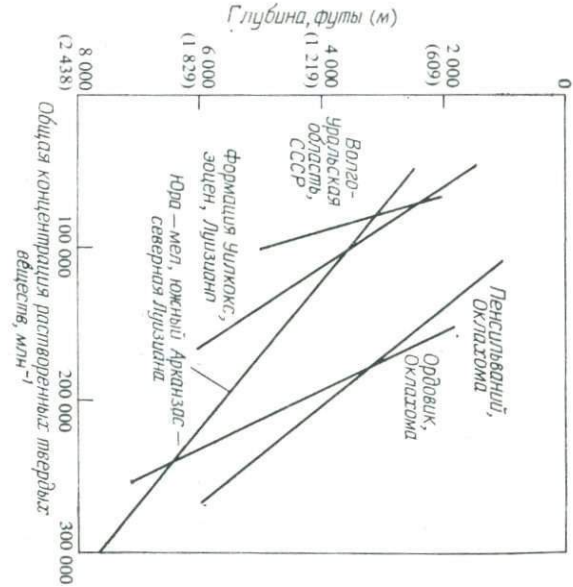


Рис. 6-3. Изменение солености вод в коллекторах с глубиной (по Дикки [150]).

Хотя для реликтовых вод считается нормальным хлоридно-кальциевый состав, в природе наблюдаются большие колебания химического состава этих вод, обусловленные сложностью геологических и геохимических процессов, происходящих в породах. Сулин выделил также хлоридно-магниевые воды, характерные для эвапоритовых отложений. Реликтовые воды в пермских отложениях газового месторождения Хьюготон и пенсильванских песчаниках Морроу в окрестностях Панхандла, Оклахома, характеризуются высокой концентрацией сульфатов. В зонах аномально высокого давления задержка уплотнения приводит к тому, что пластовые воды получают меньше ионов из глин и, следовательно, имеют меньшую соленость, чем воды в зонах с нормальным давлением [155].

Увеличение с глубиной солености пластовых вод во многих районах составляет от 50 до 300 мг/(л·м). Темпы увеличения солености пластовых вод в разных районах показаны на рис. 6-3 [150]. Повышенная концентрация солей может сохраниться, даже если в результате последующего воздымания часть осадочных отложений будет размыта. Когда это происходит, хлоридно-кальциевые воды из обнажающихся пород просачиваются на поверхность. Состав солей в этих водах может измениться вследствие инфильтрации пресной воды с поверхности. Такое переме-

шивание вод разного происхождения наблюдается в большом масштабе в Скалистых горах, США.

Если осадочные отложения сначала были глубоко погружены и подверглись уплотнению, а затем были подняты к поверхности и частично размыты, в местах выхода проницаемых пород в них могут просочиться грунтовые воды. Пресная вода, проникающая таким путем в пластовые воды осадочных пород, называется *метеорной водой*. Это вода относительно пресная, содержит менее 1 % растворенных солей, в основном натриевых. Метеорная вода имеет высокую концентрацию бикарбонатных и сульфатных ионов, но почти не содержит кальция и магния. В ней часто присутствуют микроорганизмы и молекулярный кислород, поэтому она может вызвать биохимическую и химическую деградацию нефти в залежи. Деградация нефтей под действием метеорных вод рассматривается в гл. 8.

Сулин [589] подразделил метеорные воды на сульфатно-натриевые и гидрокарбонатно-натриевые в зависимости от преобладающих анионов. Химический состав метеорных вод очень изменчив. Многие ионы попадают в них во время миграции. Например, метеорные воды, просачивающиеся в обнажающиеся палеозойские породы бассейна Паудер-Ривер на территории Вайоминга, движутся к центру бассейна через толщу пород, содержащих значительное количество гипса и ангидрита, что обусловливает высокую концентрацию сульфата в этих водах.

В мире насчитывается около 260 гигантских нефтяных и газовых месторождений, содержащих не менее $79{,}5 \cdot 10^6$ м^3 извлекаемой нефти или минимум $99 \cdot 10^9$ м^3 извлекаемого газа [250]. Соленость вод приблизительно половины этих месторождений меньше 4 %. Около четверти этих месторождений содержит воды с соленостью выше 15 %. Концентрация солей в водах остальных месторождений промежуточная. Средняя соленость вод в песчаных коллекторах около 2,7 %, в карбонатных ~ 9 %. Это связано с тем, что артезианские воды легче вымывают соли из равномерно проницаемых песчаных коллекторов, чем из неравномерно проницаемых карбонатных коллекторов. Соленость пластовых вод палеозойских отложений приблизительно в четыре раза выше по сравнению с соленостью вод кайнозойских отложений. Это, вероятно, объясняется тем, что в первом случае фильтрация ионов происходила гораздо дольше. Результаты исследований химического состава подземных вод являются богатым источником информации для изучения миграции флюидов. Почти любой физический или химический процесс, происходящий в подземных условиях, отражается на составе подземных вод. Некоторые из этих процессов, например миграция в глубь толщи осадков богатых сульфатами артезианских вод или диффузия хлоридов вверх из более погруженных слоев эвапоритов, понятны и объяснимы.

Труднее объяснить высокое содержание сульфатных или бикарбонатных ионов в реликтовых водах тех отложений, которые, видимо, не имели контакта с артезианскими водами. Это могут быть древние метеорные воды, захваченные ранее уплотнившимися осадками, которые в результате воздымания и эрозии оказались вблизи поверхности, а затем снова погрузились на значительную глубину. Для объяснения этих аномальных ситуаций пока не хватает надежных данных. Другим интересным фактом является повышение концентрации лития в водах нефтяных месторождений иногда в 2000 раз по сравнению с его концентрацией в морской воде [116]. Будущие поколения исследователей, вероятно, объяснят некоторые из этих интересных фактов.

ПЕРВИЧНАЯ МИГРАЦИЯ

Главной причиной перехода флюидов из материнской породы в пласт-коллектор является уплотнение осадочных отложений. Коллекторы мало уплотняются по сравнению с материнскими отложениями. Процесс уплотнения начинается сразу же после седиментации. Отжимаемые флюиды мигрируют через уплотняющиеся осадки из области более высокого давления обычно вверх на ранних этапах уплотнения, а позднее по направлению к соседним менее сжимаемым пластам-коллекторам, имеющим выход на поверхность. Уплотнение песков происходит за счет перегруппировки зерен вскоре после погребения осадка. Дальнейшее уплотнение за счет деформации крупных зерен идет очень медленно до тех пор, пока не будут достигнуты очень большие глубины. В глинах перегруппировка частиц происходит в течение долгого времени, но прочно связанная вода препятствует соприкосновению частиц. Глины испытывают пластическую деформацию. Уплотнение глин осложняется такими процессами, как удаление межслоевой воды из глинистых минералов.

Более проницаемые алевритовые и песчаные тела в толще уплотняющихся тонкозернистых осадков служат главными каналами для миграции флюидов. Пески обладают гораздо большей проницаемостью, чем тонкозернистые глины, поэтому градиенты давления в них незначительны, а давление флюидов соответствует таковому в непосредственно примыкающем глинистом слое. Это значит, что движение флюидов будет направлено из тонкозернистых осадков в грубозернистые алевриты и пески, за исключением точек с низким давлением, которые служат местами выхода флюидов. Обычно, но не всегда это гипсометрически самая высокая точка данной формации. По мере уплотнения происходит непрерывное движение флюидов из более уплотненных тонкозернистых пород в менее уплотненные грубозернистые породы по наиболее проницаемым каналам. Уплотнение приво-

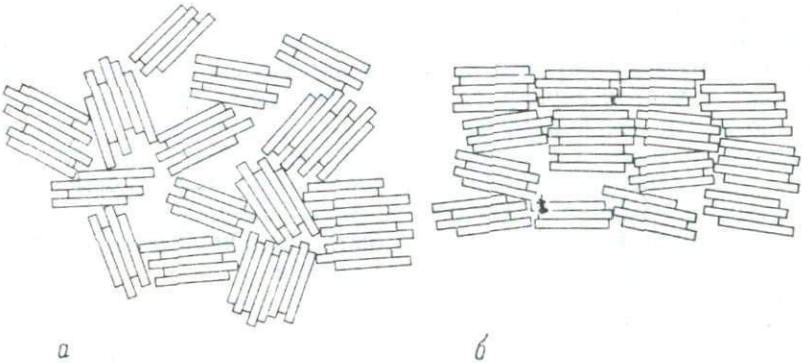


Рис. 6-4. Взаимное расположение пакетов глинистых частиц по данным изучения фотографий, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа.

а — массивная глина: слабая упорядоченность ориентировки пакетов; *б* — сланцеватая глина: высокая упорядоченность ориентировки пакетов.

дит к быстрому уменьшению проницаемости глинистых осадков; карбонатные илы уплотняются слабее, а алевриты и пески еще слабее.

По сравнению с уплотнением глин уплотнение карбонатных илов является более сложным процессом, так как последние часто подвергаются ранней литификации, химическим изменениям, растворению и перекристаллизации. В этом разделе в основном рассматривается миграция флюидов в песчано-глинистых толщах. Раздел о миграции флюидов в карбонатных отложениях помещен в конце главы.

Пористость и проницаемость глин зависят от их микроструктуры. Фотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа [75], показывают, что большинство глинистых минералов состоит из пакетов плоских частиц. В каолините это небольшие различно ориентированные псевдогексагональные пакеты и пластинки. Иллит состоит из неправильной формы пакетов, пластинок и частиц, иногда с загнутыми краями. Смектит сложен сморщенными хлопьевидными агрегатами разной толщины и размера в базальной плоскости. Кристаллографические особенности смектита на снимках проявляются очень редко. Некоторые смектиты состоят из чрезвычайно тонких пленок или веерообразно расходящихся слоев с расплывчатыми очертаниями и неправильными шиповидными выступами. В типичном бентоните, содержащем 85 % смектита, 10 % кварца и 5 % полевого шпата, были обнаружены кристаллические частицы длиной 20—30 нм и толщиной 1 нм [76]. Эти частицы объединены в частично перекрывающиеся пакеты, как показано на рис. 6-4. Расстояния между группами слоев от ~ 6 до 16 нм.

Ориентировка глинистых частиц, определяющая направление движения флюидов, зависит не только от степени уплотнения. Одом [450] отмечает, что в уплотненных осадках ориентировка глинистых частиц варьирует от практически взаимно параллельной до почти беспорядочной в стратиграфическом интервале мощностью всего в несколько сантиметров. Хотя принято считать, что уплотнение глинистого осадка приводит к более правильному взаимно параллельному расположению частиц, верно и то, что их ориентировка может быть различной в зависимости от условий седиментации и состава осадка.

В массивных глинах, главным минералом которых является смектит, до значительных глубин наблюдается слабо упорядоченная ориентировка глинистых частиц (рис. 6-4, *а*). Глины, содержащие более 10 % карбонатных минералов, обычно также характеризуются слабо упорядоченной ориентировкой глинистых частиц. Большое количество частиц алевритовой размерности и присутствие других минералов нарушают параллельную ориентировку.

Отложения со слойчатой или сланцеватой текстурой характеризуются высокой степенью упорядоченности взаимного расположения частиц (рис. 6-4, *б*). Органическое вещество, отлагающееся тонкими слоями, обусловливает слойчатость глин, при которой плоскости напластования параллельны тонким слоям, богатым органическим веществом.

Момпер [429] считает, что органическое вещество в большинстве глинистых пород не рассеяно в минеральной массе, а сконцентрировано вдоль поверхностей напластования и трещин отдельности. В поперечном разрезе оно имеет вид тонких полосок, а в плане — хлопьевидных и округлых скоплений, размер которых может превышать 100 мкм. Некоторые поверхности напластования почти полностью покрыты органическим веществом.

Уплотнение: равновесие и отклонение от равновесия. Направление и масштабы миграции флюидов зависят от напорного градиента флюидов и проницаемости пород. *Гидростатический градиент* — это увеличение давления жидкости с глубиной на единицу длины в открытой системе. Для пресной воды он равен около 9,8 кПа/м. *Литостатический градиент* [геостатический.— *Ред.*] — это увеличение с глубиной общего давления зерен породы и воды, отнесенное к единице длины. Его средняя величина 24,4 кПа/м. Если бы скважина была пробурена в высокопроницаемых песчаных отложениях, залегающих сплошной толщей от поверхности до глубины более 6000 м, давление на всех глубинах было бы гидростатическим, как показывает линия *А* на рис. 6-5, характеризующая гидростатический градиент 10,4 кПа/м. Это значение гидростатического градиента характерно для большинства коллекторов. При повышении солености подземных вод

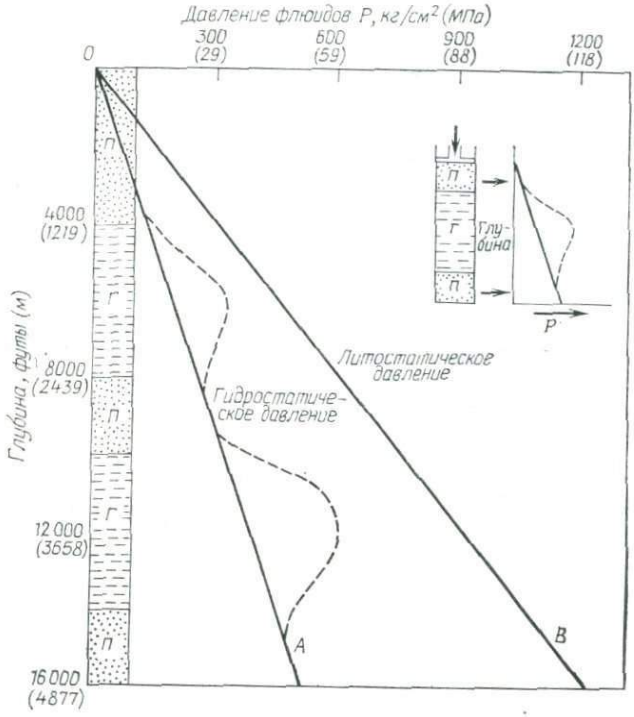


Рис. 6-5. Повышение давления флюидов с глубиной.

Линия *A* соответствует градиенту гидростатического давления, характерному для большинства нефтегазоносных бассейнов (10,4 кПа/м). Линия *B* соответствует градиенту литостатического давления, равному 24,4 кПа/м. Пунктирная линия показывает давление флюидов в песчано-глинистой толще, разрез которой приведен слева. В правом верхнем углу чертежа показано изменение давления флюидов в слоях песка (П) и глины (Г) под действием оказываемого на них сверху давления. В центре глинистого слоя возникает гидравлический барьер (для движения флюидов). Из глин флюиды выжимаются вверх и вниз в песчаные слои.

с глубиной градиент давления будет увеличиваться на 0,98 кПа/м на каждые 0,01 г/см³ увеличения плотности жидкости [376]. Давление, отклоняющееся от гидростатического, называется *аномальным давлением*. Это может быть *аномально высокое давление* при градиенте выше 12 кПа/м и *аномально низкое давление* при градиенте ниже 9,8 кПа/м.

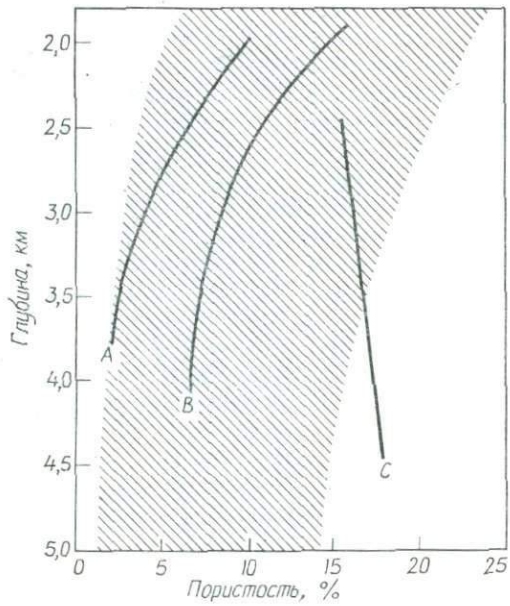
Для уплотнения необходимо не только приложение нагрузки, но также удаление поровой воды. Давно известно, что для удаления флюидов из глин и равновесного уплотнения осадков с глубиной необходим хороший дренаж [260, 261, 25]. Если вода не может удаляться достаточно быстро из-за низкой гидравлической проводимости пород, то прилагаемая нагрузка частично или полностью будет передаваться на воду и уплотнение будет

задерживаться. Это нарушение равновесия уплотнения приведет к тому, что 1) давление флюидов будет больше гидростатического и 2) пористость глин будет больше той пористости, которая была бы на данной глубине при равновесном уплотнении.

Полевыми исследованиями установлены различия в степени уплотнения глин в зависимости от расстояния до проницаемых слоев. Тесленко и Коротков [598] исследовали майкопские глины Западно-Кубанского краевого прогиба. Они установили, что глины одного и того же возраста на одних и тех же интервалах глубин и практически в одинаковых тектонических условиях имеют разную степень уплотнения в зависимости от количества и мощности высокопроницаемых слоев в разрезе. На одних и тех же глубинах пористость тонких глинистых слоев, чередующихся со слоями проницаемых пород, гораздо меньше пористости мощных глинистых пластов, залегающих на большом расстоянии от пористых пород.

Данные Тесленко и Короткова приведены на рис. 6-6, *а*. Заштрихованная область соответствует значениям пористости глин на разных глубинах в различных осадочных бассейнах, по опубликованным данным (см. рис. 6-7). Линия *А* показывает изменение с глубиной средней пористости майкопских глин, разделенных многочисленными слоями высокопроницаемых песчаников. Линия *В* показывает изменение с глубиной медианной пористости глин по данным исследования образцов, взятых на расстоянии 10—50 м от ближайшего проницаемого пласта. Линия *С* характеризует изменение с глубиной пористости образцов глин, взятых на расстоянии более 500 м от ближайших проницаемых слоев. Пористость образцов, соответствующих нижним концам линий *В* и *С* (глубина почти 4,5 км), различается приблизительно на 10 %. Увеличение пористости с глубиной, которое демонстрирует линия *С*, может быть связано с аномально высокими давлениями в глинах в более глубоких частях разреза.

Тесленко и Коротков [598] отмечают, что при повышении давления перекрывающих отложений флюиды отжимаются сначала из глинистых слоев, к которым сверху или снизу примыкают песчаные слои. Эти слои должны быть достаточно мощными и проницаемыми. Изолированные маломощные и слабопроницаемые слои и небольшие пачки песчаников и алевролитов не способствуют заметному уплотнению глин. Для отжимания воды из глин, удаленных от проницаемых горизонтов, необходимы гораздо более высокие давления перекрывающих слоев. Авторы приходят к выводу, что для равновесного уплотнения глинистых отложений необходимо присутствие в разрезе высокопроницаемых песчаных слоев с большой площадью распространения, связанных с поверхностью через поверхности несогласия, крупные разломы и обнажения.



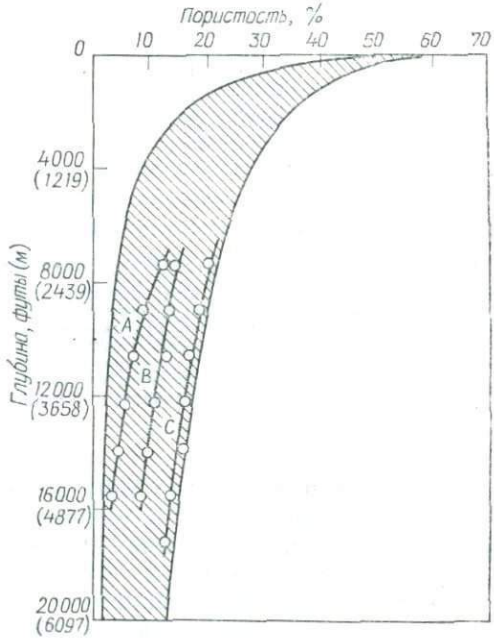


Рис. 6-6. Различия в пористости глин, обусловленные разной способностью воды удаляться из них во время уплотнения.

Из переслаивающихся песчано-глинистых отложений вода удаляется быстрее (линия *A* на рис. *а* и *б*), чем из мощных глинистых толщ (линия *C* на рис. *а* и *б*). Мощные глинистые слои не достигли равновесия уплотнения (аномально высокие давления флюидов).
а — майкопские глины, СССР: *A* — чередование песчаных и глинистых слоев, *B* — глины на расстоянии 10—50 м от песчаных слоев, *C* — глины на расстоянии более 500 м от песчаных слоев (Тесленко и Коротков [598]); *б* — кайнозойские глины Южно-Каспийской впадины, СССР: *A* — глинистые слои мощностью 20—50 м, *B* — глинистые слои мощностью 100—300 м, *C* — глинистые толщи мощностью 500—1000 м (Дурмишьян [181]).

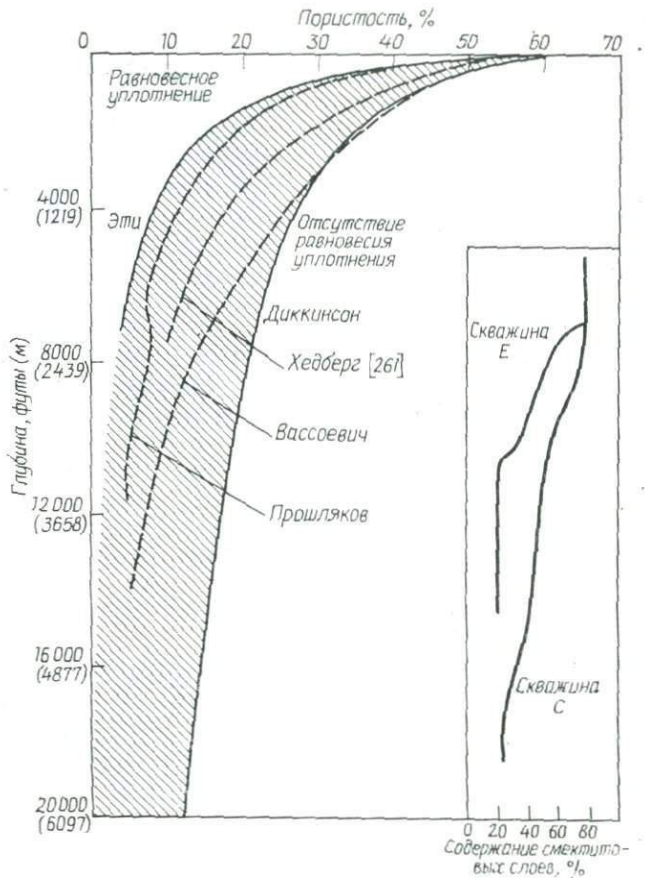


Рис. 6-7. Изменение пористости глин с глубиной.

Кривая, заимствованная из работы Эти [25], отражает равновесное уплотнение палеозойских глин Оклахомы. Кривая Диккинсона [157] характеризует уплотнение молодых глинистых отложений побережья Мексиканского залива, которые не достигли равновесия уплотнения. Другие кривые соответствуют промежуточным стадиям уплотнения. Справа показаны кривые изменения с глубиной количественного соотношения смектитовых и иллитовых слоев [460]. Кривая пористости, заимствованная из работы Прошлякова [482], показывает, что дегидратация глинистых минералов происходит на глубине около 2440 м.

Тесленко и Коротков [598] наблюдали в большом масштабе то, что схематически показано в верхнем правом углу рис. 6-5. Если к пачке песок—глина—песок приложено давление сверху и вода может удаляться из верхнего и нижнего песчаных слоев, то центральная часть глинистого слоя оказывается менее уплотненной, чем его части, примыкающие к песчаным слоям.

Это значит, что в центральных зонах слоев глин давление

флюидов будет выше. Оно может значительно превысить гидростатическое давление, как показано слева на рис. 6-5, где в разрезе песчаные слои чередуются с мощными слоями глин. Отклонение от нормального хода изменения давления с глубиной схематически показано пунктирной линией между линиями *A* и *B*. Эта линия отвечает постоянной скорости уплотнения при условии связи проницаемых песчаных горизонтов с поверхностью. В этом случае все три песчаных слоя будут иметь нормальное давление флюидов (равновесие), а в глинах давление флюидов будет повышено (отклонение от равновесия) в разной степени в зависимости от уровня их гидравлической проницаемости. Важным фактором является время. Если бы в этом примере давление повышалось очень медленно, в течение миллионов лет, как в очень медленно уплотняющихся осадках бассейна, флюиды могли бы постепенно удаляться и давления были бы лишь немного выше гидростатических.

Магара [405] вывел уравнения, позволяющие рассчитывать глубину, на которой проницаемость глин будет ниже минимальной проницаемости, необходимой для предотвращения аномально высоких давлений флюидов. В районе побережья Мексиканского залива эта глубина около 2100 м. Магара отмечал, что возникновению аномально высоких давлений в осадочных бассейнах способствует высокая скорость осадконакопления и большая мощность слоев глин.

Смит [556] охарактеризовал уплотнение глин с помощью математической модели. Он пришел к выводу, что в мощных глинистых толщах давление поровых вод может быть гораздо выше нормального для данной глубины и это высокое давление может сохраняться в течение десятков и сотен миллионов лет.

Чепмен [99] указывал, что представления о нарушении равновесия уплотнения решают проблему несоответствия времени образования нефти и времени ее возможной миграции с выжимаемыми при уплотнении водами. Некоторые геологи считают, что если бóльшая часть нефти образуется после того, как температура осадочных пород достигнет 50°С, то к этому времени основной объем воды уже удален из осадочных отложений. Пористость глин при равновесном уплотнении на глубине около 760 м, приблизительно эквивалентной 50°С, близка к 15 %, а в недоуплотненных глинах она составляет 30—35 %. Объем воды, участвующей в первичной миграции, во втором случае будет значительно больше. Для бóльших глубин (2440 м), где пористость недоуплотненных глин может более чем в пять раз превышать пористость нормально уплотненных глин, это различие еще больше.

Нарушение равновесия при уплотнении является правилом, а не исключением. Чепмен полагает, что в большинстве глини-

стых толщ при погружении имело место большее или меньшее отклонение от равновесного уплотнения. Эта разница в объемах флюидов, которые могут участвовать в первичной миграции на разных глубинах при равновесном и неравновесном уплотнении, видна на рис. 6-7. Крайняя левая кривая отражает уплотнение осадков в бассейне с нормальным гидростатическим давлением по всему разрезу. Крайняя правая кривая показывает уплотнение осадков в бассейне, где большинство глинистых слоев характеризуется аномально высоким давлением флюидов. Практически все кривые изменения пористости с глубиной, приведенные в работах, опубликованных за последние десятилетия, располагаются между этими крайними кривыми. Прежде эти кривые строили на основе данных определения пористости и плотности образцов из скважин. В последнее время плотность и пористость пород определяют с помощью кривых акустического каротажа и гамма-гамма-каротажа. Так как для построения этих кривых используют разные образцы, соответствующие различным условиям равновесия, опубликованные данные не учитывают небольшие различия в пористости пород, находящихся в разных условиях дренажа.

Кривая пористости, приведенная в работе Хедберга [260], и кривые изменения плотности и пористости, приведенные в работе Эти [25], построенные главным образом на основе данных исследования палеозойских глинистых пород Канзаса и Оклахомы, отражают стабильность, достигнутую за большой отрезок времени, и совпадают с кривой равновесного уплотнения на рис. 6-7. Кривая Диккинсона [157] построена для молодых, быстро отложившихся осадков побережья Мексиканского залива, содержащих много смектита. Она совпадает с кривой неравновесного уплотнения на рис. 6-7. Кривая изменения пористости из другой работы Хедберга [261], построенная для кайнозойских глин Венесуэлы, содержащих многочисленные песчаные прослои, по которым происходило удаление отжимаемой при уплотнении воды, и обобщенная кривая Вассоевича [632] занимают промежуточное положение между этими крайними кривыми.

Дурмишьян [181] изучал пористость глин продуктивной толщи среднего плиоцена и миоцен-палеогеновых отложений северо-западного борта Южно-Каспийской впадины. Он пришел к тому же выводу, что и Тесленко и Коротков [598], а именно, что на одних и тех же глубинах пористость глин в отложениях с чередованием песчаных и глинистых слоев гораздо меньше, чем в мощных глинистых толщах. Кривые Дурмишьяна, приведенные на рис. 6-6, *б*, попадают в диапазон значений пористости глин на рис. 6-7. Линия *А* соответствует нормальному уплотнению переслаивающихся песков и глин в центральной части Апшерона, где пластовые давления в основном гидростатические. Мощность

глинистых слоев — от 20 до 50 м; их разделяют мощные песчаные слои. Линия *B* отражает неравновесное уплотнение слоев глин мощностью от 100 до 300 м на юго-западе Апшерона. Пески здесь алевритовые и имеют меньшую мощность. Линия *C* демонстрирует сильно замедленное уплотнение глинистых слоев мощностью 500—1000 м в присводовой части и в крыльях структур Бакинского архипелага. Давления флюидов здесь близки к литостатическому давлению. Дурмишьян подчеркивает, что выделяющаяся при замедленном уплотнении вода способствует первичной миграции нефти и газа, образующихся в зоне катагенеза.

В большинстве бассейнов должны иметься глинистые слои, уплотнение которых в разной степени отклоняется от равновесного в зависимости от условий дренажа, как показали Дурмишьян [181] и Тесленко и Коротков [598]. На рис. 6-7 видно, что объем воды, которая может участвовать в миграции, даже на поздней стадии образования углеводородов (глубина около 4200 м), все еще соответствует нескольким процентам пористости.

Дегидратация глинистых минералов. Главные глинистые минералы осадочных отложений: смектит, иллит и каолинит. Смектит и иллит — наиболее распространенные глинистые минералы глин морского происхождения, хотя в некоторых из них господствует каолинит. Смектит состоит из мельчайших глинистых частиц диаметром 0,01—0,1 мкм. Удельная поверхность смектита, иллита и каолинита, включая межслоевые промежутки, соответственно около 800, 90 и 15 $м^2/г$ [643]. Благодаря большой площади межслоевых промежутков смектит адсорбирует гораздо больше воды, чем другие минералы. Внешняя удельная поверхность смектита всего около 100 $м^2/г$.

Пористость пород определяется как отношение объема пор ко всему объему породы. Уменьшение пористости, показанное на рис. 6-7, вызвано удалением воды из порового пространства. При определении пористости пород не учитывают межслоевые промежутки в глинистых минералах. Вода, находящаяся в межслоевых промежутках, относится к минеральной части породы. Когда смектит превращается в иллит, эта вода выделяется из межслоевых промежутков и становится частью объема пор. Плотность воды, находящейся в межслоевых промежутках смектита, ниже плотности воды в порах. Следовательно, при выделении этой воды из межслоевых промежутков во время образования иллита происходит общее уменьшение объема воды и аномально высокие давления не возникают, как показали Андерсон и Лоу [19]. Это было подтверждено другими исследователями (Нелья, 1977, личное сообщение); таким образом, встречающиеся в литературе утверждения, что дегидратация глинистых минералов вызывает аномально высокие давления, ошибочны.

Важное значение дегидратации глинистых минералов для первичной миграции нефти заключается в появлении дополнительного количества поровой воды во время наиболее интенсивного образования углеводородов. Эта вода обеспечивает действие тех механизмов миграции, для которых она необходима как переносчик углеводородов. По данным Берста [90], объем воды, выделяющейся при дегидратации, может составлять 5—10 % всего объема породы.

Этот процесс не может происходить спонтанно в любых условиях. Хитаров и Пугин [341] отмечали, что превращение смектита в иллит зависит в основном от температуры пород. Как показали лабораторные опыты и полевые наблюдения, этот процесс происходит на разных глубинах в зависимости от величины геотермического градиента. В районах с высокими геотермическими градиентами превращение смектита в иллит происходит на меньших глубинах, чем в областях с низкими геотермическими градиентами.

Обычно дегидратация глин происходит при температурах 80—120°С, однако, по наблюдениям Хелинга [268], в районах с очень высокими геотермическими градиентами (7—10°С/100 м) она начинается при 50—60°С. Эти температуры точно соответствуют температурному интервалу образования нефти (см. гл. 4). Дегидратация глинистых минералов зависит также от химических параметров системы, поскольку при этом происходит замещение натрия калием в межслоевых промежутках и кремния алюминием в тетраэдрических позициях. Скорость этого процесса зависит от давления. При низких давлениях смектит более устойчив.

Перри и Хауэр [460] исследовали превращение смектита в иллит в плейстоцен-эоценовых глинах побережья Мексиканского залива. Их данные по двум из пяти исследованных скважин приведены справа на рис. 6-7. В скв. *E*, расположенной вблизи Галвестона, Техас, где геотермический градиент составляет 3,1°С/100 м, дегидратация глин происходит в два этапа на глубинах ~2100 и 3000 м. В скв. *C*, расположенной на шельфе Луизианы, где геотермический градиент равен 2,3°С/100 м, дегидратация наблюдается в большом интервале глубин: от ~2740 до 5500 м. В обоих случаях дегидратация прекращается, когда количество смектита в смешанослойных иллит-смектитовых образованиях снижается до 20 %.

Хотя дегидратация глинистых минералов обеспечивает большой объем воды для первичной миграции, она не является обязательным условием образования промышленных месторождений нефти и газа. В некоторых нефтегазоносных бассейнах, например в бассейне Уиллистон в США и Канаде, материнские породы не содержат смектита [204].

МЕХАНИЗМ ПЕРВИЧНОЙ МИГРАЦИИ

Первичная миграция означает выделение небольшой части углеводородов из органо-минерально-водного комплекса и перенос их через узкие каналы пор из материнских пород в крупнозернистые породы-коллекторы. Янг и Мак-Айвер [674] изучали абсорбцию и распределение углеводородов в материнских породах и соответствующих нефтях. Их данные подтверждают представления о миграции нефтеобразующих углеводородных компонентов из неколлекторов в коллекторы. Равновесие между распределением углеводородов в материнских породах и нефтях достигнуто в некоторых древних, глубоко погруженных отложениях, но не достигнуто в сравнительно молодых, неглубоко залегающих скоплениях нефти и их материнских породах. Миграция и аккумуляция — это, видимо, непрерывные процессы, происходящие в течение долгого времени. Изменение состава углеводородов с глубиной показывает, что парафиновые и нафтеновые углеводороды мигрируют позже, чем ароматические. Янг и Мак-Айвер [674] пришли к заключению, что образование углеводородов вызывает первичную миграцию.

Механизмы первичной миграции обеспечивают перенос углеводородов через тонкозернистые отложения с проницаемостью от 10^{-3} до 10^{-11} миллидарси (мД). Проницаемость глинистых отложений зависит от степени их уплотнения, количества и типа глинистых минералов. Диаметр пор в глинах также зависит от этих факторов. На рис. 6-8 показана приблизительная связь между пористостью и диаметром пор в глинах. Этот график основан на данных измерений и экстраполяциях нескольких исследователей, обобщенных Вельте [650]. На нем показан приблизительный средний диаметр пор для каждой зоны пористости. Момпер [429] считает, что в типичной плотной глине с низкой пористостью более 70 % пор имеют небольшой размер (менее 3 нм), в то время как диаметр остальных пор может достигать нескольких сотен нанометров. В табл. 6-2 приведены эффективные диаметры молекул некоторых компонентов природного газа и нефти, а также диаметр молекул воды. Относительные размеры этих молекул показаны на рис. 6-8.

Эти данные говорят о том, что даже молекулы сложной циклической структуры могут мигрировать в глинах с пористостью 5—10 %, которые, в зависимости от степени уплотнения, могут еще встречаться на глубинах более 6000 м. Миграция молекул асфальтенов затруднена, однако возможно, что многие из них образуются в коллекторах. Эти расчеты не учитывают структурную воду, которая может образовывать в порах слой толщиной более 1 нм. Органическое вещество также может занимать зна-

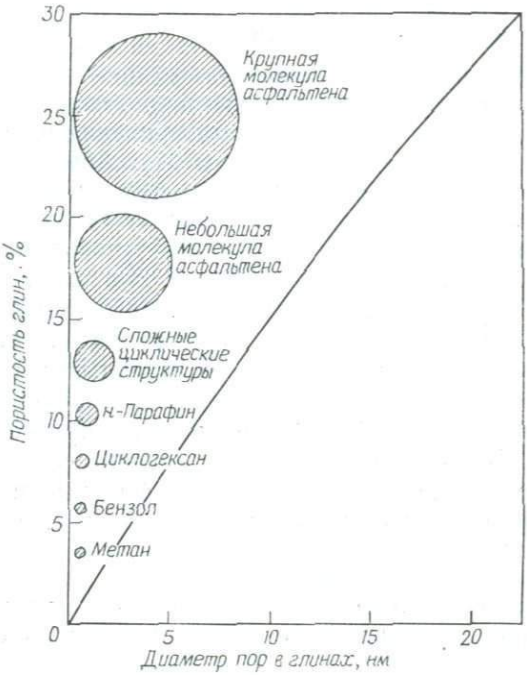


Рис. 6-8. Приблизительное сокращение диаметра пор в глинах с уменьшением пористости (по Вельте [650]).

Размер молекул углеводородов нефти обычно меньше 2 нм, размер молекул асфальтенов 5—10 нм. Высокомолекулярные биогенные (N, S, O)-содержащие битуминозные агрегаты мигрируют раньше массового образования углеводородов нефти или улавливаются глинами и остаются в них.

чительное пространство пор. Следовательно, образующиеся жидкие и газовые углеводороды могут создавать высокие внутренние давления в органическом пространстве. В результате этого, когда давление внутри пор в глинах приблизится к литостатическому, могут образоваться микротрещины.

При любом механизме первичной миграции важным обстоятельством является соотношение нефти и воды. Как показано на рис. 4-16—4-24, главная фаза образования нефти приходится на интервал глубин 2—3 км. Максимальное уменьшение пористости при погружении пород на 3 км (с глубины 1 км, соответствующей началу интенсивного образования углеводородов, до глубины 4 км, соответствующей его концу) составляет около 20 % (рис. 6-7), а минимальное — 5 %. Следовательно, из слоя осадков мощностью 1 м, имеющего площадь 100 км^2 и соответственно объем $10 \cdot 10^9$ м^3, за время образования нефти должно выделиться от 0,5 до $2 \cdot 10^9$ м^3 воды.

Таблица 6-2

Приблизительный эффективный диаметр молекул некоторых компонентов жидкостей и газов из природных резервуаров [650]

Соединение	Эффективный диаметр молекул, нм
Вода	~0,3
Метан	0,38
Бензол	0,47
н-Алканы	0,48
Циклогексан	0,54
Соединение со сложной циклической структурой	1—3
Асфальтены	5—10

Типичной материнской толщей, содержащей линзовидные песчаные тела со сравнительно небольшими скоплениями углеводородов, является формация Фронтиер в бассейне Паудер-Ривер в Вайоминге. В интервале образования нефти содержание углеводородов в материнских породах этой формации составляет 0,03 вес.% или 0,06 об.%.

Если в гипотетическом слое пород объемом $10 \cdot 10^9$ м^3 содержание углеводородов в период их максимального образования также составляло 0,06 об.%, то 15 % этого количества, которое может из него выделиться [302], составит

$$\frac{600 \cdot 0{,}15}{10^6} (10 \cdot 10^9 \text{ м}^3) = 900 \cdot 10^3 \text{ м}^3.$$

Следовательно, минимальная величина отношения объема нефти к объему воды во время первичной миграции должна быть

$$\frac{900 \cdot 10^3 \text{ м}^3}{2 \cdot 10^9 \text{ м}^3} = 450 \text{ млн}^{-1}$$

Максимальное значение этого отношения будет 1800 млн$^{-1}$.

Для образования гигантских нефтяных месторождений необходимы или очень большие площади сбора углеводородов, или богатые материнские породы, или и то, и другое. В материнских породах с содержанием углеводородов 0,3 % содержание углеводородов в воде во время первичной миграции должно быть 0,2—0,9 %.

Это общие условия, необходимые для первичной миграции. Предложены различные возможные механизмы переноса углеводородов с водой или без воды (обзор их дан в работе Корделла [126]).

Миграция в коллоидном (мицеллярном) растворе. Миграция нефти в глинах в коллоидном (мицеллярном) растворе невозможна, потому что, с одной стороны, диаметр пор в них слишком мал, а с другой стороны, для образования мицеллярного раствора необходима слишком высокая концентрация мыл. Средний размер нейтральных мицелл 500 нм, а ионных — 6,4 нм [36], в то время как диаметр пор в глинах 5—10 нм. Теоретически ионные мицеллы могут проходить через некоторые поры. Однако лабораторные эксперименты показали, что полупроницаемые глинистые мембраны задерживают ионы, размер которых меньше размера ионных мицелл, поэтому трудно себе представить, чтобы последние могли свободно мигрировать в глинах. Опыты, при которых мыльные растворы пропускали через алевритистые глины, показали, что мыльные мицеллы задерживаются глинами с проницаемостью меньше 10^{-3} мД, т. е. практически всеми глинами. По данным Кеннеди [339] и Жузе и др. [681], для образования мицелл требуется содержание мыл от 0,06 до 0,6 % в зависимости от температуры воды, в то время как концентрация возможных органических мицеллообразователей в поровых водах всего 2—30 млн$^{-1}$. Трофимук и др. [621] отмечали, что среднее содержание органического вещества в подземных водах в большинстве районов СССР составляет 0,01 г/л, в то время как для образования мицеллярного раствора необходимо, чтобы концентрация органического вещества достигала нескольких граммов на литр. Другая сложность заключается в том, что коллоидная растворимость достигает максимума при 70°С. При более низких и более высоких температурах она гораздо ниже [621].

Миграция по сети органического вещества. Предположение о возможности миграции нефтеобразующих компонентов по непрерывной сети органического вещества в осадочных отложениях («фитильная» гипотеза) было высказано давно. В последнее время эти идеи развивал Мак-Олифф [395]. Этот механизм миграции не зависит от движения подземных вод. Микрофотографии органического вещества пород, полученные с помощью растрового электронного микроскопа после удаления минеральной части, показывают, что это вещество действительно образует трехмерную сеть. Такая сеть наблюдалась в глинах с содержанием органического вещества 1—6 %. Наиболее густая сеть образуется, вероятно, в плоскостях, параллельных напластованию, как отмечал Момпер [429]. Связи между отдельными плоскостями сети немногочисленны. Дифференциальные давления, вызывающие течение нефти, обусловлены действием таких факто-

ров, как уплотнение, образование нефти и газа и тепловое расширение углеводородов. Мак-Олифф [395] подсчитал, что степень насыщения органического вещества нефтью, необходимая для того, чтобы нефть могла течь, составляет 2,5—10 %. Эти расчеты основаны на данных об отношении углеводородов ко всему органическому веществу во многих известных материнских породах.

При рассмотрении этого механизма важно установить, какое количество органического вещества необходимо для создания достаточно густой сети, по которой может течь заметное количество жидких углеводородов. Некоторые геохимики считают, что такой механизм не может действовать в кайнозойских отложениях побережья Мексиканского залива из-за низкого содержания в них органического вещества. А это значит, что источником всех нефтей этого района могут быть только меловые отложения. Подобные взгляды расходятся с данными многочисленных исследований материнских пород и нефтей, включая данные определения абсолютного возраста нефтей, полученные Янгом и др. [675]. Эти исследователи установили абсолютный возраст углеводородов бензиновой и тяжелой (C_{15+}) фракций приблизительно 70 нефтей из месторождений шельфа Луизианы. Возраст самой древней нефти составляет 62 млн. лет; все нефти, за исключением шести, оказались моложе 20 млн. лет.

Механизм миграции по сети органического вещества может играть важную роль в материнских породах некоторых типов, но для подтверждения возможности его существования необходимы дальнейшие исследования.

Миграция в растворе. Часть метана и, возможно, некоторые другие легкие углеводороды переносятся в молекулярном растворе. При стандартных температурах и давлениях метан плохо растворяется в воде (25 млн$^{-1}$), но при увеличении давления его растворимость быстро возрастает, как показано на рис. 6-9. На глубинах около 2400 м и более 6000 м растворимость метана соответственно в 100 и $\sim$300 раз выше, чем у поверхности. На глубине 6000 м растворимость метана в четыре раза превышает растворимость бензола, самого растворимого из жидких углеводородов. Такое быстрое увеличение растворимости метана с повышением давления и температуры означает, что флюиды, отжимаемые при уплотнении, могут легко растворять метан, содержащийся в материнских породах, и переносить его вверх в зоны более низких температур и давлений, где он будет выделяться из раствора. Этот перенос метана из более глубоких частей разрезов ближе к поверхности должен быть еще более эффективным, если в разрезе имеются зоны аномально высокого давления, где растворимость метана возра-

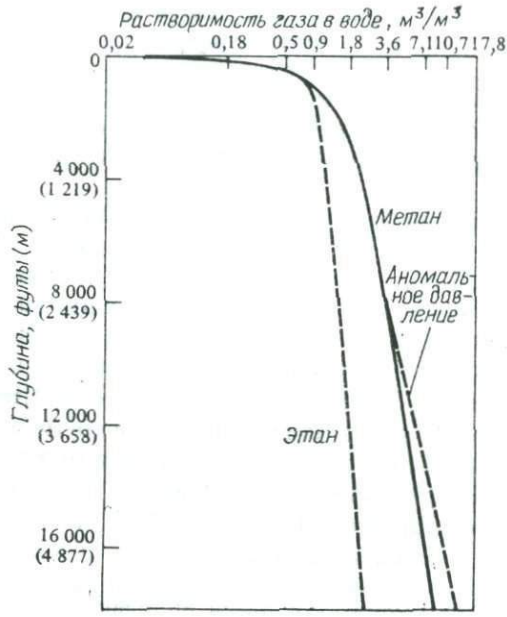


Рис. 6-9. Изменение растворимости метана и этана в дистиллированной воде с увеличением глубины (по данным Калберсона и Мак-Кетты [131]).

Градиент давления 0,1 кг/(см² · м), геотермический градиент 2,7°С/100 м. При солености около 35 ‰ растворимость метана и этана в воде понижается на 10—20 % в зависимости от температуры. Линия растворимости при аномально высоких пластовых давлениях рассчитана для градиента давления 0,16 кг/(см² · м) и геотермического градиента 3,65°С/100 м, начиная с глубины ~ 2130 м.

стает быстрее, чем в отложениях с нормальным давлением флюидов.

При стандартных температурах и давлениях растворимость этана приблизительно на 30 % выше растворимости метана, но при абсолютном давлении около 35 кг/см² растворимости метана и этана уже почти одинаковы, а при высоких давлениях растворимость этана гораздо меньше растворимости метана. Следовательно, точки, соответствующие растворимости природных газов, будут располагаться слева от сплошной линии на рис. 6-9, на разном расстоянии от нее в зависимости от содержания в них углеводородов тяжелее метана.

На рис. 6-10 приведены данные о растворимости тяжелых газообразных и жидких углеводородов. Мак-Олифф [393] определил растворимость в воде при комнатной температуре 65 углеводородных соединений. Он установил, что для каждого гомологического ряда углеводородов логарифм растворимости в воде является линейной функцией молярного объема. Дру-

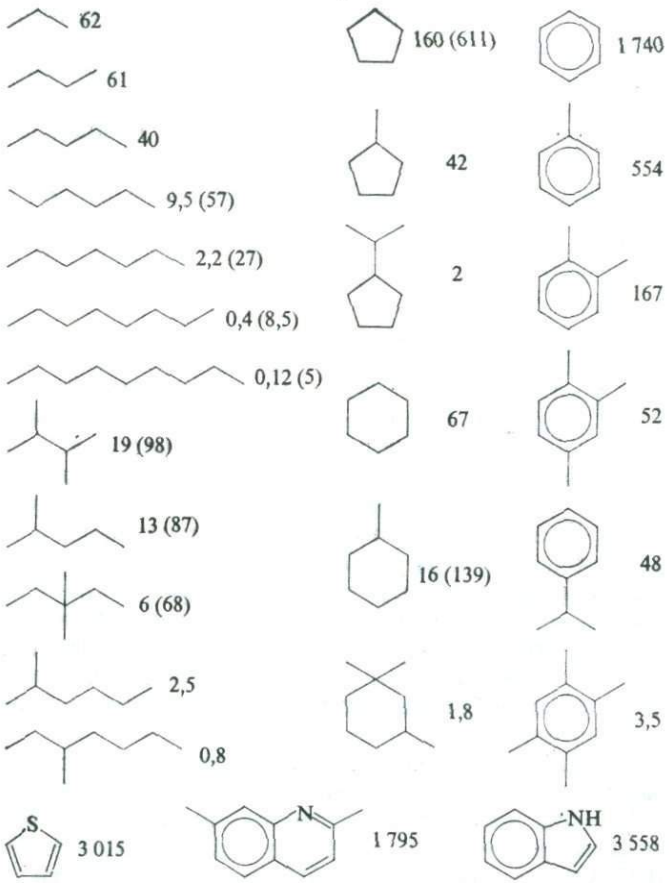


Рис. 6-10. Растворимость углеводородных и неуглеводородных соединений в чистой воде (по Мак-Олиффу [393] и Прайсу [481]).

Цифры справа от структурных формул соответствуют растворимости при стандартных температуре и давлении. В скобках указана растворимость при 137°С.

гими словами, небольшие молекулы растворяются легче, чем более крупные молекулы. Мак-Олифф также установил, что растворимость в воде возрастает при образовании кольца из углеводородной цепи, а для циклических молекул — с увеличением степени их ненасыщенности. Это значит, что растворимость в воде увеличивается от парафинов к нафтенам и далее к ароматическим углеводородам. Растворимость моноолефинов близка к растворимости нафтенов (циклопарафинов), а растворимость ди- и триолефинов пропорционально возрастает.

Жузе и др. [681] приводят данные о растворимости из более

ранних работ советских исследователей, показывающие, что растворимость бензола, толуола и метилциклогексана растет с повышением температуры. Так, растворимость метилциклогексана при 115 °С более чем вдвое выше, чем при комнатной температуре. Жузе и др. также установили, что в воде, насыщенной газом, растворимость жидких углеводородов снижается в большей или меньшей степени в зависимости от природы углеводородов и газов, а также от условий температуры и давления. Растворимость смеси углеводородов оказалась приблизительно на 50 % ниже суммы растворимостей отдельных углеводородов; это свидетельствует о вытеснении одних углеводородов другими из раствора.

Прайс [481] провел детальное исследование влияния температуры на растворимость отдельных углеводородных соединений и фракций нефти. Он обнаружил, что при повышении температуры до ~100 °С растворимость углеводородов в воде растет постепенно, а при дальнейшем повышении температуры увеличивается более резко в связи с изменением механизма растворения. Прайс [480] считает, что изменение угла наклона линии растворимости при высоких температурах может быть связано с разрушением агрегатов молекул и образованием истинного молекулярного раствора. Возможно также, что при более высоких температурах разрушаются структурные группировки молекул воды, характерные для более низких температур, и вода приобретает большую способность растворять углеводороды.

На рис. 6-11 приведены данные Прайса о растворимости некоторых типичных нефтей, наглядно демонстрирующие влияние температуры на повышение растворимости. Растворимость отбензиненных нефтей возрастает от 0,52—2,5 млн$^{-1}$ при 25 °С до 50—125 млн$^{-1}$ при 180 °С. Отбензиненные нефти эквивалентны тяжелым нефтям, потому что их плотность больше 0,9 г/см^3. Растворимость индивидуальных углеводородов при 137 °С, по данным Прайса [481], указана в скобках на рис. 6-10.

Симоненко [551] наблюдал заметное увеличение растворимости органических веществ в воде при повышении температуры от 80 до 150 °С. Он отмечал, что при температуре выше 100 °С вода теряет полярные свойства и становится малополярным растворителем (более низкая диэлектрическая постоянная). В связи с этим повышается способность воды растворять неполярные соединения, такие, как углеводороды.

Если первичная миграция углеводородных компонентов нефти происходит в водном растворе, значит, часть углеводородов должна выделяться из раствора в породах-коллекторах. Это может быть вызвано повышением солености, уменьшением давления и температуры, переходом из водного раствора в неф-

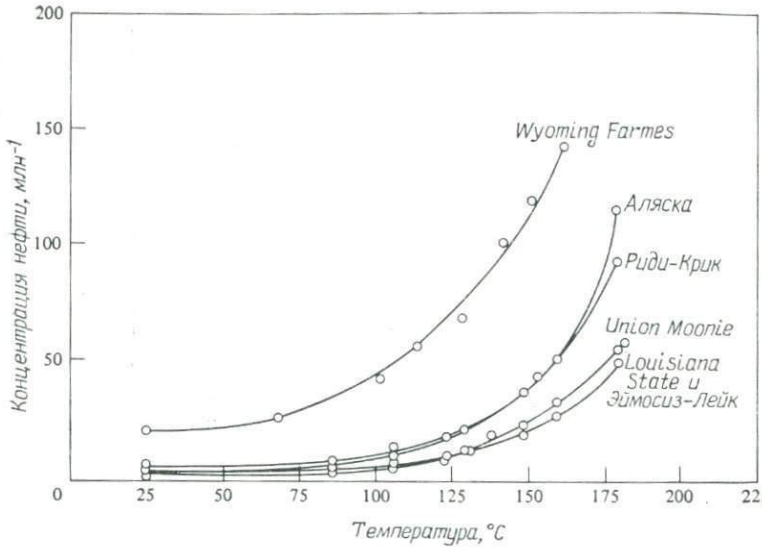


Рис. 6-11. Растворимость в воде двух нефракционированных нефтей (Wyoming Farmers и Louisiana State) и четырех отбензиненных при 200°С нефтей (Эймосиз-Лейк, Риди-Крик, Аляска и Union Moonie) в зависимости от температуры при давлении системы (по Прайсу [481]).

тяную и газовую фазы и повышением газонасыщенности раствора. На рис. 6-12 показано уменьшение растворимости арена, нафтена и алкана с повышением концентрации соли в растворе при 25 °С. При повышении концентрации соли от 0 до 30 % растворимость этих углеводородов уменьшается в 10—15 раз. Эти данные показывают, что реликтовые воды будут легче выделять углеводороды из раствора, чем метеорные воды. Жузе и др. [681] исследовали растворимость толуола в реликтовых водах хлоридно-кальциевого типа и в метеорных водах бикарбонатно-натриевого типа. При температурах до 135 °С растворимость толуола в реликтовых водах была на 35 % ниже, чем в метеорных водах, а при более высоких температурах толуол хуже растворялся в бикарбонатно-натриевых метеорных водах. Иными словами, при высоких температурах метеорные воды могут вызвать более интенсивное выделение углеводородов из раствора, чем реликтовые.

При просачивании растворов из глин с высоким внутрипоровым давлением в пески с нормальным давлением флюидов газы должны выделяться из растворов, увлекая за собой более тяжелые углеводороды. Понижение температуры является наиболее эффективным фактором выделения углеводородов из растворов в тех случаях, когда подземные флюиды мигрируют

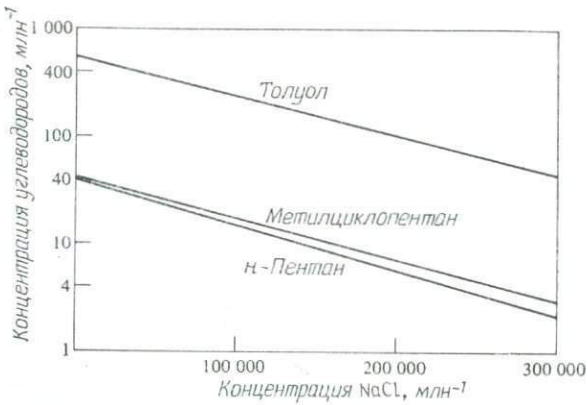


Рис. 6-12. Растворимость толуола, метилциклопентана и *н*-пентана в водных растворах при 25°С и давлении 1 атм как функция концентрации NaCl (полулогарифмический график) по Прайсу [481].

вертикально вверх по разломам и трещинам или по восстанию слоев в песчаные коллекторы, располагающиеся по краям бассейнов.

Выделение углеводородов из растворов не обязательно происходит полностью сразу же при попадании их в песчаный пласт. Остающиеся в растворе углеводороды могут выделяться на контакте с газо-нефтяной залежью, образующейся у капиллярного барьера выше по восстанию слоев. Углеводороды будут стремиться перейти из водной фазы в нефтяную.

Жузе и др. [681] установили, что углеводороды (бензол, толуол и метилциклогексан) хуже растворяются в воде, насыщенной газами: азотом, гелием, углекислым газом и метаном, чем в чистой воде. Это наблюдалось при температурах от ~50 до 150 °С. Следовательно, из вод, насыщенных любыми газами, будет происходить более интенсивное выделение углеводородов, чем из вод, почти не содержащих растворенного газа.

Самая большая трудность при обосновании механизма первичной миграции углеводородов в растворе заключается в том, что растворимость углеводородов, за исключением метана, ароматических соединений и некоторых низкомолекулярных насыщенных углеводородов, даже при 100 °С гораздо ниже той растворимости, которая, по-видимому, необходима для переноса углеводородов в воде во время максимума их генерации. Если растворимость углеводородов в поровых водах тонкозернистых пород сопоставима с их растворимостью в лабораторных условиях, то миграция большинства углеводородов должна происходить иным способом.

Миграция в газовой фазе. При повышении температуры и

давления растворимость тяжелых жидких углеводородов в сжатом газе возрастает. Соколов и др. [573] и Соколов и Миронов [569] показали, что при температурах и давлениях, соответствующих глубинам 1800—3000 м, подземные газы будут растворять большое количество жидких углеводородов. Жаса и Кац [509] определяли критическое давление для бинарных систем с метаном и установили, что при давлениях выше 380 кг/см² (абсолютное давление) смеси, состоящие из углеводородов от метана до декана, представляют собой одну фазу. По данным Нельи [442], месторождение Малосса в Италии содержит газоконденсат, т. е. газ с растворенными в нем жидкими углеводородами. Этот газоконденсат добывают из триасовых доломитов, залегающих на глубине более 6000 м. Давление в подземном резервуаре 1050 атм, температура — 153 °С. По данным Жасы и Каца [509], в этих условиях в газе могут быть растворены углеводороды до C_{18}.

Нелья [442] полагает, что газы, образующиеся в материнских породах, мигрируют вертикально вверх по микротрещинам, растворяя по пути нефть, находящуюся в порах пород. При этом происходит молекулярная перегонка нефти, потому что давление ее пара в жидкой фазе выше, чем в газовой. В конце концов мигрирующие газы достигают глубины, на которой вследствие более низкого давления и температуры происходит ретроградная конденсация углеводородов с образованием нефтяной фазы.

Почти все известняки, доломиты и кремнистые породы в связи с их трещиноватостью обладают некоторой пористостью и проницаемостью. В последние годы получила распространение концепция об образовании микротрещин, обеспечивающих проницаемость, достаточную для миграции углеводородов в нефтяной и газовой фазах. Эти микроскопические трещины образуются под действием высокого порового давления, возникающего в результате образования жидких и газовых нефтяных углеводородов в замкнутых поровых системах тонкозернистых пород [561]. Момпер [429] ссылается на несколько статей по геохимии, написанных за последние 10 лет, в которых рассматривается роль микротрещин в первичной миграции.

На рис. 6-13 приведены данные из работы Нельи [442], свидетельствующие о возможности образования микротрещин на глубинах генерации нефти. На этом графике видно, что до глубины около 3500 м проницаемость глин уменьшается, а затем увеличивается. Если геотермический градиент равен 2,7°С/100 м, то увеличение проницаемости начинается при температуре около 114°С, относящейся к диапазону температур образования нефти в кайнозойских отложениях (рис. 4-17). Это увеличение проницаемости объясняется образованием микротрещин.

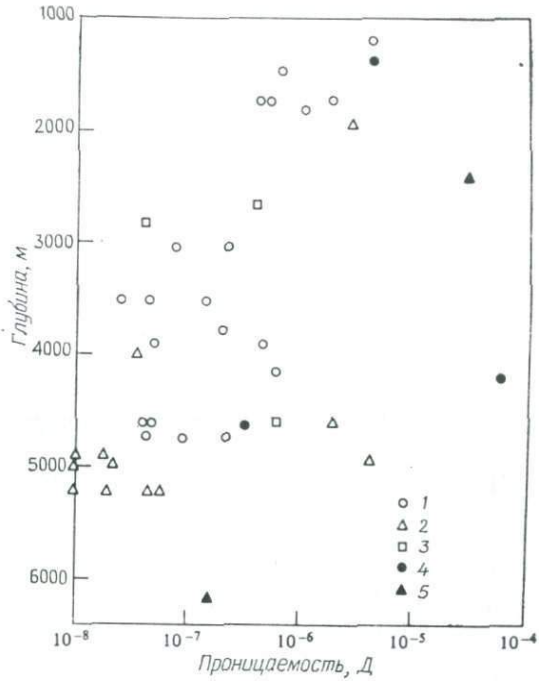


Рис. 6-13. Полулогарифмический график зависимости проницаемости глинистых пород от глубины их погружения (по Нелье [442]).
1 — плиоцен; *2* — миоцен; *3* — палеоцен; *4* — мел; *5* — триас.

Рюмо и Сурисс [507] считают, что углеводороды, содержащиеся в карбонатных резервуарах юго-западной части Аквитанского бассейна, вероятно, мигрировали в газовой фазе, потому что миграция флюидов, выжимаемых при уплотнении, прекратилась очень рано.

Присутствие богатых ароматическими соединениями газоконденсатов в плейстоценовых отложениях побережья Мексиканского залива, вероятно, объясняется миграцией углеводородов в газовой фазе из более глубоких слоев через вертикальные разломы и проницаемые кайнозойские песчаники. Когда газ проходит через нефть, в нем концентрируются легкие ароматические углеводороды. Газоконденсаты с высоким содержанием ароматических углеводородов обнаружены также в Западно-Канадском бассейне [273] и на востоке Туркмении [220].

Миграция углеводородов в газовой фазе не может объяснить образование гигантских месторождений нефти, таких, как месторождения Ближнего Востока, если не предположить, что огромное количество газа было потеряно. Этот механизм миграции

не мог бы обеспечить и образование залежей нефти ранней генерации, к которым относятся, например, неглубоко залегающие нефти Парижского бассейна, где образование газа не было значительным. Однако это, вероятно, наиболее подходящий механизм миграции для образования некоторых залежей в районе побережья Мексиканского залива, в дельтах Нигера и Мак-Кензи и в Северном море, где газы могли мигрировать по микротрещинам в крупные вертикальные системы разрывов. Понижение давления и температуры во время миграции газов к поверхности вызывало ретроградную конденсацию жидких углеводородов в породах-коллекторах, примыкающих к зоне разрывов.

Миграция в нефтяной фазе. Отношение количества свободной поровой воды к количеству связанной воды в глинах уменьшается с сокращением объема пор. Так как частицы нефти находятся в свободной воде, возможно, что на определенной глубине нефть, содержащаяся в небольших порах, будет занимать достаточно большую часть свободного порового пространства, чтобы могло происходить выталкивание ее под действием капиллярных сил и напорного градиента флюидов в более пористые зоны глинистых слоев, где капиллярное давление более низкое. Переходя во все более крупные поры, нефть в конце концов попадет в коллектор. Хант [297] и Дикки [151] высказали предположение, что структурная вода может настолько сократить свободное поровое пространство, что станет возможной миграция углеводородов в нефтяной фазе. Таким способом могли бы мигрировать все компоненты нефти, однако для проверки этих предположений нужны, как отмечает Дикки, серьезные исследования. В натриевых смектитах структурная вода занимает бóльшую часть объема пор, чем в кальциевых смектитах, но последние распространены более широко. Если в кальциевых смектитах и иллитах упорядочение ориентировки глинистых частиц приводит к сокращению промежутков между ними до 2 нм, то при 7 %-ной пористости (диаметр пор 4 нм) вся вода в порах будет связанной. Проблема осложняется тем, что при повышении температуры и давления количество слоев связанной воды уменьшается. Кроме того, эта вода отсутствует там, где поверхность минералов покрыта органическим веществом.

В породах, очень богатых органическим веществом, миграция углеводородов в нефтяной фазе может происходить и без участия структурной воды. Такие породы могут быть пропитаны нефтью. Это значит, что органическое вещество и нефть занимают в них значительную часть порового пространства и покрывают многие поверхности минеральных зерен, особенно вдоль плоскостей напластования. Типичным примером таких пород являются озерные глины месторождения Алтамонт-Блубелл в бас-

сейне Юинта. Вода в них, вероятно, не является непрерывной фазой [422]. Примерами богатых органикой пород, частично пропитанных нефтью, могут служить породы формаций Бэккен, Эксшо и Нордегг в Западно-Канадском бассейне и формации Ла-Луна в Колумбии и Венесуэле. Дикки [151] предположил, что в частично пропитанных нефтью глинах нефтенасыщение, при котором нефть может течь как непрерывная фаза, может быть меньше 10 %.

Минимальное содержание органического вещества, необходимого для полного пропитывания пор нефтью, по данным наблюдений Биранже [92], составляет около 30 %. В этих условиях нефть будет мигрировать из глин при их уплотнении так же, как вода из влажных пород. Углеводороды, выделяющиеся из пропитанных нефтью глин в соседние коллекторы, пропитанные водой, будут аккумулироваться в них путем всплывания.

Биранже [92] отмечал, что пропитанные нефтью глины легко отличить от типичных влажных глин по аномально высокому электрическому сопротивлению. Мейсснер [423] использовал это свойство для выделения зоны образования нефти в богатых органикой толщах, например в глинах Бэккен в бассейне Уиллистон (см. напечатанную петитом вставку в разделе «Аномальные давления»).

Баркер [43] предположил, что капельки нефти блокируют устья пор в материнских породах и вода, запертая в порах, расширяясь при повышении температуры, может проталкивать нефть через поры. Он назвал давление, вызываемое тепловым расширением воды, *акватермальным* [42]. По расчетам Баркера, при увеличении глубины погружения отложений только на 3 м повышение давления воды будет достаточным для проталкивания нефти через сужения пор. Это может происходить только в маленьких порах, все выходы которых блокированы капельками нефти.

Картмилл [96] отметил, что обычные механизмы миграции не могут объяснить отсутствие пятен остаточной нефти в местах перехода ее из материнских пород в коллекторы. Он считает, что в условиях высоких температур и давлений могут существовать дискретные фазы смесей нефти и воды в разном соотношении с таким низким межфазным натяжением, при котором возможно одновременное течение нефти и воды по тонким капиллярам в глинах.

Момпер [429] полагает, что миграция углеводородов в нефтяной фазе в значительном масштабе может начаться только тогда, когда содержание битумоида (углеводороды + асфальтовые соединения) в породах достигнет ~ 850 млн$^{-1}$. По его подсчетам, образование жидких и газообразных соединений из органического вещества в главной зоне генерации нефти может

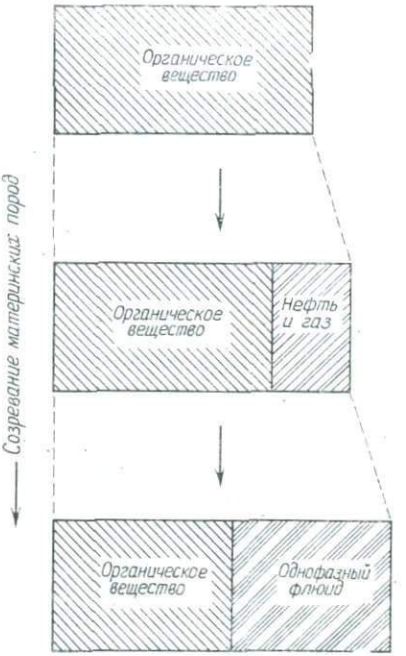


Рис. 6-14. Увеличение общего объема органического вещества и образующихся из него флюидов по мере созревания материнских пород.

привести к чистому увеличению общего объема органического вещества на 25 % по сравнению с первоначальным (рис. 6-14). Это вызовет повышение давления в замкнутом поровом пространстве тонкозернистых материнских пород и образование микротрещин или раскрытие уже существующих трещин, по которым может происходить миграция нефти. После выжимания нефти трещины закрываются до тех пор, пока давление не повысится вновь в результате дальнейшего образования углеводородов. Импульсное выделение нефти будет продолжаться, пока не истощится генерирующая система. Момпер [429] также отмечает, что углекислый газ, образующийся во время генерации нефти, будет растворяться в ней, понижая ее вязкость и улучшая подвижность. Углекислый газ хорошо растворяется в нефти при давлениях выше 6,9 МПа и температурах больше 32 °С.

Для больших глубин, где давления превышают критические, вопрос о том, мигрируют ли углеводороды в нефтяной или газовой фазе, теряет смысл. В критической точке плотность, вязкость и поверхностное натяжение нефти и газа настолько близки, что их можно рассматривать как одну фазу. Кац и др. [334] счи-

тают, что в большинстве месторождений при давлениях выше 28 МПа и температурах выше 93°С нефть и газ образуют однофазную систему флюидов. В типичных нефтегазоносных бассейнах при гидростатических давлениях этим условиям соответствуют глубины более 2400 м (рис. 6-5). Во время образования жидких и газовых углеводородов давление в замкнутом поровом пространстве глинистых отложений должно быть гораздо выше гидростатического. Следовательно, первичная миграция углеводородов в виде однофазного флюида может быть нормой для больших глубин, а в некоторых отложениях возможна даже на глубинах около 1500 м. При понижении давления в связи с переходом углеводородов в коллектор должна происходить ретроградная конденсация, т. е. образование нефтяной фазы. Если в коллекторах давление также выше гидростатического, вторичная миграция может происходить в однофазном состоянии.

Первичная миграция путем диффузии. Молекулы углеводородов или частицы, представляющие собой небольшие агрегаты этих молекул, обладают энергией, определяемой их положением. Так как они способны перемещаться под землей, они будут переходить из областей, где они обладают более высокой потенциальной энергией, в области, где их потенциальная энергия будет меньше. В конце концов они займут такое положение, в котором их потенциальная энергия будет минимальной, т. е. они будут окружены областями с более высокой потенциальной энергией. Рассмотрим для примера механизм диффузии под действием связанной воды. Молекулы растворенных в воде органических веществ окружены оболочками связанной воды (клатраты). Для разрушения этих оболочек, так же как и оболочек связанной воды на поверхности глинистых минералов, требуется энергия. Как показано на рис. 6-15, структуры, образованные молекулами воды вокруг углеводородных комплексов, несовместимы со структурой воды у поверхности глинистых минералов. Перемещение влево углеводородного комплекса с оболочкой из молекул воды может привести к разрушению структуры воды у поверхности глинистых минералов; при движении его вправо этого не произойдет. На рисунке показана резкая граница между связанной и свободной водой; в действительности этот переход постепенный, и некоторое упорядочение взаимного расположения молекул воды наблюдается ближе к углеводородным комплексам, окруженным оболочками связанной воды. Более благоприятное положение, т. е. область низкой потенциальной энергии, будет справа, где пóра расширяется и где нарушение структуры воды, связанной с поверхностью глинистых минералов, во время движения углеводородных комплексов будет минимальным. Это значит, что существует градиент потенциальной

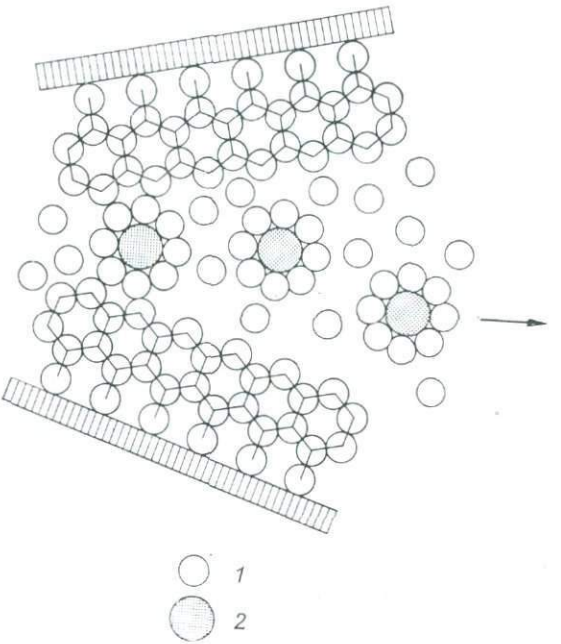


Рис. 6-15. Миграция под действием связанной воды.

Уменьшение потенциальной энергии слева направо обусловлено тем, что для разрушения структуры воды, связанной на поверхностях глинистых минералов, требуется энергия. Углеводороды, окруженные оболочками связанной воды, будут двигаться направо, в направлении уменьшения потенциальной энергии, в места расширения пор. Это перемещение будет происходить без участия движения глинистых частиц или жидкой воды: *1* — молекула воды; *2* — углеводородный комплекс.

энергии, направленный вправо; под действием этого градиента углеводородные комплексы, окруженные молекулами воды, будут стремиться переместиться в этом направлении. Важно отметить, что это перемещение может происходить без участия движения глинистых частиц или свободной воды. Другими словами, для этого перемещения молекул не требуется уплотнение осадков или движение флюидов, так что, по существу, это механизм диффузии.

Термодинамически потенциальная энергия углеводородного комплекса в окружающей воде выражается как его активность или миграционная способность. Высокие коэффициенты активности указывают на большую миграционную способность, в то время как низкие коэффициенты активности говорят о слабой миграционной способности. Было проведено измерение коэффициентов активности углеводородов в разных породах [22]. Они оказались в целом выше в глинах, чем в песках, так что углеводороды стремятся перейти из глинистых слоев в песча-

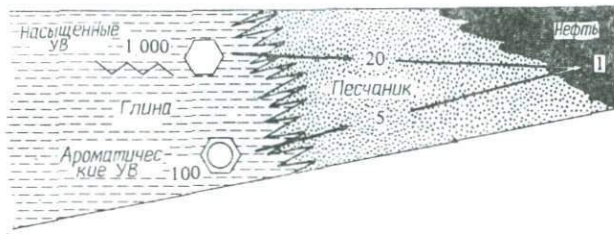


Рис. 6-16. Термодинамическая активность или миграционная способность насыщенных (парафины, нафтены) и ароматических углеводородов.
Гипотетические цифры характеризуют относительную миграционную способность.

ные. Активность углеводородной частицы связана с ее растворимостью в жидкой фазе и способностью адсорбироваться твердой фазой. Углеводород, растворенный в жидкости или связанный с минеральной поверхностью, имеет низкую активность, в то время как углеводород, отталкиваемый жидкой и твердой фазами, имеет высокую активность. Это схематически показано на рис. 6-16. Цифры на этом рисунке гипотетические, но они характеризуют относительную активность разных углеводородов в разных средах. Углеводороды наименее активны в нефтяной фазе, обозначенной цифрой 1. В глине они обладают очень высокой активностью. Здесь они отталкиваются водой, связанной с поверхностями глинистых минералов. Если бы глина была пропитана нефтью, она притягивала бы молекулы углеводородов и они имели бы низкую активность. Насыщенные углеводороды, парафины и нафтены выталкиваются сильнее, чем ароматические. Последние обладают полярностью и небольшим сродством к молекулам воды и минералам, поэтому их миграционная способность меньше, чем миграционная способность насыщенных углеводородов. В песке активность углеводородов гораздо ниже, чем в глине.

Активность углеводородных частиц зависит также от их размера. Чем меньше размер капли нефти, тем больше давление внутри ее по сравнению с давлением в окружающей среде. Повышение давления увеличивает активность каждого углеводородного соединения, находящегося внутри капли. Следовательно, уменьшение диаметра капли при уплотнении будет сопровождаться увеличением миграционной способности всех углеводородов, которые она содержит.

Так как у насыщенных и ароматических углеводородов миграционная способность неодинакова, во время перемещения нефтеобразующих компонентов из глины в песчаный слой будет происходить их фракционирование, в результате которого больше насыщенных углеводородов будет попадать в песчаный

слой, а в глине будет оставаться больше ароматических соединений. Это различие было обнаружено при сравнении ряда нефтей и битумоидов материнских пород [290, 33].

Миграционная способность углеводородов в частично пропитанных нефтью, богатых органикой глинах должна быть меньше. Кроме того, в порах глин, частично пропитанных нефтью, будет больше свободной (следовательно, меньше связанной) воды. Способность углеводородов удаляться из материнских пород в коллекторы не говорит о том, какое количество вещества может мигрировать. Расчеты на основе закона Фика показывают, что для образования промышленных скоплений нефти путем диффузии за приемлемый отрезок времени (10 млн. лет) дальность миграции должна быть небольшой, порядка десятков или сотен футов. Поскольку большинство тонкозернистых пород продолжает уплотняться в зоне образования нефти, диффузия будет ускорена благодаря движению флюидов. Так, на рис. 6-15 показано, что диффузия может происходить и тогда, когда две минеральные пластинки не сближаются. В природных условиях обычно имеет место сближение в результате сжатия, и диффузия будет ускорена благодаря движению флюидов вправо. Дальность миграции, очевидно, увеличится благодаря одновременному действию двух или трех механизмов миграции.

Итак, первичная миграция углеводородных соединений, вероятно, происходит благодаря одновременному действию разных механизмов переноса, интенсивность которых зависит от количества и типа органического вещества в материнских породах. В породах, содержащих менее 1 % органического вещества с заметной долей газогенерирующих гумусовых компонентов, углеводороды будут мигрировать путем диффузии в растворе или в газовой фазе, пока не достигнут разлома или системы трещин, где они могут мигрировать как газы за счет плавучести. К этой категории относятся материнские породы в отложениях Мексиканского залива у побережья США. В породах, содержащих более 5 % органического вещества преимущественно нефтематеринского типа, углеводороды будут мигрировать в нефтяной или газовой фазе. Примером таких пород являются глины Бэккен в бассейне Уиллистон и базальные слои формации Грин-Ривер с перекрывающими отложениями формации Уосач в бассейне Юинта. В материнских породах с промежуточным содержанием органического вещества смешанного нефте- и газоматеринского типа, вероятно, действуют разные механизмы миграции для углеводородных молекул разных типов и размеров.

В настоящее время среди геохимиков наметилась тенденция сильно преуменьшать роль воды в процессе миграции. Это верно, что для большинства предполагаемых механизмов миграции вода не требуется, однако движение воды может, несом-

ненно, ускорять многие из этих процессов. Когда углеводороды попадают в алевролиты, песчаники или трещиноватые породы, проницаемость которых на несколько порядков больше проницаемости тонкозернистых пород, вода становится господствующим поровым флюидом. Исключение составляют богатые органическим веществом трещиноватые материнские породы. Так как вода все время удаляется из осадков во время их уплотнения, она определяет пути и направления миграции, т. е. контролирует движение углеводородных флюидов.

НАПРАВЛЕНИЕ, ПУТИ И ДАЛЬНОСТЬ ПЕРВИЧНОЙ МИГРАЦИИ

Флюиды движутся в направлении уменьшения свободной энергии[1]. Два главных фактора, определяющие величину свободной энергии,— это давление и потенциальная энергия. Флюиды движутся в направлении уменьшения потенциальной энергии только тогда, когда этот фактор является преобладающим. Если бы он преобладал всегда, флюиды могли бы мигрировать только в глубь Земли, потому что в гравитационном поле Земли потенциальная энергия уменьшается по направлению к центру Земли. Чаще же определяющим фактором является давление.

В нормально уплотненных глинах давление флюидов уменьшается к поверхности земли, и в этом же направлении обычно мигрируют флюиды. При неравновесном уплотнении в глинах могут возникать зоны аномально высокого давления, препятствующие вертикальной миграции воды. Представление о таких барьерах давления, возникающих при неравновесном уплотнении, важно для понимания направлений миграции углеводородов из их источника в резервуар.

В печати первое сообщение о наличии барьеров давления в глинах на небольшой глубине появилось в работе Кидуэлла и Ханта [342]. Эти барьеры были обнаружены в трех скважинах, пройденных до глубины 58 м в глинах дельты Ориноко. На рис. 6-17 гидростатическое давление в каждой скважине показано тонкой вертикальной линией, а давление, превышающее гидростатическое, показано жирной линией. В разрезе скважины, расположенной слева, давление в центральной части глинистого слоя выше гидростатического. Ниже залегает песчаный горизонт, который по восстанию выходит на поверхность. В этом слое давление нормальное, гидростатическое. Еще ниже залегает мощная глинистая толща формации Пария, где дав-

[1] Некоторые авторы вместо термина *свободная энергия* используют термин *потенциальная энергия*. Однако во время миграции воды в глинах, где движение солей ограничено, помимо давления и силы тяжести имеется еще один компонент движущей силы. Только свободная энергия включает все компоненты.

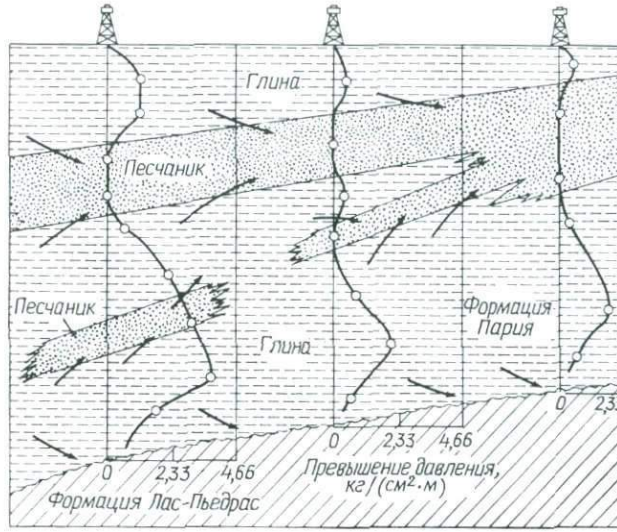


Рис. 6-17. Направления движения флюидов, отжимаемых при уплотнении отложений формации Пария, развитых в дельте Ориноко (по Кидуэллу и Ханту [342]).

Прямые вертикальные линии под значками, обозначающими буровые вышки, соответствуют нормальному гидростатическому давлению. Кривые линии показывают увеличение давления флюидов по сравнению с гидростатическим давлением (в атмосферах).

ление опять выше гидростатического. Присутствие небольшого песчаного тела не влияет на общую картину, потому что это тело полностью окружено глиной с аномально высоким давлением. Избыточное давление достигает максимума ниже песчаного тела и затем снижается до уровня гидростатического давления по мере приближения к поверхности несогласия. В центральной скважине давление в верхнем глинистом слое также выше гидростатического, а в песчаном горизонте снова отмечается нормальное гидростатическое давление. В этом случае второй песчаный слой связан с поверхностью, поэтому давление в нем нормальное. В подстилающей глинистой толще давление постепенно увеличивается, достигает максимума и затем уменьшается с приближением к поверхности несогласия. В правой скважине наблюдается такое же повышение давления в глинах и снижение его до нормального гидростатического давления в песчаных слоях и вблизи поверхности несогласия. Центральные зоны глинистых слоев, где давление достигает максимума, являются барьерами для миграции флюидов. Флюиды из верхних и нижних глинистых слоев будут мигрировать в протяженный непрерывный песчаный горизонт, т. е. в направлении уменьшения свободной энергии. Это значит, что верхний непрерывный песчаный горизонт дренирует глины на большой

площади. Вода, выжимаемая из обоих глинистых слоев при их уплотнении, мигрирует вправо по песчаному горизонту до тех пор, пока он сохраняет высокую проницаемость. Если в месте выхода на поверхность этот песчаный пласт будет перекрыт тонкозернистым осадком, создающим капиллярный барьер, здесь может образоваться углеводородная залежь.

Небольшая литологическая ловушка, напротив, имеет ограниченную область дренажа, включающую только часть глинистого слоя ниже и левее этого песчаного тела. Зона несогласия также должна дренировать большую площадь. Флюиды, мигрирующие сюда из вышележащей глинистой толщи, перемещаются горизонтально вправо вдоль поверхности несогласия. Зона несогласия обладает большей проницаемостью для флюидов, чем глинистые осадки. Экранирование ее непроницаемыми отложениями может привести к образованию залежи углеводородов у ее верхнего конца.

Поверхности несогласия могут дренировать огромные территории. Джонс [322] предположил, что залежи тяжелых нефтей Атабаски в Западно-Канадском бассейне образовались в результате длительной (в течение всего палеогена и неогена) миграции содержащих битумоиды флюидов на восток вдоль поверхности несогласия в основании меловых отложений. Кроме флюидов, отжимаемых при уплотнении, в миграции участвовали большие объемы вод атмосферного происхождения, проникавших в зону несогласия вдоль фронта гор.

Те же принципы определяют направления миграции в других структурно-геологических условиях. На рис. 6-18 и 6-19 показана миграция флюидов в антиклинальную и стратиграфические ловушки. В случае, показанном на рис. 6-18, глины, перекрывающие песчаный пласт,— мощные на крыльях и маломощные в сводовой части структуры. Как указывалось выше, в тонком глинистом слое равновесие уплотнения будет достигнуто гораздо раньше, чем в мощной глинистой толще. Поэтому в мощных глинистых отложениях на крыльях антиклинали давление будет выше гидростатического (пунктирная линия на рис. 6-18), а в тонком глинистом слое в своде антиклинали оно снижается до нормального гидростатического давления. Так как песчаный пласт в этом примере перекрыт мощными глинистыми отложениями на обоих крыльях, самое низкое давление будет в своде антиклинали, где флюиды будут мигрировать вертикально вверх. Если бы справа песчаный пласт не был перекрыт мощными глинистыми отложениями, а переходил бы в другую антиклиналь и продолжал воздыматься дальше, флюиды продолжали бы двигаться вправо по этому слою.

На рис. 6-19 показано, что флюиды мигрируют по восстанию слоев, образуя залежи нефти в двух стратиграфических ловуш-

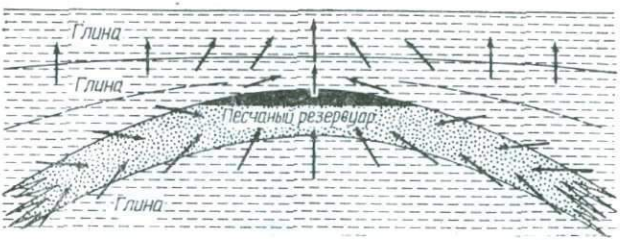


Рис. 6-18. Направления миграции флюидов в пределах антиклинали.

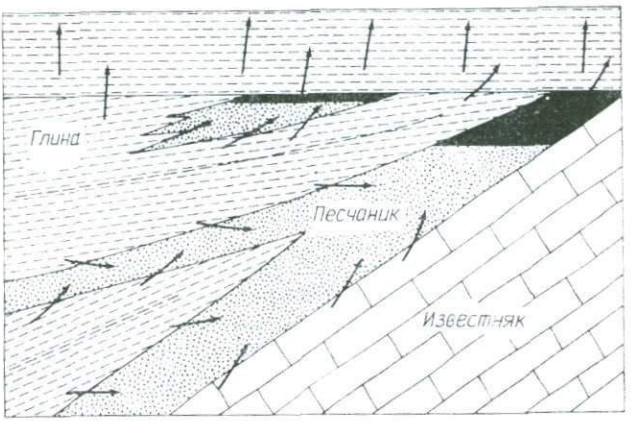


Рис. 6-19. Миграция в стратиграфические ловушки.

ках. В левой ловушке образуется небольшая залежь, потому что область дренажа флюидов, проходящих через эту ловушку, ограничена небольшой частью глинистой толщи, примыкающей к ловушке снизу. В правой ловушке может образоваться большая залежь, потому что сюда мигрируют флюиды и из глинистой толщи слева, и из подстилающих глинистых отложений. Флюиды могут мигрировать и из карбонатных отложений, если они продолжают уплотняться. Во всех этих случаях вода проходит через капиллярные барьеры в тонкозернистых породах, перекрывающих ловушки, а нефть и ионы некоторых солей задерживаются в них. Эффект капиллярного барьера более подробно рассматривается в разделе о вторичной миграции.

Толща клинообразно переслаивающихся песков и глин (рис. 6-20) представляет собой чередование проницаемых и уплотняющихся слоев, что является идеальным условием для удаления максимального количества поровых флюидов из глинистых отложений. Миграция флюидов в песчаных пластах происходит латерально, так как глинистые слои создают препятствия для вертикальной миграции.

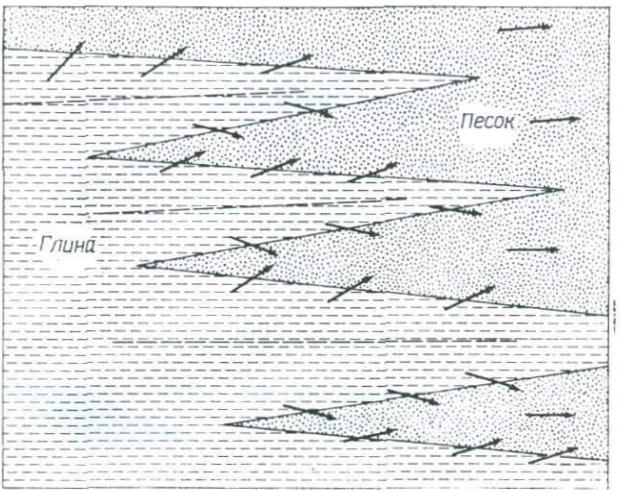


Рис. 6-20. Миграция флюидов из толщи переслаивающихся песков и глин.

На рис. 6-21 показаны направления миграции флюидов в пределах одновершинного рифового массива и смежных участков. Высокопроницаемый рифовый массив служит проводником для флюидов, отжимаемых при уплотнении из окружающих глинистых пород. Флюиды мигрируют вверх через рифовый массив. Известковистые глины Айртон утоняются над рифом, поэтому в них отсутствует зона высокого давления флюидов. Дейвис [137] обнаружил аномалии скоростей сейсмических волн непосредственно над рифовыми массивами формации Ледюк. Он объясняет эти аномалии наличием вертикальных зон проницаемости и вертикальной миграцией минерализованных пластовых вод.

Эти примеры дают общее представление о направлениях движения флюидов. Чепмен в своей работе [100] подробно рас-

Рис. 6-21. Миграция флюидов в пределах одновершинного рифового массива.
Такая схема миграции флюидов, вероятно, типична для рифовых массивов области Ледюк в западной Канаде.

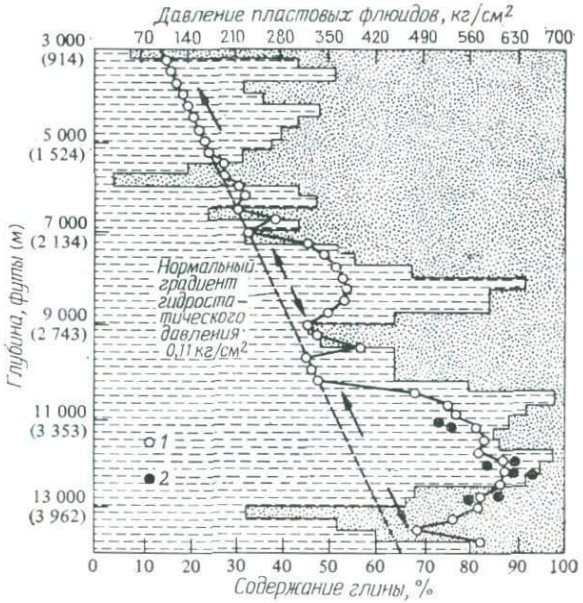


Рис. 6-22. Направления движения флюидов в разрезе скважины месторождения Манчестер, Луизиана (по Шмидту [520]).

1 — давления, определенные по данным электрокаротажа; *2* — фактически измеренные давления.

сматривает механику образования барьеров давления, а Эванс и др. [199] продемонстрировали практическое использование этих представлений на примере дельты Маккензи. Для конкретных скважин некоторая информация о движении подземных флюидов может быть получена путем изучения данных каротажа. Магара [404] использовал кривые электропроводности для определения пористости глин в миоценовых отложениях равнины Нагаока в Японии. Интервалы с высокой пористостью соответствуют неуплотненным глинам с барьерами давления. Магара пришел к выводу, что некоторые залежи углеводородов образовались в результате миграции флюидов вниз из вышележащих материнских пород.

На рис. 6-22 показано изменение с глубиной давления пластовых флюидов в осадочных отложениях, пройденных одной из скважин на месторождении Манчестер в Луизиане. Эти данные получены на основе кривых электрокаротажа [520]. До глубины ~2130 м значительных барьеров давления не обнаружено, поэтому в верхней части разреза флюиды мигрируют в основном вверх, за исключением тех мест, где различия в проницаемости вызывают горизонтальную миграцию. На глубине

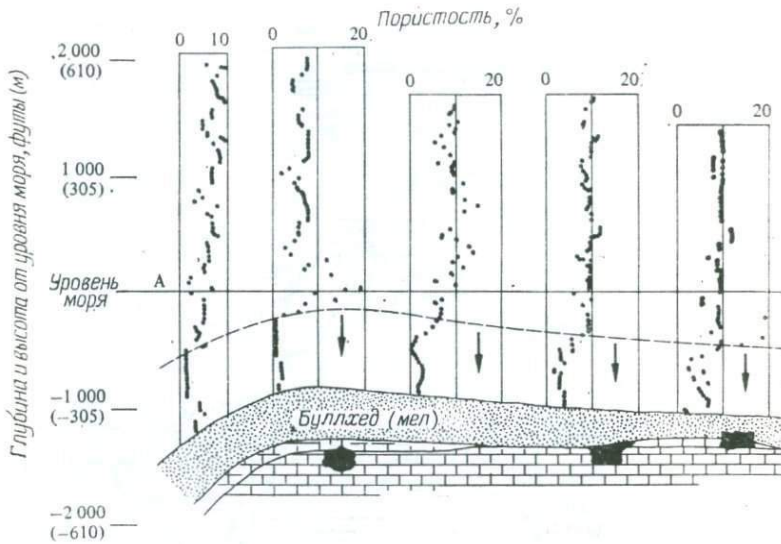
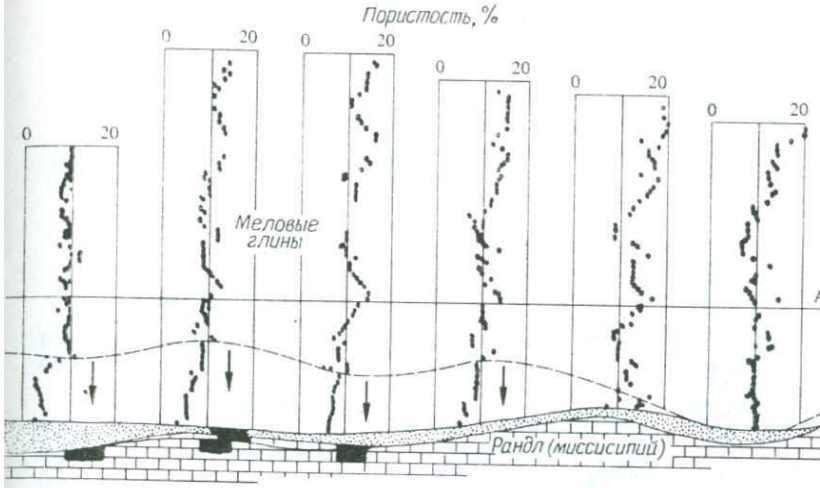


Рис. 6-23. Разрез, показывающий связь между пористостью глин и распределением точной части Британской Колумбии, Канада (заимствовано у Магары [406]). Пунктирная линия обозначает границу, от которой флюиды мигрируют вверх и вниз по в плане показано на рис. 6-24.

около 2440 м находится зона высокого давления, от которой флюиды должны мигрировать вверх и вниз, в перекрывающие и подстилающие песчаники. Из второй зоны высокого давления флюиды также будут мигрировать вверх и вниз от максимума давления. Установление направлений первичной миграции флюидов важно для объяснения и предсказания распределения скоплений нефти в разрезе. Опираясь на описанные представления, Магара [406] показал, что большинство мезозойских нефтяных и газовых залежей в северо-западной части Альберты и в северо-восточной части Британской Колумбии концентрируется в тех местах, где происходило выделение наибольших объемов флюидов вниз от зоны высокого давления в меловых глинах. Магара использовал данные акустического и плотностного каротажа, а также исследования керна для установления закономерностей изменения пористости с глубиной. На рис. 6-23 показан типичный разрез исследованных им отложений вдоль профиля длиной около 240 км, пересекающего северный угол Британской Колумбии и Альберты. В меловых глинах наблюдается большее или меньшее отклонение от равновесного уплотнения до глубины приблизительно 150 м ниже уровня моря. Ниже в разрезе пористость уменьшается по мере того, как уплотнение глин приближается к равновесному вблизи триасовой по-



лением нефтяных и газовых залежей в мезозойских отложениях северо-восразрезу. Залежи нефти и газа показаны черными значками. Положение линии *AA'*

верхности несогласия. Пунктирная линия на рис. 6-23 обозначает границу в меловых глинах, от которой флюиды мигрируют вверх и вниз. Залежи нефти и газа в меловых, юрских и триасовых отложениях сконцентрированы на территории Британской Колумбии, где миграция флюидов происходит в основном вниз по разрезу. На рис. 6-24 показана мощность глин ниже уровня, обозначенного пунктирной линией на рис. 6-23. Большая часть залежей нефти и газа находится там, где мощность зоны, в пределах которой флюиды мигрируют вниз по разрезу, больше 150 м. Эта область характеризуется наибольшим объемом флюидов, мигрирующих вниз от барьера давления. Подстилающие карбонатные отложения также могли быть источником некоторой части углеводородов этих залежей, если они были способны выделять флюиды после отложения меловых глин. В этом случае меловые глины являются и материнскими породами, и флюидоупорами, так как возникший в них барьер давления препятствует миграции флюидов к поверхности.

Эти примеры показывают, что направление и дальность первичной миграции определяются положением ближайших высокопроницаемых пластов, по которым флюиды могут перемещаться к бортам осадочного бассейна. Такими путями для миграции подземных флюидов могут быть непрерывные песча-

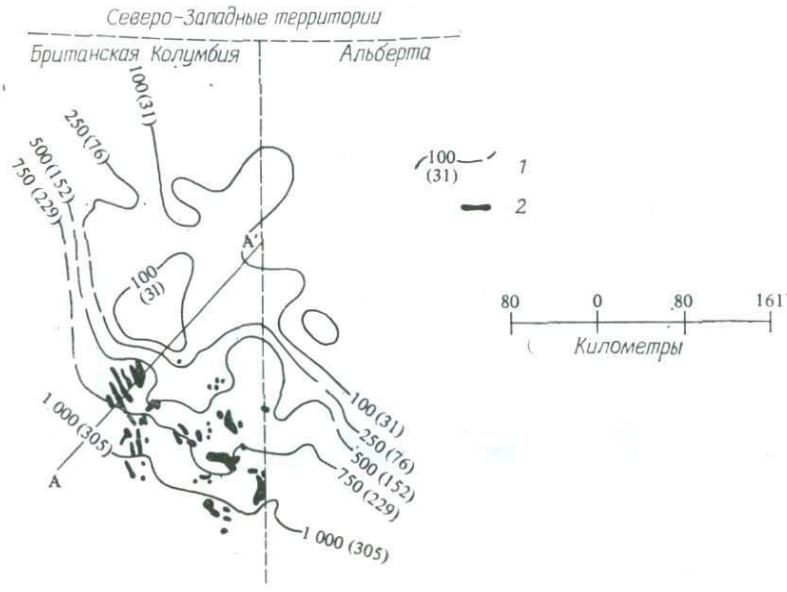


Рис. 6-24. Изолинии мощности зоны, в пределах которой флюиды мигрируют вниз в мезозойских формациях, показанных на рис. 6-23 (заимствовано у Магары [406]).

Залежи нефти и газа встречаются там, где мощность этой зоны больше 150 м. *1* — изолинии мощности глинистых отложений в футах (м); *2* — залежи нефти и газа в нижнемеловых, юрских и триасовых формациях.

ные пласты, поверхности несогласия, системы трещин, т. е. любые слои, обладающие высокой проницаемостью по сравнению с глинами. Главная идея заключается в том, что первичная миграция флюидов в слабопроницаемых отложениях определяется путями вторичной миграции в высокопроницаемых породах, возникающими в процессе уплотнения пород осадочного бассейна.

Магара [407] предложил упрощенную модель для определения направлений и объемов первичной и вторичной миграции флюидов во время уплотнения осадков. Основное уравнение, которое он вывел, связывает направление миграции с вертикальной и горизонтальной проницаемостью и скоростью изменения мощности осадочных слоев в горизонтальном направлении для исследуемого района:

$$\frac{q_г}{q_в} = \frac{k_г}{k_в}\left(\frac{l-h}{x}\right),$$

где $q_г$ — объем флюидов, мигрирующих в горизонтальном направлении, $q_в$ — объем флюидов, мигрирующих в вертикальном

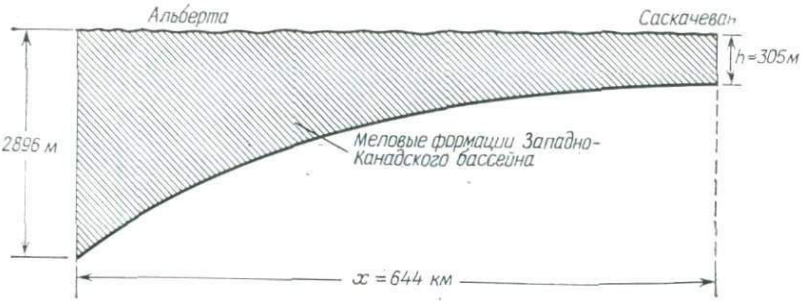


Рис. 6-25. Изменение мощности меловых отложений в Западно-Канадском бассейне от ~2900 до 300 м на расстоянии в 644 км.

направлении, $k_г$ — горизонтальная проницаемость, $k_в$ — вертикальная проницаемость, x — горизонтальное расстояние, $l - h$ — изменение мощности на расстоянии x.

Например, для меловых формаций Западно-Канадского бассейна (рис. 6-25)

$$\frac{q_г}{q_в} = \frac{k_г}{k_в} \frac{(9500 - 1000)}{400 \cdot 5280} = \frac{k_г}{k_в \cdot 250}.$$

Это значит, что если бы проницаемость меловых отложений была приблизительно одинаковой и в вертикальном, и в горизонтальном направлении, как в однородной пластичной глине, то флюиды мигрировали бы в основном вертикально вверх. В действительности меловые отложения представлены переслаивающимися песчаными пластами и глинами; песчаные пласты залегают почти горизонтально и на востоке выходят на поверхность. В этих условиях вторичная миграция флюидов в песчаных слоях определяет общее горизонтальное направление миграции флюидов в этих отложениях. Если проницаемость песчаников больше 50 мД, а проницаемость глин меньше 0,05 мД, то, подставляя эти цифры в вышеприведенное уравнение, получаем

$$\frac{q_г}{q_в} = \frac{50}{0{,}05}\left(\frac{1}{250}\right) = 4.$$

Это значит, что в горизонтальном направлении мигрирует больший объем флюидов.

В большинстве осадочных бассейнов отношение $(l—h)/x$ для молодых отложений должно изменяться от ~1 : 20 до 1 : 200. Для палеогеновых и неогеновых отложений побережья Мексиканского залива оно составляет около 1 : 40. Для более древних отложений это отношение меньше, например 1 : 400 для девона западной Канады. Так как значение этого отношения небольшое, то для преобладания горизонтальной миграции флюидов

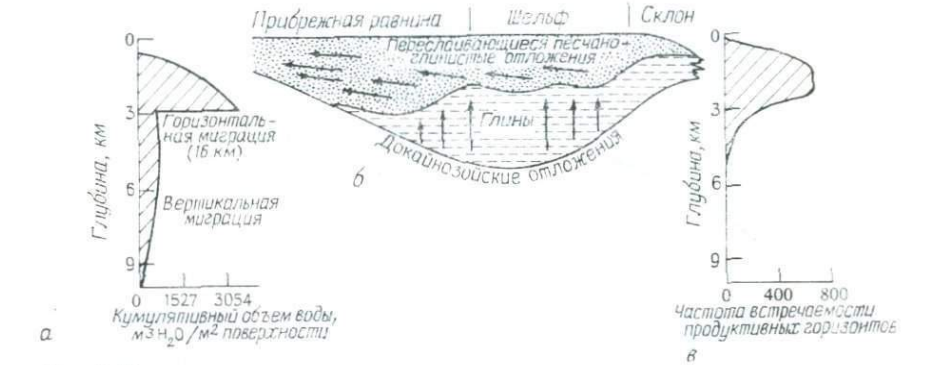


Рис. 6-26.

а — общий объем воды, выделяющейся из глинистых отложений побережья Мексиканского залива, при мощности осадочного разреза 10 км и дальности горизонтальной миграции 16 км; *б* — схематический геологический разрез южной части Техаса и прилегающей части Мексиканского залива. Стрелки показывают направления движения флюидов (заимствовано у Магары [407]); *в* — график частотного распределения глубин добычи нефти в районе побережья Мексиканского залива, определенных по кровле 5368 продуктивных горизонтов (заимствовано у Берста [90]).

над вертикальной горизонтальная проницаемость $k_г$ должна быть гораздо больше вертикальной проницаемости $k_в$. Модель Магары [407] показывает, что из переслаивающихся песчано-глинистых отложений большая часть воды удаляется путем горизонтальной миграции, в то время как из сплошных глинистых толщ вода удаляется преимущественно в вертикальном направлении. Объем воды, перемещающейся горизонтально через толщу переслаивающихся песчаных и глинистых слоев, тем больше, чем больше дальность миграции в горизонтальном направлении.

Для побережья Мексиканского залива Магара [407] предложил комбинированную модель вертикальной и горизонтальной миграции, как показано на рис. 6-26. Нижнекайнозойские отложения в этом районе представлены глинами с аномально высоким давлением флюидов, а верхняя часть разреза сложена переслаивающимися песчаными и глинистыми слоями (рис. 6-26, *б*). Флюиды, вероятно, мигрируют вверх из уплотняющихся глин, а затем горизонтально по песчаным слоям. Общий объем воды, мигрирующей горизонтально, должен быть значительно больше объема воды, мигрирующей в вертикальном направлении, как показано на рис. 6-26, *а*. Магара отмечает, что график распределения по разрезу объемов мигрирующей воды, построенный на основе этой модели, похож на график распределения добычи по разрезу для побережья Мексиканского залива, показанный на рис. 6-26, *в* [90]. Он предположил, что распределение нефти по разрезу зависит в основном от объемов мигрирующей воды, а не от глубин зоны дегидратации глини-

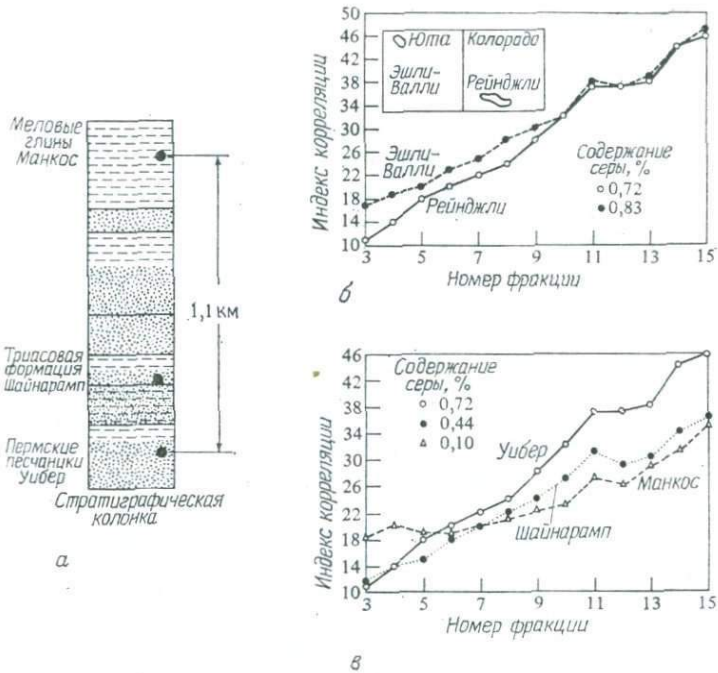


Рис. 6-27.

а — обобщенная стратиграфическая колонка. Черными кружками показаны содержащие нефть подземные резервуары в отложениях Уибер, Шайнарамп и Манкос; *б* — сравнение нефтей из песчаников Уибер месторождений Эшли-Валли и Рейнджли; *в* — сравнение нефтей из продуктивных горизонтов отложений Уибер, Шайнарамп и Манкос на месторождении Рейнджли (по Бассу [46]).

стых минералов, как считает Берст [90]. Еще более важно то, что распределение добычи по разрезу, показанное на рис. 6-26, *в*, отражает связь продуктивных горизонтов с подстилающей глинистой толщей, характеризующейся аномально высоким давлением флюидов.

Горизонтальная миграция. Во многих переслаивающихся песчано-глинистых отложениях вертикальная миграция была незначительной. Доказательством этого является различие в химическом составе нефтей, встречающихся на разных глубинах, и сходство нефтей из одних и тех же стратиграфических горизонтов, даже если расстояние между залежами этих нефтей достигает нескольких километров. Басс [46] приводит несколько примеров сходства состава нефтей из северо-западной части Колорадо и северо-восточной части Юты (рис. 6-27). Расстояние между месторождениями нефти Эшли-Валли и Рейнджли, расположенными соответственно в штатах Юта и Колорадо, 43,5 км. Нефти из песчаников Уибер в этих двух месторожде-

ниях сходны по значению индекса корреляции (CI) (см. «Словарь терминов» в конце книги) и содержанию серы. Наиболее точные результаты дает сопоставление нефтей по значениям индексов корреляции для высококипящих фракций (от 9-й до 15-й). На месторождении Рейнджли имеются три продуктивных горизонта: песчаники Уибер, песчаники Шайнарамп и глины Манкос. Все они находятся в пределах 1,1-километрового интервала глубин. Как показано на рис. 6-27, нефти этих продуктивных горизонтов различаются по значениям индекса корреляции и содержанию серы. Басс делает выводы, что вертикальная миграция углеводородов в этом интервале глубин отсутствовала, потому что если бы она имела место, все эти нефти были бы сходными по химическому составу. Этот сравнительно небольшой интервал глубин, в пределах которого залегают переслаивающиеся песчаники и глины, охватывает период времени от перми до мела. Наличие песчаных слоев обеспечивает максимальное удаление воды и углеводородов из глин, причем каждый тонкий слой глинистых материнских пород должен был выделять углеводороды в непосредственно граничащий с ним песчаный горизонт. Хотя анализы органического вещества материнских пород не проводились, источником нефти в песчаниках Уибер являются, вероятно, пермские или более древние материнские породы, нефть песчаников Шайнарамп, видимо, образовалась в юрских и триасовых материнских породах, а нефть глин Манкос — в меловых материнских породах. Басс считает, что различия в составе этих нефтей обусловлены различиями в свойствах органического вещества их материнских пород. В таких условиях должно наблюдаться сходство нефтей на сравнительно большой площади, но в пределах узкого интервала глубин.

Одним из лучших примеров ограниченной вертикальной миграции и дальней латеральной миграции являются месторождения области Грейтер-Офисина в восточной Венесуэле [266]. По Хедбергу (личное сообщение), «здесь в вертикальном разрезе имеется около 50 продуктивных песчаных горизонтов, каждый из которых, как показывают имеющиеся данные, получал нефть из перекрывающих и подстилающих глин, и эта нефть затем мигрировала латерально по песчаным коллекторам и скапливалась в ловушках, образованных сбросом, который служил общим флюидоупором для всех песчаных коллекторов».

Продуктивные песчаные горизонты в пределах одной и той же структуры различаются по составу нефтей и солености связанных с ними вод. Это свидетельствует об изоляции флюидов в определенных стратиграфических границах.

Вертикальная миграция. Трещиноватость, связанная с образованием разрывов, создает вторичные проницаемость и пори-

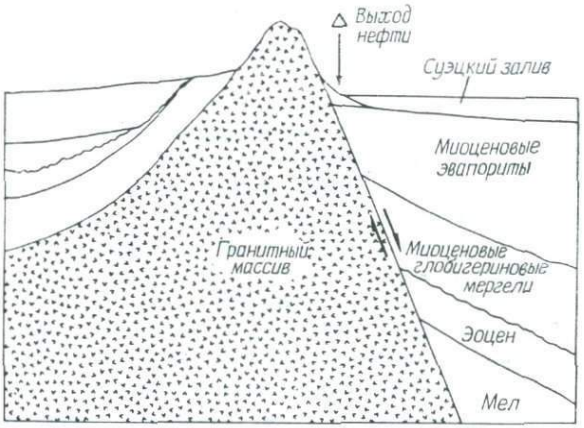


Рис. 6-28. Миграция флюидов вдоль сброса обусловливает высачивание углеводородов у подножия обнаженного выступа гранитного массива в районе Джебель-Зейт, Египет (заимствовано у Линка [384]).

стость, благоприятные для вертикальной миграции флюидов. В зависимости от ряда факторов разломы могут служить путями миграции или флюидоупорами [196]. Важнейшими из этих факторов являются напряжение, нормальное к сбросу, и природа поверхности сброса и слоев, которые он рассекает. Трещины растяжения в твердых, хрупких породах, например известняках и доломитах, часто служат путями вертикальной миграции флюидов. При образовании сбросов в глинистых отложениях обычно происходит размазывание глины по поверхности срезания песчаных слоев, что приводит к их запечатыванию.

Линк [384] приводит несколько примеров вертикальной миграции углеводородов по разломам. Нефтепроявления, связанные с месторождением Ротуэлл в провинции Онтарио, Канада, возникли в результате просачивания нефти вдоль поверхности разлома, рассекающего серию горизонтально залегающих слоев от ордовикского до девонского возраста. Месторождение Норман-Уэлс в Канаде находится в ситчатых рифовых известняках, в которые нефть мигрирует по зонам разломов, приуроченным к краевым частям рифа. Образование разломов связано с деформацией облекающих слоев. Это классический пример ухода нефти из стратиграфической ловушки по трещинам растяжения, не сопровождающимся складками.

На рис. 6-28 показан довольно обычный пример миграции флюидов вдоль поверхности сброса, разделяющей осадочные и магматические породы. Мигрирующие флюиды переносят углеводороды, высачивающиеся на поверхности у подножия обнаженного выступа гранитного массива. В верхней части осадоч-

ного разреза залегают эвапориты, практически непроницаемые для углеводородов, поэтому миграция их возможна только вдоль поверхности сброса.

В советской литературе приводится много примеров обнаружения битумов вдоль поверхностей разломов и небольших скоплений углеводородов в приподнятых крыльях разломов. В работе Кудрявцевой и др. [363] описан пример миграции углеводородов вдоль зоны разлома в районе Саванских горячих источников на восточном краю Голыгинской депрессии на юго-западе Камчатки. Длина разлома более 2 км, видимая амплитуда смещения 100 — 120 м. Ширина зоны разлома достигает 20 м. Породы в пределах этой зоны насыщены метаном. Были обнаружены два больших выхода газа с общим дебитом 30 м^3/сут. В зоне разлома имеется еще несколько небольших выходов газа. Шурфы, пройденные на выходах газа, заполняются водой, содержащей небольшое количество керосина. Керосин почти полностью состоит из конденсированных нафтеновых или ароматических углеводородов.

Уикс [647] приводит несколько примеров, когда разломы создают препятствия на пути миграции флюидов, как на месторождении Веласкес в долине реки Магдалена, Колумбия. Он отмечает отсутствие нефтепроявлений в нижней части стабильной окраины и шарнирной зоны Восточно-Венесуэльского бассейна, в котором многочисленные разломы создают препятствия на пути миграции нефти, что приводит к образованию большого количества залежей.

Леворсен [376] приводит много примеров ловушек, связанных с нормальными и обратными сбросами и взбросами. Дикки и Хант [153] отмечают, что на площади Ла-Бреа — Паринас в Перу сотни нормальных сбросов служат флюидоупорами, разделяя месторождение на отдельные залежи.

Итак, одни разломы служат путями миграции флюидов, другие — флюидоупорами, и невозможно однозначно оценить их значение для вертикальной миграции флюидов, так как существуют большие различия в степени проницаемости.

Трещиноватость характерна для хрупких пород, таких, как карбонатные породы и известковые глины. Радченко и др. [486] приводят много примеров битумопроявлений в форме примазок и высачиваний жидких углеводородов и включений твердого асфальтито- или керитоподобного битума по трещинам и плоскостям напластования в карбонатных породах, окварцованных песчаниках и некоторых метаморфизованных породах. Гольдберг [231] обнаружил несколько типов битумов в густой сети почти вертикальных трещин в глинистых карбонатных породах ордовикского возраста, перекрывающих кембрийские залежи нефти в Прибалтике. Наибольшая концентрация битумов обнаружена

в нижней 20—25-метровой части ордовикского разреза. Ширина трещин от <1 до 3 мм. До заполнения трещин битумом трещинная проницаемость составляла 85—110 мД. Если учитывать трещины, заполненные минеральным веществом, то она была еще выше. Аналогичное явление обнаружено в бассейне Юинта, где битум заполняет вертикальные трещины в доломитовых глинах [310]. Ширина жил в пределах 150-метрового интервала глубин варьирует от 1 до 50 мм.

В работе, посвященной майкопским глинам Западно-Кубанского прогиба, Тесленко и Коротков [598] отмечают, что в известковых глинах на глубине около 3200 м наблюдается сеть вертикальных микротрещин, заполненных кальцитом. Данные люминесцентного анализа свидетельствуют о миграции битумов по этим микротрещинам. В соседних слоях некарбонатных глин микротрещины не обнаружены.

Образование трещин типично для хрупких пород независимо от глубины их залегания. Отсутствие горизонтального смещения показывает, что многие трещины являются естественными трещинами растяжения. Прежде считалось невозможным образование таких трещин на больших глубинах, потому что глубоко в земной коре абсолютное растяжение невозможно. Однако эти расчеты не учитывали роли давления флюидов в процессе образования трещин растяжения. Сикор [529] показал, что образование трещин растяжения на больших глубинах в земной коре теоретически возможно, если отношение давления флюидов к давлению перекрывающих пород приближается к 1. Он также отмечал, что на глубинах, в пределах которых проводится бурение, возможно раскрытие ранее образовавшихся трещин под давлением флюидов.

Раскрытие разломов и трещин возможно также благодаря тепловому расширению воды [560, 41]. Акватермальное давление, по определению Баркера [41],— это увеличение давления в замкнутых системах вследствие расширения флюидов. Если давление флюидов в замкнутой поровой системе недоуплотненных отложений близко по величине к давлению перекрывающих отложений, то добавление акватермального давления может оказаться достаточным для раскрытия существующих трещин, которые снова закроются после ослабления давления флюидов. Эффект акватермального давления трудно оценить точно, потому что с повышением температуры уменьшается вязкость воды, а это облегчает удаление поровых флюидов еще до того, как произойдет заметное увеличение давления за счет теплового расширения воды.

Миграция флюидов по вертикальным трещинам установлена в районе побережья Мексиканского залива. По сообщению Форготсона [205], в одной из скважин в Луизиане обнаружена миг-

рация флюидов вверх по разлому из песчаников, залегающих на глубине около 4000 м. Флюиды вызывали образование трещин в вышележащих породах на опущенном крыле сброса до тех пор, пока давление флюидов, содержащихся в этих породах, не сравнялось с давлением флюидов, мигрирующих с бóльших глубин.

Кушнарева [365] исследовала сброс в толще карбонатных пород верхнего девона — нижнего карбона Западно-Соплясской структуры на юго-восточной периклинали Печоро-Кожвинского вала. Залежи нефти в этом интервале встречаются там, где имеются хорошие коллекторы. В плотных породах независимо от их состава нефть встречается в секущих микротрещинах, стилолитах и крупных тектонических трещинах. Отмечены также вторичные выделения кальцита, сульфидов и флюорита. Кушнарева делает вывод, что явные признаки миграции нефти по секущим трещинам свидетельствуют о широком развитии вертикальной миграции флюидов. Сбросовая трещина служила основным каналом для проникновения гидротермальных растворов, а позднее нефти.

Некоторые геологи утверждают, что исследование под микроскопом керна из глубоких скважин позволяет обнаружить микротрещины практически во всех глинистых породах и известняках с низкой прочностью на разрыв. Образование сети таких микротрещин в глубоко погруженных глинистых отложениях с аномально высоким давлением флюидов обеспечило бы выделение из них большего количества флюидов и, следовательно, углеводородов за короткий отрезок геологического времени.

Эвапориты. Эвапориты являются наиболее непроницаемыми флюидоупорами, препятствующими миграции углеводородов в осадочных бассейнах. Л. Дж. Уикс [647, 648] в течение многих лет подчеркивал значение эвапоритов как покрышек для залежей нефти. Он указывал, что многие циклы осадконакопления включают образование богатых органикой мергелей или известковых илов, заканчивающееся отложением эвапоритов. Эвапориты представляют собой прекрасные флюидоупоры, надежно изолирующие бóльшую часть углеводородов, образовавшихся в ранее отложившихся слоях. Эвапориты экранируют многие гигантские нефтяные залежи Ближнего Востока.

Способность эвапоритов препятствовать вертикальной миграции углеводородов обусловлена пластичностью соли, которая течет при высоких температурах, и особенностями кристаллической решетки хлористого натрия. Расстояние между соседними узлами в кристаллической решетке NaCl составляет $2{,}8 \cdot 10^{-10}$ м, в то время как диаметр молекул метана, самого легкого из углеводородов,— около $4 \cdot 10^{-10}$ м. Вертикальная миграция углеводородов через соли, даже путем диффузии, возможна только

в том случае, если соли содержат примеси других веществ, делающие их хрупкими и способными растрескиваться под действием тектонических напряжений. Антонов и др. [23] исследовали четыре образца каменной соли раннепермского и девонского возраста и действительно обнаружили в них мозаику блоков, разделенных тончайшими трещинами, по которым могла происходить диффузия метана. Однако, как правило, эвапориты могут рассматриваться как наиболее надежные барьеры для вертикальной миграции углеводородов.

Породы континентальных фаций. На противоположном конце шкалы проницаемости находятся породы континентальных фаций. Эти отложения представляют собой подземные сита. Континентальные фации обычно содержат много песчаных и алевритовых слоев, обладающих гораздо большей проницаемостью, чем смектитовые глины морских фаций. Неморские красноцветные отложения формации Сеспи в бассейне Вентура, Калифорния, служат путями вертикальной миграции углеводородов из залегающих ниже эоценовых слоев [31].

Геохимическая съемка на шельфе Мексиканского залива позволила оконтурить области аккумуляции газа и нефти благодаря высокой проницаемости континентальных песчаников, залегающих в верхней части разреза. Если поиски нефти и газа включают анализ образцов пород на углеводороды, то при этом нужно исследовать и красноцветные толщи. Хотя эти породы не являются материнскими, они часто содержат легкие углеводороды, мигрирующие через них из нижележащих горизонтов.

Дальность миграции. Первичная миграция в тонкозернистых отложениях с проницаемостью от 10^{-3} до 10^{-11} мД происходит до ближайшего проницаемого пласта. Это расстояние может измеряться миллиметрами, сантиметрами, десятками или сотнями метров, но не километрами. В толще пород такая низкая проницаемость, как 10^{-3} мД, не может сохраняться на очень большом расстоянии в любом направлении.

В более проницаемых отложениях углеводороды могут мигрировать и, вероятно, мигрируют на очень большие расстояния. Месторождение нефтяных песков Атабаска должно было образоваться в результате дренажа большой территории, простирающейся на сотни километров. Нефть и газ, добываемые из плейстоценовых отложений побережья Мексиканского залива, за исключением биогенного метана, почти наверняка мигрировали из более древних и глубоко погруженных слоев или из глубоко погруженных плейстоценовых отложений батиальной фации континентального склона, т. е. на расстояние 80—160 км. При оценке перспектив нефтегазоносности неглубоко залегающих и слабо прогретых отложений геохимики должны учиты-

вать возможность миграции углеводородов на большое расстояние по проницаемым слоям. Если такая толща, не способная генерировать собственные углеводороды, связана непрерывными песчаными слоями, поверхностями несогласия, системами разломов и трещин или породами континентальных фаций с более глубоко залегающими материнскими породами, она может содержать промышленные залежи нефти и газа.

АНОМАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ

Запаздывающая миграция. Аномально высокие давления с градиентами >12 кПа/м или 0,12 кг/(см^2·м) возникают и сохраняются вследствие невозможности удаления поровых флюидов из пород в течение умеренного по продолжительности геологического времени при воздействии напряжений, вызывающих повышение давления флюидов. Повышение давления флюидов может быть вызвано быстрым увеличением нагрузки перекрывающих отложений, тепловым расширением флюидов, сжатием под действием тектонических сил и образованием нефти и газа из органического вещества пород.

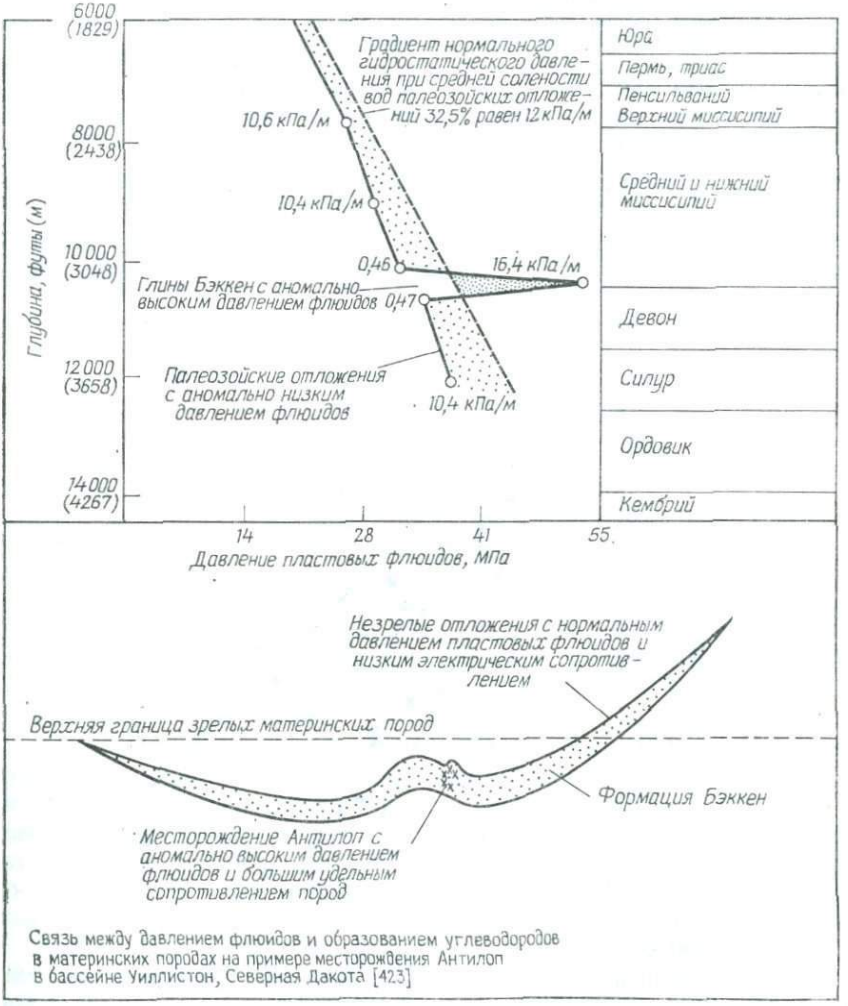
Первый случай рассматривался как нарушение равновесного уплотнения в молодых быстро отложившихся осадочных толщах, а второй — как акватермальное давление. Третий тип напряжений описан Берри [54] как причина аномально высоких давлений в породах калифорнийского побережья, где два гигантских гранитных блока выжимают мощные влажные глины геосинклинальных осадочных комплексов — Францисканского и Грейт-Валли. В четвертом случае напряжение возникает в результате образования газа и нефти, что Хедберг [265] и Мейсснер [422, 423] считают причиной аномально высоких пластовых давлений. В лабораторных опытах, проведенных Тиссо и Пеле [608], при образовании N_2 из органического вещества глины в замкнутом пространстве давление поровых флюидов повысилось с 43 до 53 МПа (с 440 до 540 кг/см^2), пока появление микротрещин не создало условия для удаления газа.

Кроме перечисленных, видимо, существуют и другие формы напряжений, но во всех этих случаях аномальное повышение давления флюидов обусловлено их неспособностью мигрировать. Некоторые процессы, например дегидратация глин, являются не причиной аномально высоких давлений, а скорее их результатом в связи с повышением температуры в зоне аномально высокого пластового давления.

Аномально высокие пластовые давления в породах, богатых органическим веществом

То, что говорится о давлении флюидов водонасыщенных осадочных пород, не обязательно относится к богатым органическим веществом породам, которые чаще всего могут быть пропитаны нефтью. Осадочная порода, заклю-

чающая в себе 8 вес. % органического углерода ($C_{орг}$), будет содержать приблизительно $8 \cdot 1{,}22 \cdot 2 = 20$ об. % органического вещества (ОВ), где 1,22 — коэффициент пересчета $C_{орг}$ в ОВ, а 2 — разница в плотности органического и минерального вещества. На глубинах более 1200 м органическое вещество будет занимать большую часть межзернового порового пространства и порода будет пропитана нефтью. Проницаемость очень тонкозернистых пород настолько низка, что при образовании из керогена жидких и газовых углеводородов давление поровых флюидов может очень сильно повыситься.



Связь между давлением флюидов и образованием углеводородов в материнских породах на примере месторождения Антилоп в бассейне Уиллистон, Северная Дакота [423]

Возникновение аномально высоких давлений флюидов в связи с образованием нефти и газа можно продемонстрировать на примере месторождения Антилоп в округе Мак-Кензи, Северная Дакота [423]. Нефть здесь добывают

из трещиноватых глин и алевролитов формации Бэккен. Эти породы являются нефтематеринскими и содержат до 10 % $C_{орг.}$ По подсчетам Доу [164], они генерировали $1{,}59 \cdot 10^9$ м³ нефти в бассейне Уиллистон. В 21-метровом слое глин Бэккен на месторождении Антилоп пластовое давление повышено до 534 кг/см² (52 МПа), в то время как выше и ниже этого интервала давление соответственно составляет 330 и 352 кг/см² (32 и 35 МПа). Восточнее, где отложения Бэккен залегают выше порога интенсивного образования нефти (соответствующего ~74 °С), пластовые давления в них нормальные. Мейсснер [423] отмечает, что в зоне образования нефти электрическое сопротивление пород формации Бэккен почти бесконечно, потому что поры в них заполнены нефтью и органическим веществом. Он предложил использовать кривые электрического сопротивления для выявления в разрезе зоны зрелой нефти. Аномально высокие пластовые давления на месторождении Алтамонт-Блубелл (бассейн Юинта, Юта) также обусловлены образованием углеводородов в тонкозернистых породах с высоким содержанием органического вещества.

Аномальные пластовые давления обнаружены в различных районах мира [202, 491]. На рис. 6-29 показан типичный диапазон аномально высоких пластовых давлений в районах добычи нефти и газа в Европе и Таджикистане. Особый интерес пред-

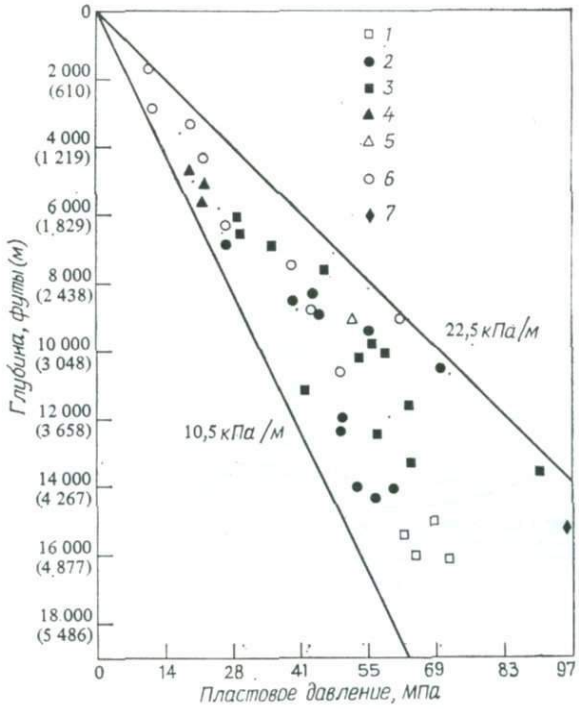


Рис. 6-29. Аномальные пластовые давления в нефтегазоносных бассейнах Европы и Таджикистана (по Фертлу [202], Каломазову и Вахитову [326]).
1 — Австрия; *2* — ФРГ; *3* — Венгрия; *4* — Италия; *5* — Норвегия; *6* — Таджикская впадина, СССР; *7* — Великобритания.

ставляет палеогеновая толща Таджикской впадины, СССР, где на глубине 480 м отмечено давление 11 МПа (110 кг/см²) [326], примерно вдвое превышающее условное гидростатическое давление. Нефть в этих песчаниках легче, чем в тех частях Афгано-Таджикского нефтегазоносного бассейна, где пластовые давления нормальные. В палеогеновых глинах месторождения Бештеняк на глубине от 480 до 850 м среднее пластовое давление в 1,8 раза выше гидростатического, т. е. близко к литостатическому давлению.

Аномальные давления, вызываемые перечисленными выше факторами, могут приближаться к литостатическому давлению, но обычно не превышают его [286, 100]. Когда давление флюидов становится равным литостатическому, нагрузка, создаваемая перекрывающими отложениями, передается на воду. Так как вода образует непрерывную фазу в пределах осадочного бассейна, она будет перераспределяться путем перетекания даже из так называемых изолированных резервуаров или резервуаров с постоянным объемом. В осадочных отложениях нет истинных резервуаров с постоянным объемом, за исключением, пожалуй, известняков, прочно сцементированных со всех сторон, но и в этом случае возможно образование трещин вследствие давления перекрывающих отложений. Даже плотно закрытые непроводящие трещины были бы раскрыты, если бы давление флюидов в соседних резервуарах приблизилось к литостатическому. (Аномальные давления хорошо описаны в книге Чепмена [100].)

В нефтяных скважинах аномально высокие пластовые давления обычно наблюдаются на глубинах более 1200 м, однако они были встречены и на глубине всего 460 м. Чаще всего аномальные давления отмечаются в молодых быстро отложившихся осадочных толщах, но могут быть обнаружены в породах практически любого возраста.

Аномально высокие давления почти всегда сопровождаются повышением пористости глин, понижением солености поровых вод, а также повышением температуры. Наряду с этим отмечается уменьшение электрического сопротивления, увеличение электропроводности и времени пробега звуковой волны, уменьшение объемного веса пород и ослабление сигналов импульсного нейтронного каротажа [204].

Химические изменения заключаются в повышении содержания растворимого органического вещества у верхней границы зоны аномально высокого давления и увеличении концентрации сульфатных и бикарбонатных ионов в поровых водах. В зоне высокого давления концентрация сульфатных ионов в поровых водах глинистых отложений может повыситься в 2—3 раза. Концентрация сульфатных и бикарбонатных ионов в поровых

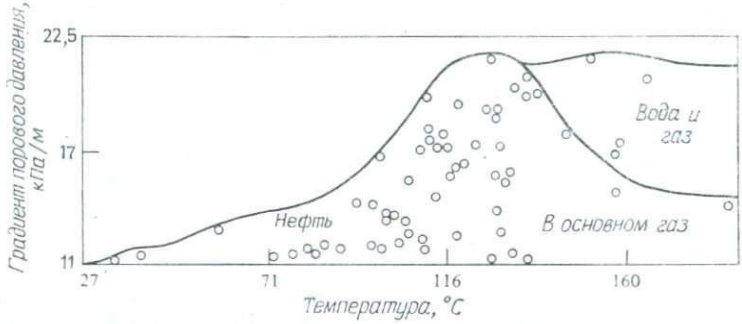


Рис. 6-30. Связь между давлением и температурой для 60 природных резервуаров побережья Мексиканского залива (заимствовано у Тимко и Фертла [603]).

Самые высокие градиенты давления (более 0,2 кг/(см² · м)) наблюдаются при температурах от 112 до 140°С. Как и следовало ожидать, учитывая позднее образование катагенетического метана, преимущественно газовые залежи встречаются в зоне более высоких температур (на больших глубинах).

водах зон аномально высокого давления выше концентрации хлоридов [644, 520].

В действительности увеличения пористости или изменения солености не происходит, но глинистая масса, погружающаяся на большую глубину, в определенных условиях теряет незначительное количество воды, в то время как вышележащие глины испытывают нормальное уплотнение. Если мысленно переместить эту толщу вверх по разрезу до той точки, где ее пористость совпадает с пористостью нормально уплотняющихся глин, можно установить глубину, с которой начинается аномальное повышение давления при отсутствии дегидратации глин, которая приводит к уменьшению солености воды и увеличению пористости, хотя и не влияет на давление.

Для процессов образования и миграции углеводородов важно то, что во многих зонах аномально высокого пластового давления происходит повышение температуры. Как показывают результаты измерения температуры промывочной жидкости на выходе, температурные градиенты в осадочных отложениях в таких районах, как побережье Мексиканского залива, Северное море и Южно-Китайское море, заметно увеличиваются у верхней границы зоны высокого давления и (или) в самой этой зоне, достигая 18,2°С/100 м по данным Фертла [203]. Тесная связь между повышением температуры и давления наблюдается повсеместно в осадочных отложениях. На рис. 6-30 показано повышение температуры с увеличением давления для 60 природных резервуаров в отложениях побережья Мексиканского залива. При температурах ниже 93°С давление поровых флюидов во всех резервуарах не превышает 13,5 кПа. При бо-

лее высоких температурах, особенно в диапазоне от 112 до 140°С, в большинстве резервуаров наблюдается аномально высокое давление флюидов.

Такая же зависимость между температурой и давлением установлена для нефтяных месторождений района Сегед, Венгрия, где самые высокие геотермические градиенты связаны с наиболее высокими аномальными пластовыми давлениями [11]. Высокие геотермические градиенты в зонах аномально высокого давления флюидов в глинах объясняются пониженной теплопроводностью глин в этих условиях. Льюис и Роз [378] считают, что глины с аномально высоким пластовым давлением, обладающие очень низкой теплопроводностью, не пропускают тепло, поэтому в пределах этих зон наблюдаются аномально высокие геотермические градиенты.

Наблюдаемое повышение температуры бурового раствора на выходе во время бурения в зонах с аномально высоким пластовым давлением некоторые геологи объясняют особенностями бурения в этих зонах. При замедленном бурении и уменьшении объема раствора, циркулирующего в обсадных трубах меньшего диаметра, температуры раствора на выкидной линии будут выше, чем при быстром бурении и большем диаметре ствола над зоной высокого давления. Этого недостаточно для объяснения высоких геотермических градиентов в зонах высокого пластового давления, так как температурные разрезы обсаженных скважин, оставленных на два года или более длительный срок, демонстрируют резкое изменение значений геотермических градиентов в связи с различиями в теплопроводности пород [242].

Изменение геотермических градиентов с глубиной. Тепло из внутренних частей Земли проникает сквозь осадочный чехол в океаны или атмосферу, где оно постепенно рассеивается. Постоянный одномерный тепловой поток в среде определяется как произведение температурного градиента на теплопроводность этой среды:

$$Q = \lambda \frac{\partial T}{\partial Z},$$

где Q — тепловой поток в калориях на квадратный сантиметр в секунду, λ — теплопроводность вещества в калориях на сантиметр в секунду на градус Цельсия, $\frac{\partial T}{\partial Z}$ — геотермический градиент в градусах Цельсия на сантиметр, Z — глубина.

Тепловой поток Q различен в разных частях бассейна, но обычно постоянен в данном месте. В Западно-Канадском бассейне $Q = 1{,}46 \cdot 10^{-6}$ кал/(см^2·с), что типично для многих нефтеносных бассейнов. В любой скважине тепловой поток был бы, по существу, постоянным от поверхности до забоя, если бы

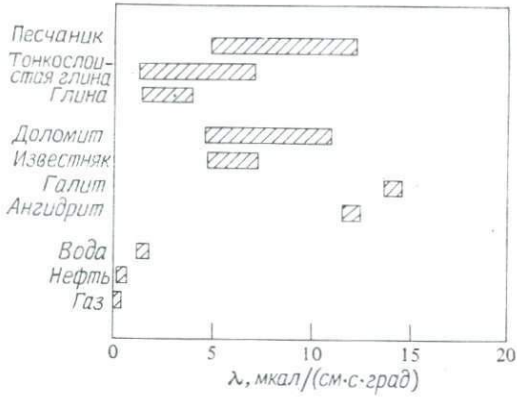


Рис. 6-31. Теплопроводность пород и поровых флюидов при 20°С (по данным Зирфюсса [683] и Гретенера [242]).

ничто не влияло на скорость его распространения. Так как тепловой поток в данном месте постоянен, уменьшение теплопроводности осадочных пород вызывает увеличение геотермического градиента и наоборот.

Теплопроводность компонентов пород весьма различна, как показано на рис. 6-31 [683, 242]. Среди обломочных отложений глины обладают меньшей теплопроводностью, чем пески, поэтому, как правило, увеличение доли песчаных слоев в осадочном разрезе сопровождается увеличением теплопроводности осадочных отложений и уменьшением геотермического градиента в этом месте. Карбонатные породы имеют более низкую теплопроводность, чем эвапориты, поэтому в тех частях разреза, где распространены эвапориты, геотермические градиенты более низкие. Различия в теплопроводности пород разного литологического типа вызывают резкие изменения геотермического градиента в одном и том же месте.

Вещества, заполняющие поры: нефть, газ и вода — обладают гораздо меньшей теплопроводностью, чем минералы пород, и в связи с этим способствуют повышению геотермических градиентов. Это значит, что увеличение пористости большинства пород будет сопровождаться уменьшением теплопроводности (увеличением геотермического градиента).

Глины с аномально высоким пластовым давлением имеют высокую пористость, и высокое давление флюидов в них обычно обусловлено отсутствием проницаемых алевритовых и песчаных тел, через которые могли бы мигрировать выжимаемые флюиды. *Сочетание высокой пористости и отсутствия песков приводит к тому, что геотермические градиенты в глинах с аномально высоким пластовым давлением обычно выше, чем в выше- и ниже-*

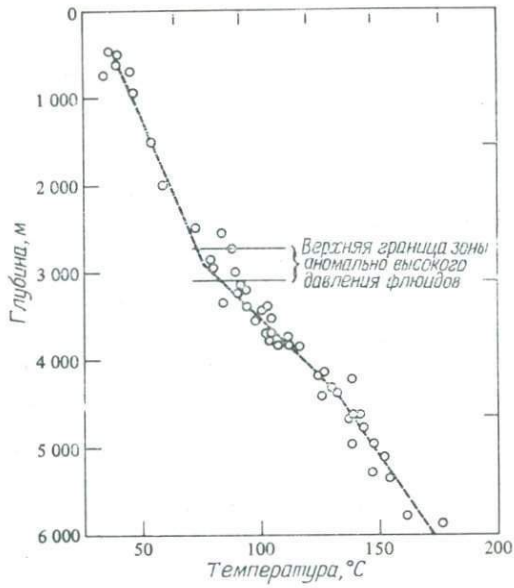


Рис. 6-32. Призабойные температуры в девяти скважинах (графство Камерон, Техас) (по данным Джонса и Уоллеса [321]).

Видно резкое изменение геотермического градиента у верхней границы зоны аномально высокого пластового давления. Геотермические градиенты в районе побережья Мексиканского залива в Техасе варьируют от 2,5 до 10°С/100 м.

залегающих отложениях с нормальным давлением флюидов. Поэтому там, где в разрезе встречаются глины с аномально высоким пластовым давлением, часто наблюдается резкое изменение геотермического градиента.

На рис. 6-32 показан пример такого резкого изменения геотермического градиента в осадочных отложениях района побережья Мексиканского залива в Техасе [321]. Такие же резкие изменения температур в скважинах, сопровождавшиеся уменьшением солености и увеличением пористости, наблюдались в зонах аномально высокого пластового давления в отложениях Северного и Южно-Китайского морей и во многих других местах. Измерение отражательной способности витринита (гл. 7) позволило обнаружить резкие изменения с глубиной палеогеотермических градиентов. Так как высокие температуры вызывают необратимые изменения в органическом веществе осадочных пород, определение отражательной способности витринита дает возможность обнаружить изменения геотермических градиентов, имевшие место в прошлом, и выявить соответствовавшие им зоны аномально высоких пластовых давлений, в которых теперь давление флюидов может быть нормальным. Резкое изменение

геотермического градиента в обратном направлении происходит тогда, когда глины с аномально высоким пластовым давлением подстилаются отложениями, в которых давление флюидов близко к нормальному. По данным Матвиенко [419], геотермические градиенты в мощных палеогеновых и верхнемеловых глинистых отложениях Западной Сибири в интервале глубин от 400 до 1100 м имеют значения от 3,6 до 5,3°С/100 м при теплопроводности $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ кал/(см·с·град). Ниже этих мощных глинистых толщ в песчано-глинистых отложениях мезозойского возраста, прослеживающихся с глубины 1100 м до основания осадочного чехла, пластовые давления ближе к нормальным. Геотермические градиенты здесь ниже: от 2,8 до 3,8°С/100 м, а теплопроводность пород $4{,}2—5{,}3 \cdot 10^{-3}$ кал/(см·с·град). Очевидно, что уменьшение геотермических градиентов обусловлено более высокой теплопроводностью отложений в связи с увеличением доли песчаных слоев в разрезе и уменьшением пористости залегающих между ними глинистых слоев. Тепловой поток Q составляет около $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ кал/(см^2·с).

Повышение температуры в глинах с аномально высоким пластовым давлением ускоряет образование в них нефти и газа из керогена и дегидратацию глинистых минералов и вызывает повышение растворимости углеводородов и двуокиси кремния. В высокотемпературных линзах пород создаются идеальные условия для максимального образования углеводородов, и, если высокие температуры вызывают также образование трещин в глинистых породах, в них может происходить генерация и аккумуляция углеводородов без участия значительных объемов воды в процессах миграции. Примером этого может служить месторождение Алтамонт в бассейне Юинта, Юта, где нефть добывают из трещиноватых черных тонкозернистых материнских пород верхней части формации Уосач [32]. В некоторых интервалах продуктивного разреза геотермический градиент достигает 7,2°С/100 м, температура пород — 111°С, а градиент давления — 18 кПа/м (0,15 кг/см^2). Дегидратация глинистых минералов не влияет на пористость, так как эти породы состоят из тонкозернистого кремнезема и карбонатов, а содержание глинистых минералов в них меньше 5 %.

Грязевые вулканы. Когда высокопористая недостаточно уплотненная глина с низкой плотностью (2 г/см^3) оказывается погребенной под нормально уплотненными породами, имеющими бóльшую плотность, возникает механически неустойчивая система. Недостаточно уплотненная глина может содержать большое количество газа, что усиливает неустойчивость системы. В конце концов под действием сил плавучести глина начинает течь вверх через вертикальную зону ослабленного давления. Этот процесс продолжается до тех пор, пока система не стаби-

лизируется. Хобсон и Тирацу [275] описывают эксперимент, иллюстрирующий образование грязевых вулканов. В закрытом стеклянном сосуде над нефтью помещали кукурузную патоку, а на дне сосуда была установлена резиновая диафрагма. Малейшее давление на диафрагму вызывало нарушение неустойчивой системы и образование купола легкой нефти и излияния ее на поверхность более плотной патоки.

Соколов и др. [571] описали мощные извержения грязевых вулканов в Южно-Каспийской впадине, во время которых в атмосферу выделялись сотни миллионов кубических метров газа. За последние 155 лет извержения происходили более или менее регулярно, что свидетельствует о периодическом повышении давления и выделении газа из раствора в глинистых осадках. В Азербайджане насчитывается более 200 грязевых вулканов. По подсчетам за последний миллион лет из них выделилось 10^{11} т газа. Газ, выделяющийся из грязевых вулканов, почти всегда представлен метаном, однако Альбов [5] приводит сообщение о выделении углекислого газа из некоторых грязевых вулканов на территории СССР.

Хедберг [265] отмечает, что большинство грязевых вулканов приурочено к зонам трещин и разломов или крутым складкам. Грязевые вулканы могут быть связаны с мощными слоями пластичных недоуплотненных глин с аномально высоким давлением флюидов или с образованными ими диапировыми складками. Хедберг перечисляет много районов распространения грязевых вулканов на земном шаре, особенно в местах распространения кайнозойских или позднемезозойских отложений. Источник или корни грязевого вулкана могут находиться на очень большой глубине (более 6000 м).

Шаулов [539] провел сравнение отложений майкопской серии в разных частях Западно-Кубанского прогиба. В юго-восточной части прогиба глины маломощные и переслаиваются с песками, поэтому диапировые складки и грязевые вулканы здесь отсутствуют. В северо-западной части прогиба майкопская серия не содержит прослоев песков или алевритов и пористость глин на глубинах 3000—4500 м еще составляет 17 %. Кроме того, майкопские глины здесь содержат много органического вещества. Отсутствие песчаных и алевритовых прослоев способствует сохранению глинами высокой пластичности. Здесь широко распространены грязевые вулканы. Твердые выбросы грязевых вулканов содержат обломки эоценовых, палеоценовых и меловых пород. Предполагается, что корни некоторых грязевых вулканов опускаются ниже майкопских глин и достигают нижнего мела.

Грязевые вулканы выделяют не только углеводороды, но и тепло. Сухарев и др. [588] измеряли тепловой поток в скважи-

нах, пройденных вблизи древнего грязевого вулкана на Апшеронском полуострове. Наибольшее значение теплового потока обнаружено в своде структуры. Жерло грязевого вулкана служило каналом для передачи подземного тепла.

Не все грязевые вулканы связаны с глубоко залегающими глинистыми отложениями. В результате насыщения биогенным метаном пластичных глин могут возникнуть газоносные конусы, зарождающиеся на глубинах от нескольких сотен до тысяч метров. Эти газоносные конусы широко распространены в районе побережья Мексиканского залива и подробно описаны Сиком [544]. Сейсмические данные говорят о том, что такие же конусы встречаются и в других районах мира: на Аляске, в Южной Америке, Африке и в отложениях Северного моря.

ВРЕМЯ МИГРАЦИИ

Биогенный метан начинает мигрировать на самых ранних этапах уплотнения осадков. Уилан [655] обнаружил признаки миграции метана в плиоценовых песчаниках на глубине менее 400 м. Так как большинство углеводородов образуется только тогда, когда температура осадочных пород достигает $\sim 50°C$, основная первичная миграция не должна происходить раньше этого. Кроме того, время первичной миграции должно зависеть от механизма миграции, количества содержащихся в породах углеводородов и их молекулярного веса. Газообразные углеводороды мигрируют из тонкозернистых материнских пород по мере своего образования на любых глубинах. Миграция углеводородов в растворе и в виде нефтяной фазы должна происходить в основном во время уплотнения осадочных отложений и выжимания флюидов. При воздымании осадочных слоев первичная миграция в них должна прекратиться, за исключением некоторой миграции углеводородов путем диффузии. Если приподнятые отложения затем погрузятся еще глубже, чем на первом этапе погружения, может произойти дополнительное выделение углеводородов. Это так называемая гипотеза «второй струи» (second-squirt). С повторным выделением углеводородов, видимо, связано образование залежей нефти в долине реки Магдалена, Колумбия (Дикки, личное сообщение).

ПЕРВИЧНАЯ МИГРАЦИЯ В КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Первичная миграция углеводородов в глинистых карбонатных отложениях может происходить с водой, выжимаемой при их уплотнении, но в чистых карбонатных отложениях этого не происходит, так как их литификация осуществляется в основном путем перекристаллизации и цементации. Первичная пористость

микритов, известковых илов с размером частиц менее 4 мкм, составляет от 50 до 70 %. В некоторых глубоководных осадках такая пористость сохраняется на глубинах более 300 м от поверхности осадков. В отличие от этого во многих карбонатных осадках, отложившихся во внутриматериковых морях и на континентальных окраинах, пористость уменьшается до 1—2 % в верхних 3—30 м осадочного разреза; это происходит в результате цементации карбонатов. Наличие или отсутствие цементации зависит от физических и химических условий среды.

В зонах с холодным влажным климатом и кислыми почвами (высокое содержание CO_2, низкие значения pH) Ca^{2+} находится в растворе. В районах с теплым сухим климатом (низкое содержание CO_2, высокие значения pH) кальций выпадает из раствора в виде кальцита. Высокие значения pH могут быть обусловлены биологическими и небиологическими факторами, например взаимодействием мигрирующих солоноватых вод с полевыми шпатами, что ведет к повышению концентрации ионов OH^- и соответственно значений pH [102]. Следующее уравнение выражает связь между процессами осаждения и растворения $CaCO_3$:

Холодные, полярные области — *Теплые, тропические области*

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrows H_2CO_3 \leftrightarrows HCO_3^- + H^+ \leftrightarrows CO_3^{2-} + 2H^+$$

pH=5, кислая среда, пониженная активность CO_3^{2-}, растворение $CaCO_3$

pH=9, щелочная среда, повышенная активность CO_3^{2-}, осаждение $CaCO_3$

Фридман [208] рассмотрел процессы цементации карбонатных илов и образования известняков и растворения цемента в известняках. Он отмечает, что местами в морской обстановке осадконакопления значения pH могут повышаться до 9—10,5, вызывая осаждение карбонатного цемента. В одном из коралловых рифов Красного моря пористость на глубине 60 см от слоя живых кораллов на поверхности снижается почти до нуля вследствие образования цемента. Фридман приводит данные о ранней цементации карбонатных отложений и в других районах мира, например в Персидском заливе и местами в районе Большой Багамской банки. Фридман [208] и Сейлс и Манхейм [516] подчеркивают значение деятельности микроорганизмов в процессах цементации. В терригенных осадках с высоким содержанием органического вещества, отлагающихся у континентальных окраин, происходят процессы восстановления сульфатов и дезаминирования, приводящие к удалению SO_4^{2-}, повышению концентрации HCO_3^- и образованию NH_3, в результате чего

увеличивается щелочность поровых вод. Происходит следующая биохимическая реакция:

$$2CH_2O + SO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2S + 2HCO_3^-,$$

где CH_2O — источник биоорганического углерода. Сероводород взаимодействует с тяжелыми металлами, например железом, и образует сульфиды. Бикарбонат-ион осаждает кальций из раствора в виде $CaCO_3$.

Свидетельством того, что роль уплотнения в образовании древних чистых карбонатных пород была незначительной, является отсутствие деформации содержащихся в них пеллетов и других карбонатных частиц. Однако перекристаллизация и цементация, видимо, вызывают перераспределение и концентрацию органического вещества в некоторых осадках. Полонская и др. [473] отмечают, что органическое вещество заполняет крупные поры и узкие проходы между зернами доломита. Установлено несколько последовательных стадий перекристаллизации карбонатов. Последующее образование микротрещин вокруг зерен создает условия для миграции большего количества органического вещества, выделяющегося из минеральной фазы во время перекристаллизации. Легкие углеводороды, генерированные этим органическим веществом, могли мигрировать путем диффузии в пластовых водах в области высокой проницаемости пород. Мел отличается от других карбонатных отложений тем, что он несколько уплотняется при увеличении нагрузки перекрывающих слоев [471, 521]. Полак исследовал уплотнение мела в отложениях Урало-Эмбинского района; Шолле изучал этот процесс в осадках Северного моря. Пористость карбонатного ила составляет около 80 %. При погружении его на глубину 350—400 м пористость уменьшается до 38—48 %, а проницаемость — до 4—13 мД. В Северном море на глубине 1500—2000 м от поверхности осадков пористость мела составляет 15—30 %, а проницаемость 0,1—1 мД. При уплотнении мела происходит не просто удаление воды в результате сжатия, как в случае глин, но также растворение неустойчивых кристаллов карбонатов на контакте зерен и местное переотложение карбонатов внутри камер фораминифер или в виде наростов на пластинках кокколитов [521]. При дальнейшем погружении слоев мела до глубин 2700—3300 м пористость уменьшается до 2—25 %, а проницаемость — до 0—0,5 мД. В некоторых случаях пористость и проницаемость при погружении не уменьшались и даже увеличивались в результате образования трещин или раннего заполнения пор нефтью.

Так как при диагенезе мелоподобного осадка происходит непрерывное удаление воды, в нем могут действовать любые из рассмотренных выше механизмов первичной миграции.

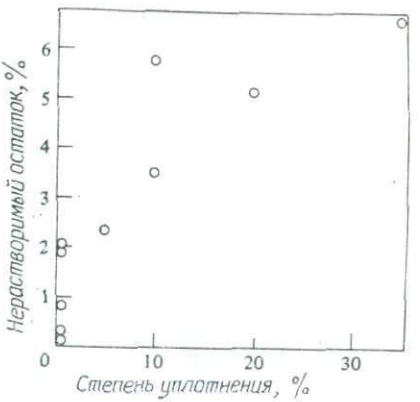


Рис. 6-33. Связь между количеством нерастворимого остатка, получаемого при обработке известковых илов кислотой, и их способностью уплотняться (по Цанклю [677]).

Известковые илы, дающие менее 2 % нерастворимого остатка, не уплотняются. Степень уплотнения известковых илов увеличивается с увеличением количества нерастворимого остатка, особенно если он состоит из глинистых минералов.

Стилолиты, встречающиеся в известняках и доломитах, свидетельствуют о выделении флюидов во время уплотнения. По подсчетам Даннингтона [176], для того, чтобы могло начаться растворение карбонатов под давлением и образование стилолитов, необходимо, чтобы мощность перекрывающих слоев достигла 600—900 м. Стилолиты — зубчатые выступы, обычно перпендикулярные к плоскости напластования,— состоят из нерастворимого минерального остатка и органического вещества, остающихся после растворения карбонатных пород. Многие стилолитовые известняки потеряли 20—35, а иногда до 40 % первоначального объема пород. Осаждение растворенных карбонатов выше по восстанию слоев в зоне более низкого давления может привести к цементации вышележащих отложений. Углеводороды, образовавшиеся в известняках до того, как началось их растворение под давлением, могут выноситься из них с мигрирующими флюидами.

То, что говорилось выше, относится в основном к карбонатным породам, не содержащим примеси глины, однако во многих карбонатных породах присутствуют глинистые минералы. Цанкль [677] установил, что наличие или отсутствие примесей в известковом иле определяет характер его диагенетического изменения. В известковых илах, содержащих менее 2 % нерастворимого в кислоте остатка, обычно происходят процессы цементации и перекристаллизации. Подобные примеры приводит Фридман. Известковые илы, содержащие более 2 % нерастворимого остатка, особенно глинистых минералов, подвергаются уплотнению, степень которого тем больше, чем больше они содержат глинистых минералов. Данные, полученные Цанклем, приведены на рис. 6-33. На этом графике показана связь между количеством нерастворимого остатка и степенью уплотнения для

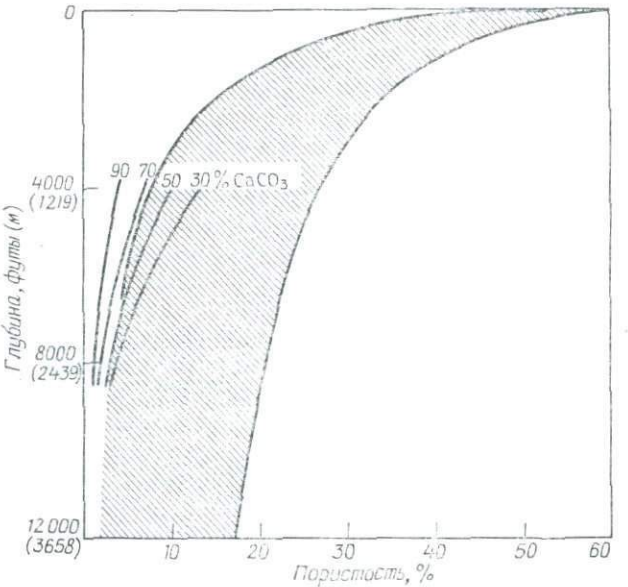


Рис. 6-34. Кривые изменения пористости с глубиной для карбонатных пород с разным содержанием нерастворимого остатка (Западно-Канадский бассейн) (по данным Мак-Кроссана [398] и Магары [408]).

Карбонатные породы с примесью некарбонатных минералов имеют более высокую начальную пористость и характеризуются более быстрым уменьшением пористости с глубиной, чем более чистые карбонатные породы. Кривые уплотнения карбонатных пород, содержащих менее 70 % $CaCO_3$, сходны с кривыми уплотнения глин.

всего ряда известняков. За исключением одной точки, получена почти линейная зависимость степени уплотнения от содержания нерастворимого остатка. Цанкль отмечает, что известняки, содержащие более 2 % глинистых минералов, являются в основном микритовыми.

Мак-Кроссан [398] построил кривые изменения пористости с глубиной для верхнедевонских глинистых отложений Западно-Канадского бассейна, содержащих разное количество карбоната кальция. На рис. 6-34 показаны те же кривые для восстановленного разреза верхнедевонских отложений, а также диапазон пористости для разных глубин (см. рис. 6-7). Данные Мак-Кроссана ясно показывают, что карбонатные отложения, содержащие не менее 10 % глинистых минералов, теряют флюиды в результате уплотнения, т. е. в них возможна первичная миграция любым из ранее рассмотренных способов. В сравнительно чистых карбонатных породах, за исключением слоев мела, миграция может происходить только путем диффузии или в газовой фазе.

Аномально высокие давления в карбонатных породах. Цементация карбонатных отложений может быть настолько полной, что они окажутся практически непроницаемыми для флюидов. В связи с этим при погружении карбонатных отложений на большую глубину и повышении температуры в них возникнут аномально высокие давления флюидов в результате образования газов из органического вещества и теплового расширения воды. По данным Паркера [457], градиент давления флюидов в глубоко погруженных отложениях формации Смаковер, Миссисипи, достигает величины 24 кПа/м (0,25 кг/см^2). Аномально высокие давления в карбонатных породах встречаются местами; отдельные блоки с высоким давлением флюидов могут быть полностью окружены породами с более низким давлением флюидов. В породах формации Смаковер на глубине около 6100 м в составе газов господствуют метан, углекислый газ и сероводород. Температура пород на этой глубине составляет 182°С. Все эти газы могут образовываться в результате высокотемпературных реакций (гл. 5). Паркер приводит факты, свидетельствующие о том, что в результате реакций диспропорционирования водорода скопления нефти, имевшиеся в отложениях формации Смаковер, могли превратиться в метан и твердые асфальты. Эти реакции, скорость которых возрастает с повышением температуры, вызывают разложение нефтей с образованием более легких углеводородов; необходимый для этого водород высвобождается при полимеризации и ароматизации тяжелых асфальтовых молекул. Конечными продуктами этих реакций являются метан и твердый асфальт, обнаруживаемые в песчаниках формации Смаковер.

Зоны аномально высокого давления могут встречаться спорадически в любых глубоко погруженных карбонатных отложениях, где цементация исключает возможность движения флюидов. В таких отложениях аномально высокие давления флюидов могут сохраняться неопределенно долго, если образование микротрещин или разрывов не приведет к ослаблению давления.

ВТОРИЧНАЯ МИГРАЦИЯ И АККУМУЛЯЦИЯ

Вторичная миграция — это движение флюидов по пластам-коллекторам, ведущее к разделению нефти и газа. Третичной миграцией считается перемещение залежей нефти и газа. Когда углеводороды переходят из тонкозернистых пород в грубозернистые, они попадают в условия более низких давлений и более высокой солености пластовых вод. Если флюиды мигрируют по восстанию непрерывных песчаных слоев из уплотняющихся отложений осадочного бассейна, они попадают в зоны более низких температур. Все эти факторы могут вызывать частичное

выделение из растворов газов и жидких углеводородов. Выделяющиеся из раствора углеводороды могут образовывать высокодисперсные частицы коллоидных размеров, или глобулы. Вторичная миграция углеводородов по пластам-коллекторам может происходить в растворе, в диспергированном состоянии или в виде нефтяной или газовой фазы до тех пор, пока мигрирующие флюиды не встретят на своем пути непроницаемую преграду, у которой происходит их коагуляция и аккумуляция.

Благодаря силе всплывания углеводородные частицы поднимаются к кровле пласта-коллектора при условии, что они достаточно малы для того, чтобы проходить через поры и соединяющие их каналы в породах-коллекторах. Большинство углеводородных частиц, мигрирующих из тонкозернистых глин в грубозернистые пески, имеет небольшой размер и может свободно перемещаться по песчаным слоям. Только после того, как эти частицы начнут коагулироваться в более крупные агрегаты, их миграция становится ограниченной.

Имеются факты, свидетельствующие о том, что рассеянные капельки нефти могут мигрировать в песчаниках на большие расстояния. Картмилл и Дикки [97] показали, что капельки нефти диаметром 0,5—1,5 мкм при концентрации нефти в воде 20—40 млн$^{-1}$ свободно проходили через песок с проницаемостью 53 Д. Частицы нефти такого размера должны иметь отрицательный заряд, поэтому они будут скорее отталкиваться друг от друга, чем коагулироваться. Таким образом, они могут мигрировать на большие расстояния в диспергированном состоянии.

Данные полевых наблюдений подтверждают возможность миграции углеводородов в рассеянном состоянии на большие расстояния. Вышемирский и Ямковая [639] исследовали 55 проб непродуктивных песчаников из Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. В каждой стратиграфически скоррелированной группе проб имеются образцы из присводовой части и крыльев структур. Среднее содержание углеводородов в пробах из присводовой части структур составляет 0,08 %, а в пробах из крыльев структур — вдвое меньше. Авторы считают, что повышение содержания углеводородов в присводовой части структур обусловлено их миграцией, которая при данной концентрации не могла происходить в виде непрерывной углеводородной фазы.

Хотя скорости миграции флюидов, отжимаемых во время уплотнения осадочных отложений, очень низкие, они достаточны для переноса дисперсной нефти на большие расстояния по проницаемым слоям за геологическое время. Флюиды, движущиеся со скоростью 6 м/100 лет, за миллион лет пройдут расстояние в 60 км.

Скопления углеводородных частиц, достаточно большие для

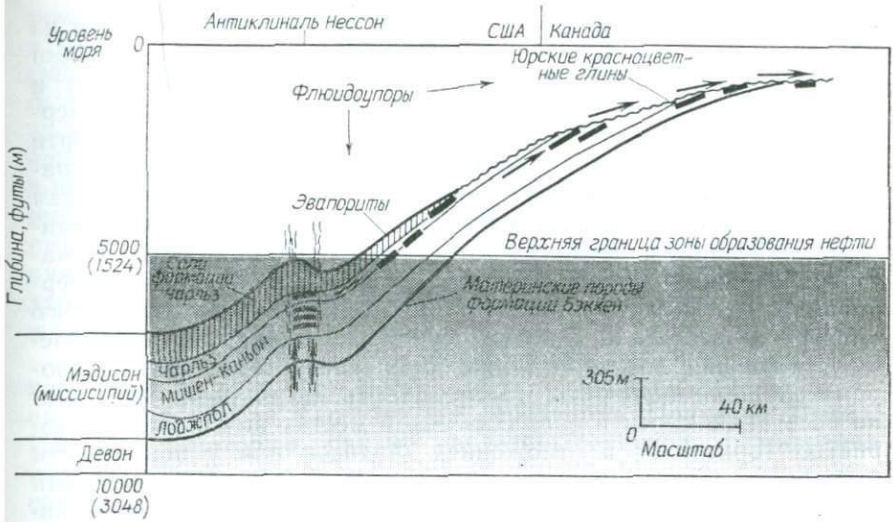


Рис. 6-35. Пути вертикальной и латеральной миграции нефти из материнских пород Бэккен в ловушки, расположенные выше по восстанию в отложениях Мэдисон (заимствовано у Доу [164]).

Латеральная миграция происходит вдоль поверхности несогласия и в пористых карбонатных породах. Вертикальная миграция происходит по зонам трещиноватости, приуроченным к антиклинали Нессон. Залежи нефти показаны черными значками.

образования непрерывной фазы, также могут мигрировать на большие расстояния по проницаемым пластам-коллекторам. Леворсен [376] приводит пример миграции нефтяной залежи в пенсильванских песчаниках Оклахомы на расстояние в 120 км, вызванной изменением направления падения пластов после образования залежи на противоположное. Если бы во время миграции залежей нефти на такие расстояния остаточное насыщение пород нефтью вдоль всего пути миграции составляло 5—10 %, это привело бы к полному истощению залежи. Хобсон и Тирацу [275] предположили, что во время медленной миграции не происходит разрывов нитей нефти в местах наибольшего сужения пор, поэтому отдельные глобулы нефти, создающие остаточное насыщение, образуются очень редко.

Направление и пути миграции. Геохимическое сопоставление нефтей из залежей и битумоидов из материнских пород показало, что вертикальная и горизонтальная миграция по проницаемым песчаным слоям, зонам трещиноватости и поверхностям несогласия происходит на гораздо большее расстояние, чем предполагалось прежде. Доу [164] и Уильямс [662] идентифицировали материнские породы трех типов нефтей, встречающихся в бассейне Уиллистон в США и Канаде. На рис. 6-35 показан

структурный разрез и предполагаемый путь миграции нефти из материнских пород Бэккен по вертикальным системам трещин и поверхности несогласия между миссисипскими (Мэдисон) и юрскими породами в находящиеся выше по восстанию резервуары в отложениях Мэдисон. Самые дальние залежи нефти находятся на расстоянии почти 160 км от границ распространения эффективных материнских пород Бэккен. Вертикальная миграция происходила по зонам трещиноватости, локализованным в основном в пределах антиклинали Нессон. Нефть из материнских пород Бэккен, вероятно, заполнила подземные резервуары в отложениях Мишен-Каньон и Чарльз до замкнутого контура антиклинали, а затем перетекала в северном направлении вдоль оси погружающейся к югу структуры. Флюидоупорами служили эвапориты Чарльз. Нефть мигрировала под ними по восстанию слоев и скапливалась в местах выклинивания пористых горизонтов в отложениях Мэдисон или у поверхности несогласия между ними и юрскими породами. Покрышками для залежей, образовавшихся у поверхности несогласия, являются юрские красноцветные глины. По подсчетам Доу, из глин Бэккен выделилось около $1{,}59 \cdot 10^9$ м^3 нефти; треть этой нефти находится в промышленных залежах. Остальная нефть распределена в непромышленных скоплениях или в еще не открытых залежах.

В районе Ближнего Востока углеводороды, первоначально аккумулировавшиеся в средне- и нижнемеловых резервуарах на территории Ирана и Ирака, затем мигрировали вертикально вверх по зонам трещиноватости в резервуары, находящиеся в перекрывающих кайнозойских отложениях Асмари. Этот вывод основан на данных полевых геологических исследований [177] и химических анализов нефти. Даннингтон [175] первым высказал предположение о больших масштабах вертикальной миграции нефти в Ираке. При этом он основывался на данных о наличии гидравлической связи между эоценовыми и меловыми резервуарами на месторождении Айн-Зала. Геохимическое исследование нескольких кайнозойских и меловых нефтей показало, что они, по существу, идентичны, если не считать небольших различий в плотности и содержании серы и асфальтенов. Кроме того, в зонах трещиноватости в сотнях метров ниже поверхности водонефтяного контакта было обнаружено пятнистое окрашивание пород тяжелой нефтью. В более поздней работе Даннингтон [177] отмечал, что между несколькими сильно трещиноватыми и, следовательно, высокопроницаемыми резервуарами в отложениях Асмари и в меловых породах существует гидравлическая связь.

Многие нефти, залегающие в отложениях Асмари, легче, чем нефти в резервуарах подстилающих меловых пород. Это, ве-

роятно, объясняется разделением по плотности меловых нефтей в их первоначальных залежах. При образовании разрывов из существовавших в то время залежей в первую очередь должны были удаляться газы и легкие нефти, аккумулировавшиеся выше по разрезу. Хотя вертикальная миграция привела к изменению молекулярно-массового распределения углеводородов в нефтях, результатом чего явилось преобладание молекул меньшего размера и более низкое содержание серы в кайнозойских нефтях, тип углеводородов в определенных интервалах кипения при этом не изменился. И кайнозойские, и меловые нефти характеризуются высоким содержанием парафинов в лигроине и газойле.

В районе Ближнего Востока вертикальная миграция углеводородов по трещинам происходила в основном в отложениях складчатого борта бассейна на территории Ирака и Ирана. Имеются некоторые факты, свидетельствующие о миграции нефти по разрывам в отложениях платформенного борта бассейна, но объем мигрировавшей нефти незначителен.

В материалах дискуссии, опубликованных вместе со статьей Даннингтона [177], имеется сообщение Фалкона о том, что на месторождении Маджид-и-Сулейман была пробурена глубокая разведочная скважина, вскрывшая ниже природного резервуара в отложениях Асмари фации открытого моря юрского и нижнемелового возраста. Образование трещин в связи со складчатостью здесь маловероятно. Впоследствии эта скважина была зацементирована и оставлена, однако цементаж был проведен некачественно. Создание такой искусственной трещины привело к тому, что давление в огромном резервуаре Асмари стало повышаться со скоростью около 69 кПа/мес (0,7 кг/(см^2·мес)). Это свидетельствует о быстром переходе огромного количества газа из глубокой зоны высокого давления в расположенную ближе к поверхности истощенную зону низкого давления.

Янг и др. [675] определили возраст восьми миоценовых нефтей Ирана по соотношениям углеводородов, которые изменяются со временем. Более подробно об этом говорится в гл. 8. Средний возраст шести исследованных нефтей составил 104 млн. лет, возраст двух нефтей — больше 120 млн. лет. Это подтверждает выводы Даннингтона о миграции нефтей, находящихся в кайнозойских отложениях Ближнего Востока, из меловых или юрских резервуаров.

Аккумуляция: преграды на пути миграции нефти и газа. Любое уменьшение проницаемости пород, через которые мигрируют флюиды, может привести к аккумуляции углеводородов. Действие механизма капиллярного барьера было давно продемонстрировано в экспериментах Иллинга [313]. Иллинг заполнял две трубки чередующимися слоями грубозернистого и тон-

кого песка. В одной трубке песок был пропитан нефтью, в другой — водой. Когда смесь нефти с водой пропускалась через слои песка, пропитанные водой, нефть скапливалась в грубозернистом песке, а вода оказывалась в тонкозернистом песке. Когда смесь нефти с водой была пропущена через песок, пропитанный нефтью, вода оказалась в грубозернистом песке, а нефть — в тонкозернистом. Это наглядно демонстрирует эффект капиллярного барьера. Тонкие поры, смоченные водой, отталкивают нефть, в то время как тонкие поры, смоченные нефтью, отталкивают воду. Так как большинство пород пропитано водой, вода может беспрепятственно переходить из песков в глины, а нефть отталкивается барьером капиллярного давления, возникающего в тонких смоченных водой порах.

Капиллярное давление достигает большой величины. По подсчетам Хабберта [285], для миграции нефти в глинах с диаметром частиц 10^{-4} мм необходимо преодолеть капиллярное давление около 40 атм, а в песке — менее 0,1 атм. Это значит, что глобула нефти на границе песка и глины будет выталкиваться из глины давлением в десятки атмосфер. Капиллярное давление в алевролите может быть в несколько раз выше, чем в песке. Почти в любом случае на границе грубозернистых и тонкозернистых пород будет происходить некоторая аккумуляция нефти.

В экспериментах Иллинга и других рассматривалась миграция нефтяной фазы, однако Картмилл и Дикки [97] показали, что даже рассеянная нефть будет аккумулироваться при уменьшении размера пор. В своих опытах они помещали слой стеклянных шариков диаметром 37—88 мкм ниже слоя шариков диаметром 200 мкм. Когда через эти два слоя пропускали эмульсию нефти в воде с концентрацией нефти 20—40 млн$^{-1}$, около 80 % нефти задерживалось на границе раздела слоев, несмотря на то что диаметр глобул нефти был менее 2 мкм, т. е. значительно меньше, чем просветы пор в тонкозернистом слое. Картмилл и Дикки предположили, что электростатические заряды вызывают слияние частиц нефти на границе раздела грубозернистого и тонкозернистого слоев. Это снижает проницаемость на границе раздела двух слоев и вызывает отфильтровывание нефти. Следовательно, частицы нефти любого размера, за исключением молекул в истинном растворе, будут отфильтровываться на границе раздела грубозернистых и тонкозернистых пород, пропитанных водой. Когда образуется отдельная нефтяная или газовая фаза, то даже углеводородные частицы, находящиеся в растворе, будут частично удерживаться ею, потому что они будут стремиться перейти в углеводородную фазу.

Капиллярные барьеры, возникающие на границе раздела грубозернистых и тонкозернистых отложений, представляют собой наиболее распространенный тип препятствий на пути мигра-

ции нефти и газа. К числу других типов препятствий на пути миграции нефти относятся зоны низкой проницаемости, связанные со вторичной минерализацией и аккумуляцией асфальта.

Залежи нефти в карбонатных коллекторах могут сохраняться благодаря последующему образованию стилолитов. Даннингтон [176] показал, что позднее образование стилолитов в пористых и проницаемых частях резервуаров месторождений Ближнего Востока исключило дальнейшую миграцию нефти и газа.

Скопления асфальта также могут служить препятствием для миграции нефти и газа. Леворсен [376] приводит несколько примеров месторождений, где залежи асфальта на поверхности способствуют сохранению скоплений нефти и газа ниже по падению слоев. Асфальт образуется в результате выветривания и биодеградации высачивающейся нефти. Наиболее интересны в этом отношении прибрежные месторождения Боливар в провинции Маракайбо, Венесуэла, где в одних и тех же резервуарах выше по восстанию находятся асфальт и тяжелая деградированная нефть, а ниже по падению — более легкая нефть [153]. Подземная деасфальтизация нефти или окисление ее водами атмосферного происхождения могут привести к образованию асфальтовых слоев у поверхности водонефтяного контакта. Такие слои окисленной нефти обнаружены на месторождениях Хокинс в Техасе, Прадхо-Бей на Аляске, Фрэнни в Вайоминге и Гавар в Саудовской Аравии. В некоторых случаях они могут быть причиной образования наклонных поверхностей водонефтяных контактов.

Трудность обнаружения залежей нефти в значительной степени обусловлена многообразием факторов вторичной миграции; некоторые из них действуют в противоположных направлениях. Бурение на антиклинальных структурах начали проводить потому, что благодаря плавучести нефть и газ стремятся занять самое высокое положение в проницаемом подземном резервуаре. Если вследствие цементации или выклинивания коллекторов верхняя часть структуры оказывается частично непроницаемой, залежь нефти может образоваться ниже по падению пластов-коллекторов. Капиллярные силы направляют нефть сначала в наиболее грубозернистые отложения, а затем во все более тонкозернистые породы. Наличие в резервуаре непроницаемых участков обусловливает несколько беспорядочное распределение нефти. В карбонатных породах залежи нефти распределены беспорядочно, потому что часть первоначального порового пространства может быть заполнена цементом вследствие литификации. В крупных песчаных телах, разделенных непроницаемыми маломощными прослоями тонкозернистых алевритов или плотной глины, нефть может находиться на разных уровнях. Движения, происходящие в земной коре, вызывают смещение

нефтяных залежей. Трещины, секущие резервуары, способствуют удалению части нефти и газа или создают еще более непроницаемые преграды для их миграции. Благодаря наличию вертикальных трещин одни и те же материнские породы могут питать нефтью целый ряд залегающих выше резервуаров. Вследствие воздымания и эрозии перекрывающих слоев нефтяные залежи могут оказаться вблизи поверхности. В этих условиях легкие углеводороды улетучиваются и в резервуаре остается тяжелая нефть. Там, где имеется разница в напорах и породы проницаемы, будет происходить миграция нефти и газа.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Вода существует в форме полимера и образует слои молекул упорядоченной структуры вблизи поверхностей минералов, так как водород молекул воды образует связи с кислородом силикатов и другими молекулами воды.

2. Проницаемые отложения содержат реликтовые воды обычно с высокой концентрацией хлоридов. Общее содержание растворенных твердых веществ в реликтовых водах многих районов увеличивается с глубиной на 50—300 мг/(л·м). Это объясняется эффектом полупроницаемости глинистых мембран и диффузией солей из отложений эвапоритов. Соленость вод приблизительно половины гигантских нефтяных и газовых месторождений мира меньше 4 %.

3. В высокопроницаемых отложениях с выходами некоторых слоев на поверхность и гидродинамическим режимом присутствуют метеорные воды с высоким содержанием натриевых, бикарбонатных и иногда сульфатных ионов. Общее содержание растворенных твердых веществ в них обычно меньше 1 %.

4. Скорость уплотнения глин различна и зависит от числа и мощности разделяющих их слоев высокопроницаемых пород. Тонкие слои глин, переслаивающиеся с песками, находятся в состоянии равновесного уплотнения и характеризуются гидростатическим давлением поровых вод. Мощные глинистые толщи часто недостаточно уплотнены, и давление поровых вод в них выше гидростатического. На глубине около 2440 м пористость глин варьирует от 5 до 20 %, а на глубине ~4880 м — от 2 до 14 % в зависимости от степени нарушения равновесия уплотнения.

5. Превращение смектита в иллит (дегидратация глин) контролируется температурой и химическими параметрами системы. В результате дегидратации пористость глин может увеличиться на 5—10 %, но это не приводит к возникновению аномально высоких пластовых давлений. Этот процесс обеспечивает дополнительное количество воды, участвующей в первич-

ной миграции, но не является необходимым для аккумуляции углеводородов.

6. Первичная миграция — это переход нефти и газа из тонкозернистых материнских пород в грубозернистые породы-коллекторы. Считается, что перенос большинства углеводородов осуществляется четырьмя способами: путем диффузии, в молекулярном растворе и в нефтяной и газовой фазах.

7. Флюиды движутся в направлении уменьшения свободной энергии. Величина свободной энергии определяется потенциальной энергией, которая уменьшается вниз по разрезу, и давлением, которое в нормально уплотненных осадочных отложениях обычно уменьшается вверх по разрезу. Центральные зоны мощных глинистых отложений с аномально высоким давлением флюидов служат барьерами для миграции. Флюиды мигрируют вверх и вниз от этих центральных зон.

8. Эвапориты создают наиболее непроницаемые литологические преграды на пути миграции углеводородов. Континентальные фации, например красноцветные слои, обладают наибольшей проницаемостью. В них иногда обнаруживаются следы миграции углеводородов.

9. Аномально высокие пластовые давления возникают и сохраняются вследствие неспособности поровых флюидов достаточно быстро удаляться из осадочных отложений под действием сил, вызывающих повышение давления флюидов, таких, как быстрое увеличение нагрузки перекрывающих слоев, тепловое расширение флюидов, тектоническое сжатие и образование газа и жидких углеводородов из рассеянного органического вещества осадочных пород.

10. В глинах с аномально высоким пластовым давлением геотермические градиенты часто выше (теплопроводность ниже), чем в перекрывающих или подстилающих отложениях с нормальным давлением флюидов, потому что первые имеют более высокую пористость и более низкое содержание алеврита и песка.

11. Первичная миграция в карбонатных отложениях, содержащих не менее 10 % глинистых минералов, и в некоторых мелах может осуществляться любым из четырех способов, перечисленных в пункте 6, так как эти отложения способны уплотняться. В чистых карбонатах, которые подвергаются литификации путем перекристаллизации и цементации, миграция углеводородов может происходить путем диффузии и в газовой фазе.

12. Дальность первичной миграции в тонкозернистых отложениях обычно невелика и определяется расстоянием до ближайшего проницаемого пласта. Вторичная миграция в непрерывных песчаных слоях, по трещинам, разломам, поверхностям

несогласия и в проницаемых карбонатных отложениях будет происходить до тех пор, пока на пути мигрирующих флюидов не возникнет препятствие в виде непроницаемых или слабопроницаемых пород (флюидоупор, или кэпрок). Дальность вторичной миграции может быть от нескольких метров до сотен километров. Миграция на расстояния в сотни километров происходит чаще, чем предполагалось раньше.

13. Трещиноватость, связанная с образованием разломов, создает вторичную проницаемость и пористость в хрупких породах, в связи с чем возникают благоприятные условия для вертикальной миграции флюидов. В зависимости от напряжения, нормального к плоскости разлома, природы этой плоскости и рассекаемых слоев разломы на разных этапах их геологической истории могли служить проводниками миграции флюидов или флюидоупорами.

14. Главными проводниками миграции флюидов во время уплотнения осадков бассейна служат песчаники и поверхности несогласия. Кроме того, путями миграции флюидов являются системы разломов и трещин, биогермы и соляные диапировые структуры.

15. Силы плавучести заставляют углеводороды подниматься к кровле коллектора, а капиллярные и электростатические силы отделяют углеводороды от воды на поверхности раздела грубозернистых и тонкозернистых пород, что приводит к аккумуляции нефти и газа.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

American Association of Petroleum Geologists (AAPG). Abnormal subsurface pressure. Reprint Series No. 11, selected papers reprinted from the Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists. Tulsa, Okla.: AAPG, 205 p., 1974.

Collins A. G. Geochemistry of oilfield waters. New York: Elsevier, 496 p., 1975.

Cordell R. J. Depths of oil origin and primary migration: a review and critique, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **56** (10), 2029—2067, 1972.

Magara K. Compaction and fluid migration. New York: Elsevier, в печати.

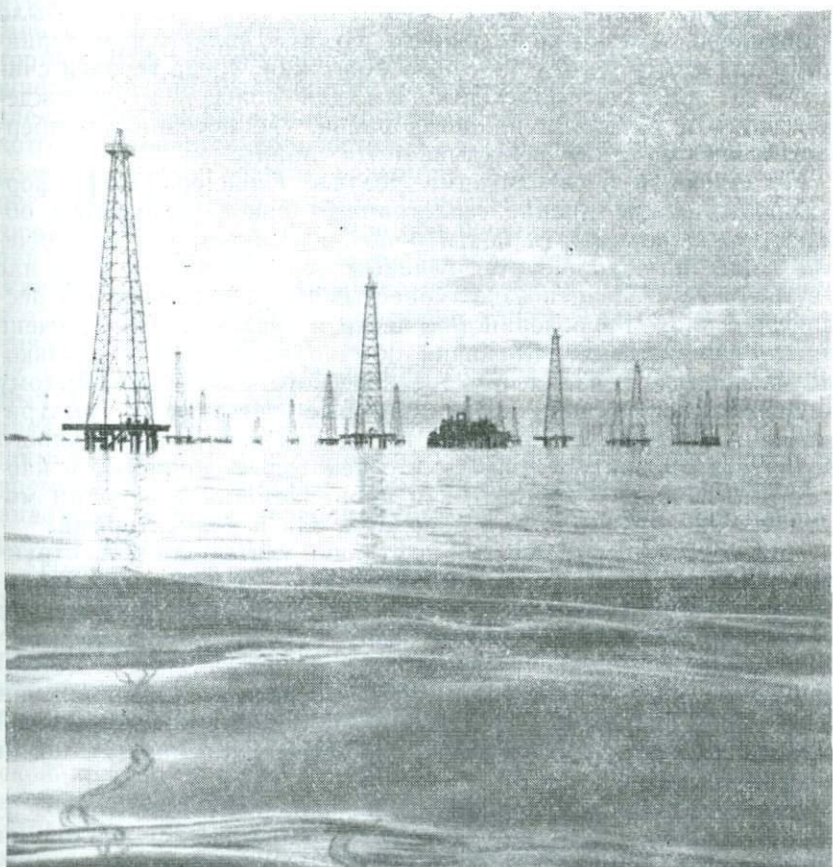
Weeks L. G. Origin, migration and occurrence of petroleum. In: *Moody G. B.* (ed.), Petroleum Exploration Handbook. New York: McGraw-Hill, pp. 5—1 to 5—50, 1961.

Young A., Galley J. E. Fluids in subsurface environments. Memoir 4. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 414 p., 1965.

Часть

III

ФАКТОРЫ И УСЛОВИЯ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ И СОХРАННОСТЬ НАФТИДОВ



Глава

7

МАТЕРИНСКАЯ ПОРОДА

Что такое нефтематеринская порода? Этот вопрос интересовал геологов с давних пор. Ньюберри [446] рассматривал образование нефти в песках Берна в районе Мекки, Огайо, как результат низкотемпературного прогревания органического вещества горючих сланцев формации Гамильтон. Позднее было установлено, что «черные сланцы Огайо» являются материнскими для нефти и газа в Огайо и Кентукки. Тогда геологи считали, что наиболее перспективным для поисков месторождений нефти в Кентукки является район, где песчаник Камберленд непосредственно перекрывает эти сланцы.

Несколькими десятилетиями позднее Снайдер [562] сформулировал общее мнение геологов-нефтяников следующим образом: «Можно считать почти общепризнанным, что органические вещества захороняются главным образом в глинистом иле и в меньшей степени в известковистых илах, мергелях и в песчанистых илах. Грубозернистые пески и гравий, а также очень чистые карбонатные отложения обычно не содержат сколько-нибудь заметного количества органического материала. Поэтому главным образом глины и битуминозные известняки рассматриваются в качестве материнских пород для нефти и природного газа». Далее Снайдер отмечал, что некоторые глинистые и карбонатные породы с пористыми и проницаемыми участками могут быть как материнскими породами, так и коллекторами.

При поисках нефти геологи-нефтяники учитывали роль структуры, наличие природного резервуара с достаточной пористостью и проницаемостью, а также тип покрышки. Если же при соблюдении всех этих условий нефть или газ не обнаруживались, это объяснялось главным образом отсутствием материнских пород. Такой вывод основывался скорее на интуиции, чем на каких-либо твердых данных об особенностях материнской породы, так как представления об этих особенностях были весьма смутными.

Нефтематеринскую породу можно определить как тонкозернистую осадочную породу, которая в естественном состоянии генерировала и выделяла углеводороды в количестве, достаточном для образования промышленного скопления нефти или

газа. Определения, которые не включают миграцию и аккумуляцию, имеют слишком общий характер, так как фактически все тонкозернистые осадочные породы образуют какое-то количество углеводородов. Методы распознавания материнских пород обычно основываются на практике изучения типа, количества и уровня зрелости органического вещества в породах, связанных с продуктивными отложениями. Кроме того, сопоставление нефти в залежи и в материнской породе помогает установить, из какой именно породы нефть поступила в коллектор.

В 1931 г. Американский нефтяной институт и Геологическая служба США субсидировали фундаментальное исследование Паркера Д. Траска по определению диагностических критериев распознавания нефтематеринских отложений. В течение последующих десяти лет Траск исследовал 32 000 образцов из скважин и 3000 образцов из обнажений, отобранных по всей территории США. К сожалению, аналитические методы, применявшиеся в те дни, были весьма несовершенными. Траск определял следующее: содержание углерода; восстановительное число, которое равняется количеству 0,4 н. хромовой кислоты (в $см^3$), восстановленной одним граммом породы; содержание азота; цвет; выход летучих веществ. Единственным параметром, устойчиво изменявшимся по мере увеличения расстояния от материнского пласта до пласта-коллектора, было отношение содержания азота к восстановительному числу. Оно было низким в отложениях, близких к нефтяным зонам, и высоким в отложениях, удаленных от них [618]. Траск экстрагировал битумоиды из материнских пород кипящим четыреххлористым углеродом. Выход в среднем составлял 550 $млн^{-1}$. Такой битумоид наверняка содержал жидкие углеводороды, аналогичные содержащимся в нефти; к сожалению, Траск не мог использовать современные нам методы хроматографического разделения и анализы, которые позволили бы ему установить материнскую породу данной нефти.

Первое доказательство сопоставимости состава нефти в материнской породе и в коллекторе было представлено в работе Ханта и Джеймисона [305]. Эти исследователи размельчали породу до частиц очень малого размера и экстрагировали из нее битумоид комбинированным органическим растворителем, смешивающимся как с нефтью, так и с водой,— обычно бензолом и метанолом. Экстракты разделялись на хроматографической колонке и фракционировались на микродистилляторе для непосредственного сопоставления с нефтями из коллекторов. Это исследование показало, что жидкие углеводороды, сравнимые с нефтями в коллекторских породах, были автохтонными по отношению к практически всем глинистым и карбонатным

породам. Так как объем неколлекторских пород значительно превышает объем коллекторов, очевидно, что огромные количества нефти все еще заключены в материнских пластах. Было подсчитано, что на площади ~ 2080 км^2 бассейна Паудер-Ривер в глинистых отложениях Фронтиер все еще содержится ~ 500 млн. т нефти. Методика экстракции, разработанная Хантом и Джеймисоном в начале 50-х годов, позднее была использована Смитом [559] для установления наличия жидких углеводородов в современных отложениях.

На методику экстракции углеводородов и идентификацию материнских пород с помощью бензол-метанол-ацетоновой смеси был получен патент [307]. Согласно этому патенту, хорошая материнская порода содержит 40—400 кг (3—30 баррелей) углеводородов на акр·фут (~ 1200 м^3); удовлетворительная — 13—40 кг (1—3 барреля), бедная — 0—13 кг (0—1 баррель).

Между тем Филиппи, работавший в компании Shell, получал жидкие углеводороды из материнских пород путем экстракции 2,3-диметилбутаном, а затем — диэтиловым эфиром. В 1957 г. он опубликовал анализы глин из разных районов, а также определил свойства материнских пород на основе содержания в них углеводородов. Эти данные, вместе с более поздней оценкой Бейкера [34], основанной на его изучении формации Чероки, приведены в табл. 7.1. Эти качественные определения являются эмпирическими, и их основное различие проявляется в нижнем и верхнем концах шкалы. Хант и Мейнерт, а также Бейкер считали содержание углеводородов в материнской породе 50—150 млн$^{-1}$ достаточным для образования промышленных зале-

Таблица 7.1

Характеристики материнских пород, установленные по содержанию извлекаемых углеводородов

Хант и Мейнерт [307]	Филиппи [464]	Бейкер [34]	Содержание углеводородов, млн$^{-1}$
	Отличные		>5000
	Очень хорошие	Лучше обычных	1500—5000
	Хорошие		500—1500
Хорошие	Удовлетворительные	Обычные, адекватные	150—500
Удовлетворительные	Бедные		50—150
Бедные	Очень бедные	Неадекватные	0—50

жей, тогда как Филиппи рассматривал этот уровень как граничный.

В этих ранних исследованиях материнские породы оценивались по количеству содержащихся в них углеводородов, тогда как в настоящее время установлено, что многие другие факторы, такие, как степень зрелости, имеют большее значение, чем содержание углеводородов. Более точные анализы тонкозернистых отложений позволяют в настоящее время ответить на следующие вопросы. Содержится ли в породе органическое вещество, способное генерировать нефть или газ? Насколько это вещество восприимчиво к термическим воздействиям? Как долго и при какой температуре органическое вещество прогревалось до образования углеводородов? Обладает ли порода способностью выделять углеводороды после того, как они образовались? Так как ответы на эти вопросы относятся к осадочным бассейнам всего мира, распознавание нефтематеринских пород становится все менее эмпирическим и более основанным на главных химических и физических параметрах.

КОЛИЧЕСТВО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И УГЛЕВОДОРОДОВ

В нефтегазоносных бассейнах количество органического вещества, превращенного в нефть в материнских пластах, составляет от нескольких процентов до ~15 %. Количество генерируемой нефти, которая в конце концов образует промышленные скопления [301], также находится в этих пределах. Малая эффективность материнских пластов при генерации и высвобождении нефти была установлена Траском [617], который подсчитал, что нефтяное месторождение Санта-Фе-Спрингс в Калифорнии обязано своим происхождением ~4 % органического вещества осадочных пород, давшим нефть этому месторождению.

Данные о выходе углеводородов из органического вещества представлены в табл. 7-2. Во всех осадочных породах около 3 % органического вещества извлекается в форме углеводородов C_{15+}; таково же количество соединений, содержащих N, S и O. Генерация углеводородов более эффективна в карбонатах, так как их органическое вещество почти полностью представлено аморфным материалом, образованным из планктона. Глинистые породы содержат большее количество древесного и углистого материала, образующего меньше углеводородов. Однако карбонатные породы содержат меньше органического вещества, чем глинистые. Среднее содержание органического углерода в глинистых породах составляет около 1 %, а в карбонатных породах — около 0,2 %.

Таблица 7.2

Распределение углеводородов C_{15+} и связанного с ними органического вещества в осадочных породах

Осадочные породы	Остаточное органическое вещество	Экстрагированное органическое вещество	
		Асфальтово-смолистые вещества с N, S и O	Углеводороды C_{15+}
Все осадочные породы	94	3	3
Древние карбонатные породы	74,5	13,8	11,7
Древние глинистые породы	95,7	2,9	1,4
Современные осадки:	95,5	4,2	0,3
Желоб Кариако (4 м)	94,6	5,2	0,2
Желоб Кариако (85 м)	98,1	1,7	0,2
Черное море	93,6	6,1	0,3
Дельта Ориноко	94,5	5,0	0,5
Средиземное море	94,8	4,9	0,3
Древние осадочные породы:			
Чероки, Канзас	96	3	1
Уилкокс, Луизиана	92	6,3	1,7
Фронтиер, Вайоминг	92	6	2
Уиннипег, Монтана	95,9	1,4	2,7
Дюверне, Альберта	89	7,3	3,7
Фосфория, Вайоминг	92	3,4	4,6
Вудфорд, Оклахома	89,2	5,8	5
Грин-Ривер, Юта	72,3	21,4	6,3
Траверс, Мичиган	79,4	13,3	7,3
Цехштейн, Дания	73,4	17,4	9,2
Мадисон, Монтана	68,6	18,9	12,6

Примечание. Цифры представляют весовые проценты общего содержания органического вещества в породе. Экстрагируемая фракция — это часть органического вещества, растворимая в смесях растворителей, например состоящей из 70 % бензола, 15 % метанола и 15 % ацетона при температуре кипения, и не остающаяся после удаления растворителя. Содержания пересчитаны на 100 %.

Доля углеводородов в органическом веществе современных осадков очень низка, так как в нем присутствуют лишь биогенные углеводороды. Общее количество углеводородов и асфальтовых компонентов увеличивается в процессе катагенеза, что видно по данным изучения древних отложений. Каждое из значений, приведенных в табл. 7-2, характеризует только один образец; информация о стадии зрелости для каждой породы отсутствует. Однако большинство образцов было отобрано в районе нефтяных скоплений, так что в общем плане они представляют нефтеобразующую стадию катагенеза. Если бы отбор образцов производился сверху вниз по непрерывному разрезу в нефтеносном районе, то до достижения порога интенсивной нефтегенерации эти образцы характеризовались бы низкими значениями выхода углеводородов C_{15+}. За порогом интенсивной нефтегенерации выход этих углеводородов может достигать 10 % от общего содержания органического вещества.

Цвет породы является грубым и не всегда надежным индикатором, характеризующим органическое вещество. На рис. 7-1 представлены данные о содержании органического углерода и экстрагируемых углеводородов в породах различных осадочных бассейнов. Практически все тонкозернистые породы попадают в более затененную часть диаграммы (более затененная часть диаграммы соответствует наиболее высокому содержанию органического углерода и углеводородов). Коллекторы отличаются от тонкозернистых пород значительно более высоким содержанием углеводородов по отношению к содержанию органического углерода в них. Угли характеризуются низким содержанием углеводородов по отношению к органическому углероду. Низкое содержание углеводородов отмечается также в незрелых и метаморфизованных породах.

Органическое вещество красноцветных отложений обычно разрушается в результате окисления. Эти отложения попадают в левый нижний угол рис. 7-1. Такие глинистые породы представляют обстановки, в которых накапливалось незначительное количество органического вещества в осадках. Например, некоторые образцы глин Айртон и Дюверне в Альберте идентичны по минеральному составу, но отличаются по содержанию органического углерода: зеленые породы Айртон содержат около 0,1 % $C_{орг}$, тогда как черные породы Дюверне — более 5 %. Большинство материнских пород идентично серым глинам, содержащим от 1 до 2 % $C_{орг}$ и несколько сот частей на миллион углеводородов. Черные известковистые глины очень богаты органическим веществом и углеводородами. Некоторые из них, например Нордегг в Альберте, частично пропитаны нефтью. Бурые и темно-коричневые известняки и доломиты по содержанию углеводородов часто соответствуют хорошим материнским

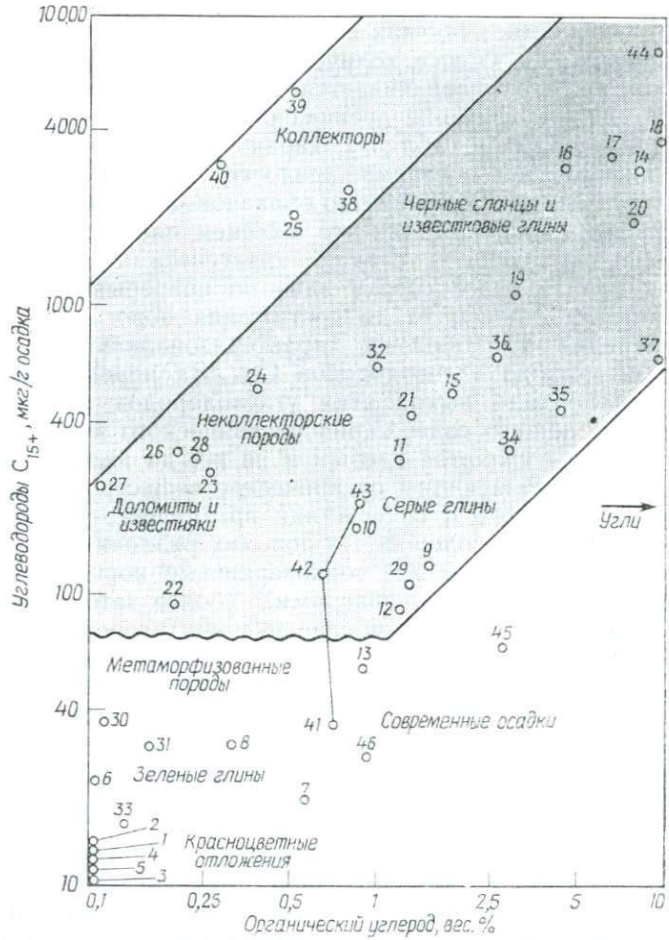


Рис. 7-1. Содержание органического углерода и экстрагируемых углеводородов C_{15+} в осадочных породах.

Нефтематеринские породы обычно попадают в затененную часть диаграммы (содержание углеводородов более 70 млн$^{-1}$). Отложения, являющиеся для мигрирующих углеводородов в большей степени коллекторами, чем материнскими породами, обычно содержат от 20 до 100 % органического углерода в составе извлекаемых углеводородов. Метаморфизованные породы, незрелые осадки и угли содержат очень мало экстрагируемых углеводородов по отношению к общему содержанию органического углерода. *Красноцветные отложения*: *1* — Чагуотер, Колорадо; *2* — триас, Саскачеван; *3* — кайнозой, Колумбия; *4* — Биг-Сноуи, Монтана. *Зеленые глины*: *5* — плиоцен, Венесуэла; *6* — Айртон, Альберта; *7* — кайнозой, Колумбия; *8* — Чероки, Канзас, Оклахома. *Серые глины*: *9* — Чероки, Канзас, Оклахома; *10* — Уилкокс, Луизиана; *11* — Фронтиер, Вайоминг; *12* — Моури, Вайоминг; *13* — Пирр, Колорадо. *Черные сланцы*: *14* — Чероки, Канзас, Оклахома; *15* — Монтерей, Калифорния; *16* — Вудфорд, Оклахома. *Известковистые глины*: *17* — Дювернэ, Альберта; *18* — Нордегг, Альберта; *19* — Найобрара, Вайоминг; *20* — Парадокс, Юта; *21* — Уиннипег, Монтана. *Известняки*: *22* — Чероки, Канзас, Оклахома; *23* — Чарльз, Монтана; *24* — Банфф, Северная Дакота; *25* — Мадисон, Монтана. *Доломиты*: *26* — цехштейн, Дания; *27* — Мадисон, Монтана; *28* — Фосфория, Вайоминг. *Породы кембрийского—докембрийского возраста*: *29* — Битл-Крик, Австралия; *30* — формация Арейонга, Австралия;

породам. Чистые белые перекристаллизованные карбонатные породы обычно характеризуются весьма незначительным содержанием автохтонных углеводородов или полным их отсутствием.

Применение цвета породы в качестве индикатора ее углеводородного потенциала должно подтверждаться некоторыми аналитическими данными. С наибольшей пользой определение цвета может быть применено в районе, где были проведены предварительные анализы изучаемой формации, т. е. когда имеется подтверждение полученным оценкам углеводородов. Образцы из разведочных скважин могут вводить в заблуждение. Черный цвет может быть следствием высокого содержания окиси марганца. Известно, что некоторые светло-коричневые карбонаты обладают относительно высоким содержанием автохтонных углеводородов.

Породы, представленные на рис. 7-1, будут содержать органическое вещество и после того, как они подвергнутся метаморфизму, так как в нефть преобразуется лишь его незначительное количество. При метаморфизме органическое вещество в основном преобразуется в графит. Низкое содержание углеводородов в образцах 30 и 31 типично для пород стадии метаморфизма. Метаморфизованные породы, зеленоватые глины и красноцветные отложения (нижний левый угол рис. 7-1), обладают слишком низким содержанием углерода и углеводородов, чтобы их можно было рассматривать в качестве материнских пород.

Неметаморфизованные кембрийские и докембрийские породы (образцы 29, 32 и 34—37) содержат углерод и углеводороды в количестве, сопоставимом с таковым во многих известных хороших материнских породах. Древние породы в районах с низким геотермическим градиентом и благоприятными условиями осадконакопления заслуживают изучения, так как с ними могут быть связаны скопления нафтидов. Особенно интересны породы куонамской свиты на южном склоне Анабарского щита в СССР [57]. Они представлены (образцы 34—37) известковистыми и доломитовыми глинами, местами кремнистыми. Вполне вероятно, что они сопоставимы с известковистыми глинами, которые на рис. 7-1 располагаются выше их, однако с течением геологического времени они потеряли значительную часть своих углеводородов. По сравнению с большинством образцов, пред-

---

31 — аргиллит Анимики, Миннесота; *32* — глины Ноунсач, Мичиган; *33* — сланец Томсон, Миннесота; *34—37* — куонамская свита, СССР. *Коллекторы*: *38* — песчаник Чероки, Канзас, Оклахома; *39* — песчаник Кардиум, Альберта; *40* — известняк Коголло, Венесуэла. *Неогеновые отложения Японии*: *41* — бесперспективные формации Канто и Миядзаки; *42* — частично нефтеносная формация Хоккайдо; *43* — нефтеносная формация Ниигата. *Горючие сланцы*: *44* — Ирати. *Современные осадки*: *45* — озеро Маракайбо, Венесуэла; *46* — Средиземное море.

Использованы данные Бейкера [33], Биккениной и Шапиро [57], Ханта [290], Филиппи [464], Пауэлла и др. [477] и Ягиситы [668].

ставленных на рис. 7-1, они еще богаты углеводородами — гораздо богаче метаморфизованных пород (левый нижний угол рисунка). Детальные анализы показали, что они содержат все низкокипящие углеводороды (относящиеся к фракции бензинов) в количествах, позволяющих считать эти породы обладающими хорошими материнскими свойствами. В СССР перспективы на нефть и газ, связанные с отложениями кембрийского и более древнего возраста, значительно выше, чем в США.

Точки 41, 42 и 43, соединенные линией на рис. 7-1, представляют интересное исследование [668] содержания органического углерода и углеводородов в нескольких сотнях образцов неколлекторских пород, связанных с продуктивными и пустыми коллекторами. Точка 41 характеризует средние значения этих величин по 126 образцам из непродуктивных формаций Саут-Канто и Миядзаки, точка 42 — средние значения по 153 образцам из частично продуктивной формации Хоккайдо и точка 43 представляет средние значения по 415 образцам наиболее продуктивной формации Ниигата. Содержание органического углерода в этих формациях почти одинаково, однако тонкозернистые породы наиболее продуктивной формации содержат более чем в пять раз больше углеводородов по сравнению с породами непродуктивных формаций. Вполне вероятно, что органическое вещество в точке 43 содержит больше аморфного материала, который легко выделяет углеводороды, тогда как в точке 41 оно содержит больше либо углистого, либо окисленного материала. В горючем сланце Ирати (точка 44) преобладает аморфный материал.

Сколько органического углерода содержится в хорошей материнской породе? Ронов [499] проанализировал несколько сотен образцов верхнедевонских глин Русской платформы от Киева на западе до Уфы на востоке. Результаты его работы представлены на рис. 7-2. Несмотря на то что на всей рассматриваемой площади Русской платформы имеются благоприятные структуры и слои песков с хорошей пористостью и проницаемостью, все нефтяные месторождения концентрируются в районе Куйбышева и Уфы, где содержание органического углерода составляет от 0,5 до 5 вес.%. Южнее, в районах Саратова и Киева, содержание органического углерода около 0,5 %; там найден газ. В девонских отложениях северной части Русской платформы, от нефтяных месторождений на востоке до западной границы СССР, нефть и газ отсутствуют: содержания органического углерода здесь в основном меньше 0,25 %. Роновым было установлено, что среднее содержание органического углерода в тонкозернистых глинах нефтеносных районов составляет 1,37 %, а в тонкозернистых карбонатных породах — 0,5 %.

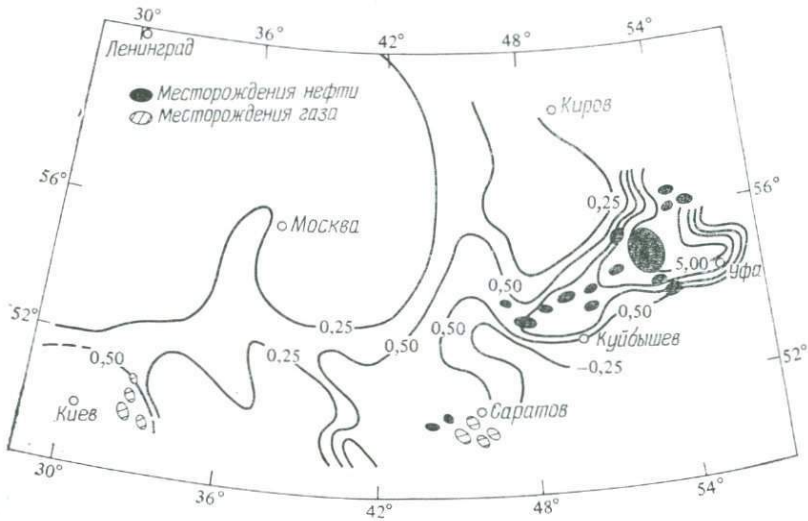


Рис. 7-2. Содержание органического углерода в верхнедевонских отложениях Русской платформы (по Ронову [449]).
Изолинии проведены по обобщенным данным 1000 анализов тонкозернистых пород.

В не нефтеносных районах эти значения соответственно равны 0,4 и 0,16 %.

Ронов [499] построил литолого-геохимические карты, на которых распределение органического углерода связывается с обстановками осадконакопления и степенью его окисленности. Он обнаружил, что северо-западные и западные районы Русской платформы характеризовались континентальными и лагунными обстановками; здесь отложения были более окислены, чем в районах распространения морских отложений на востоке. Ронов определил отношение трехвалентного железа к двувалентному в отложениях, являющееся мерой их окисленности или восстановленности. Он установил, что отношения Fe_2O_3/FeO на западе равны 10 там, где содержания органического углерода составляют менее 0,25 %. К востоку отмечается постепенное уменьшение этого отношения от 10 до 5 в центральной части платформы и затем от 5 до 1 на востоке и юго-востоке. В Волго-Уральской нефтегазоносной провинции на востоке отношение Fe_2O_3/FeO падает ниже 1, указывая на наиболее восстановительную обстановку на Русской платформе. В пределах нефтегазоносных провинций на востоке Русской платформы наивысшие содержания органического углерода отмечались в глинах прибрежно-морских осадочных фаций. На основе статистической оценки всех этих данных Ронов [499] пришел к следую-

щему выводу: «Эти цифры говорят о существовании какого-нибудь минимального уровня среднего содержания органического вещества в крупных осадочных комплексах, ниже которого рассеянная форма нахождения органического углерода не может привести, в результате качественных превращений битумов к образованию промышленных скоплений нефти. Этот уровень для глин, как главных носителей рассеянной органики, заключен в пределах между средними значениями, полученными для нефтеносных и не нефтеносных областей, т. е. между 1,4 и 0,4 % $C_{орг.}$ По-видимому, он тяготеет ближе к первой цифре».

Отношение трехвалентного железа к двухвалентному является одним из наиболее чувствительных индикаторов окислительно-восстановительных условий, которые существовали в осадках при их отложении и в течение раннего диагенеза. Железо столь повсеместно распространено в осадках, что наряду с органическим веществом его трех- или двухвалентное состояние определяет главным образом цвет породы. Мак-Карти [396] опубликовал таблицу, показывающую взаимосвязь между цветом и отношением двухвалентного железа к трехвалентному в осадочных породах. Это отношение (обратное отношению, использованному Роновым) составляет $\sim 0{,}2$ для глин красного цвета, до 0,5 — для глин желтого и желто-бурого цвета, до 5 — для глин зеленого и голубого цвета и до 12 — для глин черного цвета. Уже 2 %-ное содержание трехвалентного железа маскирует все другие цвета при отсутствии органического вещества. Голубые глины в высушенном виде обычно выглядят серыми. Пестрая окраска осадочных пород объясняется небольшими изменениями отношения двухвалентного железа к трехвалентному, приводящими к появлению нескольких цветов. Образцы осадков со дна Красного моря характеризуются разнообразием красных, желтых, оранжевых и коричневых прослоев в интервале нескольких сантиметров по глубине. Пестрые глины образуются также, когда красные осадки попадают в восстановительные условия. Некоторые черные или темно-коричневые глины или известняки обязаны своим цветом сульфидам железа, сульфидам или окислам других тяжелых металлов, а не органическому веществу.

Шрайер и Зарелла [527] провели детальное исследование содержания органического углерода в глинах формации Моури в Вайоминге на площади 90 650 км². Глины Моури считаются материнскими породами большей части нижнемеловой нефти Вайоминга. Данные Шрайера и Зареллы, представленные на рис. 7-3, указывают на общее увеличение концентрации органического углерода в юго-восточном направлении, т. е. в сторону распространения более глубоководных фаций. Оно составляет около 1 % на северо-западе и достигает 3 % на юго-восточном

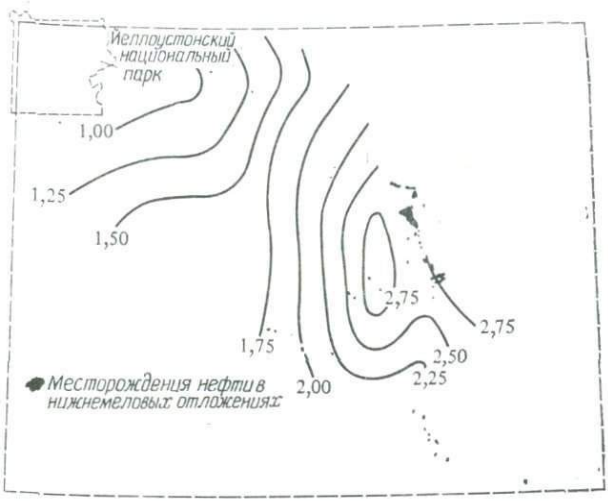


Рис. 7-3. Связь содержания органического углерода в глинах Моури с добычей нефти из нижнемеловых отложений Вайоминга (по Шрайеру и Зарелле [527]).

окончании района основной нефтедобычи. Более поздние исследования [528] показали, что общий выход битумоидов также увеличивается с 400 млн$^{-1}$ на северо-западе до 2100 млн$^{-1}$ на юго-востоке. Дейвис [136] отметил, что наивысшее содержание органического углерода в формации Моури приурочено к фациям тонкозернистых кремнистых глин.

Эти и аналогичные исследования убедили многих геохимиков в том, что содержание органического углерода 0,4—1 % является минимальным для генерации тонкозернистыми глинами такого количества нефти, которое было бы достаточным для образования промышленных скоплений. Хант [293] указывал, что тонкозернистые карбонатные породы генерируют больше углеводородов из того же количества органического вещества, так что даже 0,3 % органического углерода может быть достаточным для некоторых карбонатных материнских пород.

Некоторые геохимики утверждают, что минимальное содержание органического углерода в материнских породах должно составлять 1—1,5 %, так как большинство пород содержит значительное количество переотложенного органического углерода, уже карбонизированного и не способного продуцировать нафтиды. Все это говорит о том, что необходимое количество органического углерода зависит от качества органического вещества. Если органический углерод в значительной мере связан с карбонизированным материалом, то его не следует при-

плюсовывать к органическому углероду, образовавшемуся in situ (автохтонному). Глинистые породы наряду с древесным и углистым материалом, дающим очень незначительное количество нафтидов, почти всегда содержат некоторое количество переотложенного органического углерода терригенного происхождения. В то же время карбонатные породы часто содержат только аморфный органический материал, образовавшийся из водорослей, который представляет собой кероген, дающий наивысший выход нафтидов. Это объясняет, почему из пород с одинаковым количеством органического углерода карбонаты часто дают более высокий выход нефти, чем глинистые породы. Хорошим примером этого является формация Чероки, изученная Бейкером [33]. Среднее содержание углеводородов в известняках и серых глинах составляет 100 млн$^{-1}$, несмотря на то что в известняках в среднем содержалось 0,19 % органического углерода, а в глинах — 1,5 % (см. точки 9 и 22 на рис. 7-1).

Количество нефти в неколлекторских породах значительно превышает количество нефти, содержащейся в коллекторах осадочных бассейнов мира. В табл. 7-3 приведены расчетные данные об объеме нефти, содержащейся в коллекторских и неколлекторских породах меловых формаций мощностью 1,6 км на площади 62 550 км^2 бассейна Паудер-Ривер, Вайоминг. Количество нефти, содержащейся в глинах, относится к количеству нефти в песках, как 22 : 1. В пределах различных формаций это отношение значительно варьирует в зависимости от

Таблица 7-3

Объем углеводородов в формациях мелового возраста, бассейн Паудер-Ривер, Вайоминг (100 000 км^3), по Ханту [290]

Формация	Глины, 10^6 баррелей	Пески, 10^6 баррелей
Стили—Пирр	70 000	500
Найобрара	85 000	3
Фронтиер—Карлайл	25 000	2500
Моури—Мадди—Ньюкасл	6 000	3000
Термополис—Скалл-Крик—Иниан-Кара—Фолл-Ривер	4 000	2500
	190 000	~8500
	190/8,5 = 22/1	

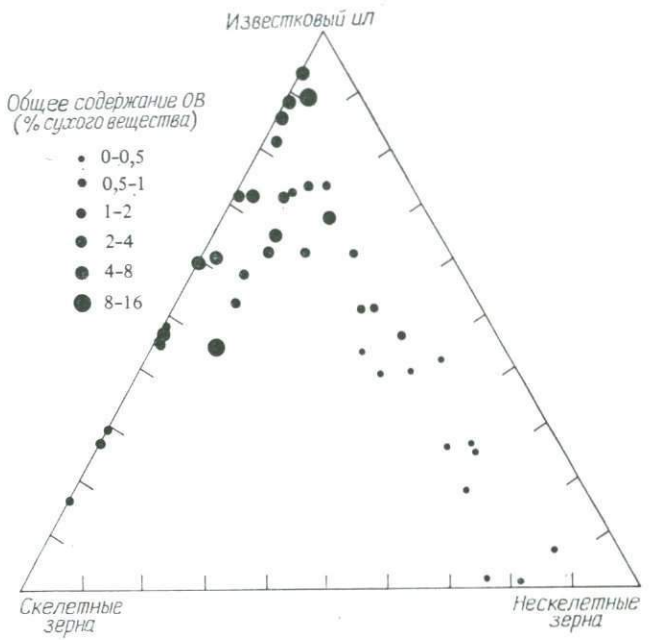


Рис. 7-4. Изменение содержания органического вещества в осадках в зависимости от размера карбонатных частиц (по Геману [221]).

степени эмиграции углеводородов из глин. Формация Найобрара имеет среднюю мощность 135 м, но не содержит песчаных коллекторов. Небольшой объем добычи связан с трещиноватыми глинами. Фронтиер—Карлайл и более древние формации содержат прослои песчаников, что приводит к более эффективному выносу углеводородов.

Аналогичные подсчеты по другим осадочным бассейнам дали отношения от $\sim 5:1$ до $100:1$. Конибир [125] подсчитал, что для юрских отложений бассейна Сурат в Австралии это отношение составляет $20:1$.

Количество органического вещества в осадках тесно связано с размером частиц породы. Образец глин формации Вайкинг из Альберты, Канада, был размельчен, диспергирован в воде, разделен с помощью центрифугирования на фракции и исследован на содержание органического вещества [292]. Содержание органического вещества в алевритовой фракции составило 1,79 %, в глинистой фракции 2—4 мкм — 2,08 % и в глинистой фракции <2 мкм — 6,50 %. Аналогичное исследование карбонатных пород, проведенное Геманом [221], показало, что наивысшая концентрация органического вещества связана с тонкозернистыми частицами (рис. 7-4). Самые крупные

кружки, характеризующие наибольшее содержание органического вещества, концентрируются вблизи вершины известкового ила. Увеличение содержания органического вещества с уменьшением размера частиц происходило во время осадконакопления, что уже отмечалось в гл. 4.

Содержание органического вещества и растворимых (извлекаемых) битумоидов в карбонатных породах растет с увеличением количества нерастворимого в HCl минерального остатка [624]. Такие битумоиды (табл. 7-4) включают углеводороды

Таблица 7-4

Зависимость между содержанием (в вес. %) органического вещества и нерастворимого в HCl остатка в карбонатных породах (по Успенскому и Чернышевой [624])

Нерастворимый остаток	Органическое вещество	Битумоид	Нерастворимый остаток	Органическое вещество	Битумоид
4,3	0,06	0,015	57,9	0,70	0,046
10,2	0,15	0,021	66,1	0,93	0,051
15,5	0,28	0,034	72,8	2,36	0,052
24,5	0,49	0,034			

плюс асфальтово-смолистые (N, S, O)-соединения. Так как нерастворимый в HCl остаток карбонатных пород часто представлен глинистым веществом, то отсюда следует, что содержание органического вещества и битумоидов имеет тенденцию к увеличению с повышением содержания глинистых минералов в карбонатах. По данным Ханта [293], 75 % органического вещества, находящегося в карбонатных илах Флоридского залива, содержащих 15 % глинистого материала, связано с глинистой составляющей осадка и только 25 % — с карбонатной.

ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Термин *кероген* первоначально относился к органическому веществу горючих сланцев, выделяющему сланцевую смолу (oil) при нагревании. Позднее под этим термином стали понимать все рассеянное органическое вещество осадочных пород, нерастворимое в неокисляющих кислотах, щелочах и органических растворителях. Кероген, являющийся предшественником большей части нефти и газа, по своему происхождению может быть морским, терригенным и переотложенным. Терригенный кероген содержит компоненты, сходные с компонентами углей.

Кероген и уголь. Классификация органического вещества осадочных пород проводилась палинологами (с помощью микроскопического изучения в проходящем свете органических остатков, освобожденных от минеральной части), углепетрографами (с помощью микроскопического изучения полированных срезов пород в отраженном свете) и геохимиками-нефтяниками (по изменению элементного состава керогена в ходе его созревания). В этом разделе будут рассмотрены взаимосвязи этих трех классификационных систем, встречающихся в литературе, посвященной нефти.

Практически все органическое вещество можно разделить на два основных типа — *сапропелевое* и *гумусовое* [475] (рис. 7-5). Термин *сапропелевый* относится к продуктам распада и полимеризации жирового, липидного, органического материала, такого, как споры и планктонные водоросли, отложенным в субаквальных илах (морских или озерных) обычно в условиях ограниченного поступления кислорода. Сапропелевое органическое вещество, т. е. жиры, масла, смолы и воски, характеризуется отношением водород/углерод (H/C) в пределах от 1,3 до 1,7. Сапропелевые отложения, богатые органическим веществом, при созревании образуют богхеды и горючие сланцы. Современная пресноводная планктонная зеленая водоросль *Botryococcus braunii*, вырабатывающая жир, является источником австралийского куронгита, представляющего торфяную стадию богхедов. Эквивалент *Botryococcus braunii* каменноугольного возраста *Pila* сконцентрирован в шотландских горючих сланцах (торбанитах). Пермский горючий сланец тасманит в Тасмании образован одноклеточной зеленой водорослью. Некоторые богхеды юрского возраста в Сибири содержат лишь аморфный лейптинит [577].

Термин *гумусовый* относится к торфообразующим продуктам, главным образом представляющим собой наземный растительный материал, отлагавшийся в болотах в окислительных условиях. Для торфа характерно отношение $H/C \simeq 0{,}9$, слишком низкое, чтобы он мог являться важным источником углеводородов. Гумусовое органическое вещество образуется из материала клеток и стенок растений, представленного в основном лигнином и целлюлозой, а также ароматическими таннинами, которые обладают высокой сопротивляемостью гниению. Категория гумусовых веществ включает также карбонизированное (фюзинитизированное) органическое вещество, например древесный уголь и другие окисленные растительные остатки. Гумификация ускоряется в присутствии кислорода и под действием тепла (тропический климат).

Когда корни, кора и древесина деревьев попадают в лесные и тростниковые болота и заболоченные озера, то они в резуль-

	Сапропелевое			Гумусовое	
КЕРОГЕН (в проходящем свете)	Водорослевый	Аморфный	Травянистый	Древесный	Углистый (инертинит)
МАЦЕРАЛЫ УГЛЕЙ (в отраженном свете)	Альгинит	Лейптинит (экзинит) Аморфный	Споринит Кутинит Резинит	Витринит Телинит Коллинит	Инертинит Фюзинит Микринит Склеротинит
КЕРОГЕН (в соответствии с эволюцией)	Типы I, II		Тип II	Тип III	Тип III
H/C O/C	1,7—0,3 0,1—0,02		1,4—0,3 0,2—0,02	1,0—0,3 0,4—0,02	0,45—0,3 0,3—0,02
ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО	Морское и озерное		Терригенное	Терригенное	Терригенное и переотложенное
ГОРЮЧИЕ ИСКОПАЕМЫЕ	Главным образом нефть Горючие сланцы, богхед и кеннельский уголь		Нефть и газ	В основном газ Гумусовые угли	Нефти нет, следы газа

Рис. 7-5. Классификация органического вещества осадочных пород.

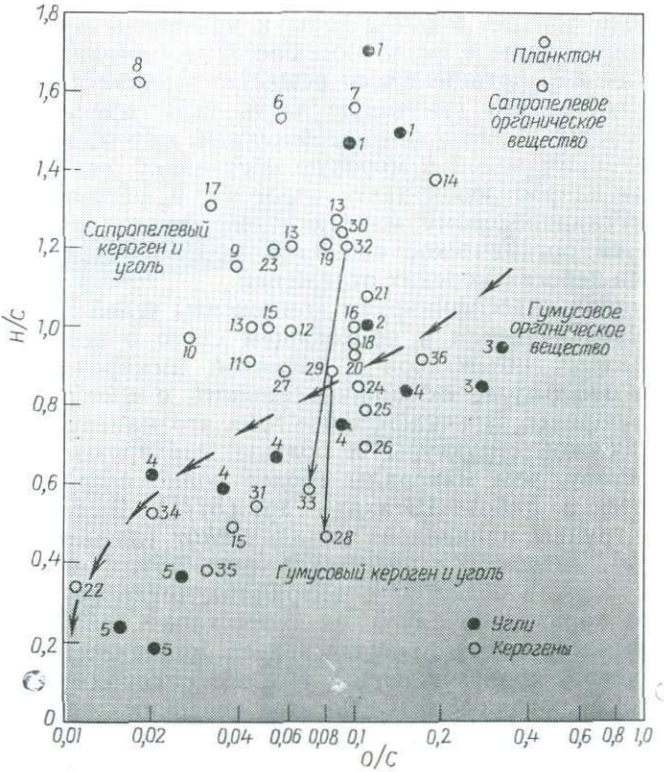


Рис. 7-6. Атомные отношения H/C и O/C в керогене и углях.

Угли: *1* — богхед; *2* — кеннель; *3* — бурый; *4* — каменный; *5* — антрацит. *Кероген* (для каждого образца указывается формация и место взятия): *6* — Грин-Ривер, пласт Мэхогени, Юта; *7* — горючий сланец Грин-Ривер, Колорадо; *8* — Грин-Ривер на 260 м ниже пласта Мэхогени, Юта; *9* — Дюверне, Альберта, Канада; *10* — Ла-Луна, Колумбия; *11* — Вудфорд, Оклахома; *12* — Мадисон, Монтана; *13* — тоар, Парижский бассейн; *14* — Мессель, ФРГ; *15* — триас, Шпицберген; *16* — силур, Сахара; *17* — Эпон, Венесуэла; *18* — Фронтиер, Вайоминг; *19* — Монтерей, Калифорния; *20* — известняк Сент-Дженевив, Кентукки; *21* — Сент-Дженевив, стилолит; *22* — известняк Коллиер, Арканзас; *23* — мел, Миссисипи, море; *24* — мел, Миссисипи, залив; *25* — мел, Миссисипи, марш; *26* — мел, Миссисипи, выполнение рукава; *27* — Вайкинг, Альберта; *28* — Пирр, Колорадо, 30 см от дайки; *29* — Пирр, Колорадо, 60 см от дайки; *30* — Бэккен, Монтана; *31* — Атока, Оклахома; *32* — девон, Альберта, 1440 м; *33* — девон, Альберта, 2027 м; *34* — докембрийский доломит, ЮАР; *35* — филлит, Техас; *36* — майкопские рыбные слои, Кавказ.
Использованы данные Комбаса [119], Мак-Айвера [399], Форсмана и Ханта [206] и Дроздовой и Коченова [170].

тате бактериального и химического воздействия преобразуются в торф. При погружении с течением времени и под воздействием температуры в ходе углефикации торф превращается в бурый уголь, затем в каменный и, наконец, в антрацит. Это основные гумусовые угли. При углефикации отношения H/C и O/C в гумусовом материале изменяются (рис. 7-6). Черные кружки в затененной части этого рисунка представляют гумусовые угли.

Если же остатки корней, коры и древесины будут снесены в море и отложены в осадочном бассейне (обычно они составляют 1 или 2 % органического вещества в глинистом иле), они будут представлять гумусовую часть керогена. Аналогичным образом споры, пыльца или водорослевый материал, перенесенные ветром или водой в морскую обстановку, становятся компонентами сапропелевой части керогена. К рассеянному гумусовому и сапропелевому материалу наземного происхождения добавляется органическое вещество морских организмов; так образуется кероген морских отложений.

Угольщики классифицируют компоненты углей путем микроскопического изучения в проходящем свете с использованием 25—50-кратных объективов с масляной иммерсией. Угли состоят из мацералов; их можно сравнить с минералами, слагающими породы, за исключением того, что мацералы не имеют кристаллической структуры и больше варьируют по химическому составу, чем минералы (более полно петрология углей обсуждается в работе Штаха и др. [577]). Выделяются три основные группы мацералов: это *лейптинит* (называемый также *экзинитом*), *витринит* и *инертинит* (рис. 7-5). Гумусовые угли обычно содержат более 60 % витринита, тогда как для богхедов часто характерно такое же содержание лейптинита, значительная часть которого представлена мацералом альгинитом (водорослевого происхождения). Эти же мацералы выделяют и в рассеянном органическом веществе осадочных пород; некоторые геохимики-нефтяники используют эти термины для описания керогена [337].

Палинологи, работающие в нефтяной промышленности, разработали номенклатуру для керогена, остающегося после растворения большей части минерального вещества пород в соляной и плавиковой (HF) кислотах. Они выделяют *водорослевый, аморфный, травянистый, древесный* и *углистый* (инертинит) кероген. Аморфный материал в основном представлен сапропелевым органическим веществом планктона и других низших форм жизни. Органическое вещество горючих сланцев Грин-Ривер в Колорадо и Вайоминге, а также сланцы Нордегг и Бэккен в Западно-Канадском бассейне содержат в основном аморфный кероген. Аморфный кероген может иметь морское или озерное происхождение; он является преобладающим керогеном карбонатных пород. Кероген с сохранившейся водорослевой структурой морского и неморского происхождения классифицируется как водорослевый. Травянистый кероген состоит из пыльцы, спор, кутикулы, эпидермиса листьев, клеточных структур растений и другого распознаваемого разрозненного клеточного материала. Травянистый материал имеет в основном наземное происхождение. Древесный кероген представлен во-

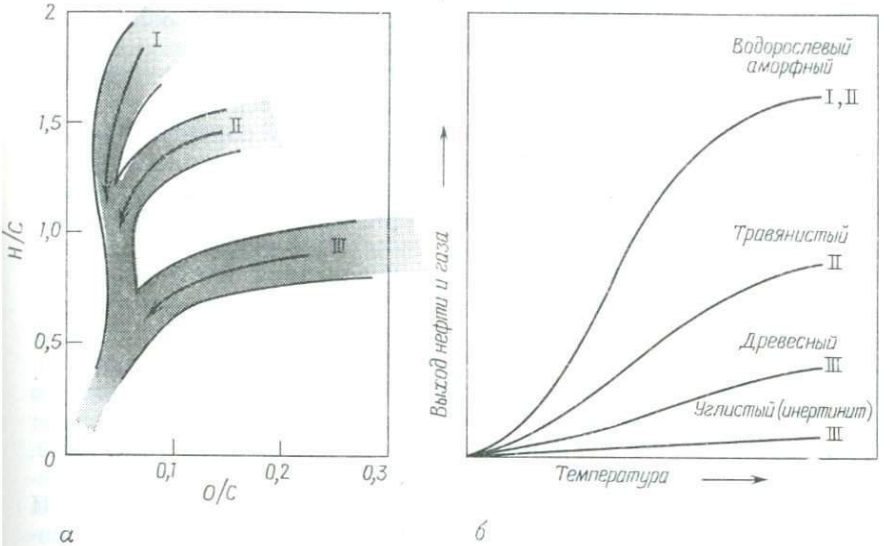


Рис. 7-7. Влияние повышения температуры на кероген различного типа.
а — изменение отношений водород/углерод (H/C) и кислород/углерод (O/C); *б* — относительный выход нефти и газа.

локнистым веществом с различимой прямоугольной клеточно-древесной структурой. Углистый (инертинит) кероген — это переотложенный материал, а также растительный материал, который претерпел естественную карбонизацию — обугливание, окисление, сильное уплотнение или воздействие грибков. К этой категории относится и древесный уголь, образованный в результате лесных пожаров.

При визуальном анализе керогена, содержащегося в буровом шламе, часто используются символы Am, H, W и C для обозначения соответственно аморфного (amorphous), травянистого (herbaceous), древесного (woody) и углистого (coaly) керогена [98] [1].

Третья классификационная система керогена принадлежит Тиссо и др. [612]. В соответствии с ней кероген подразделяется на три типа (I, II и III) в зависимости от его элементного состава и эволюционного пути, определяемого по диаграмме Ван Кревелена, связывающей отношения H/C и O/C. На рис. 7-7, *а* на такой диаграмме показаны три типа керогена, а на рис. 7-5 — примерные диапазоны значений отношений H/C и O/C для этих трех типов керогена. Основные химические различия заклю-

[1] В СССР такая классификация компонентов и/или типов керогена не используется.— *Прим. ред.*

чаются в том, что кероген типа I представлен в основном нормальными и разветвленными парафинами с небольшим содержанием нафтенов и ароматических соединений. В керогене типа II преобладают нафтены и ароматические соединения, а кероген типа III характеризуется высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов и кислородсодержащих функциональных групп и некоторых твердых парафинов. Кероген типа I характерен для горючих сланцев и богхедов, типа II — для нижнетоарских глин Парижского бассейна, а типа III — для глинистых отложений нижней части формации Менвилл Западно-Канадского бассейна и верхнемеловых глин бассейна Дуала.

Примерное соотношение между этими различными классификационными системами показано на рис. 7-5. Эти три системы не полностью аналогичны. Некоторые геохимики используют термин *аморфный* для бесструктурного сапропелевого керогена, тогда как к *лейптиниту* относят только структурный водорослевый и травянистый кероген. Фактически керогены типов I, II и III представляют собой смеси: кероген типа I в общем является водорослево-аморфным, кероген типа II — аморфно-травянисто-древесным и кероген типа III — древесно-инертинитовым. Все классификационные системы сходны в том отношении, что в них проводится различие между гумусовыми и сапропелевыми компонентами керогена и угля. Это важно, так как большая часть нефти и газа образуется из сапропелевого органического вещества, тогда как гумусовое вещество дает главным образом газ. Обычно угли не являются источниками нефти, что объясняется повсеместным преобладанием углей гумусового типа. Когда обнаруживается нефть, выходящая из пластов гумусовых углей, то обычно она бывает обязана своим происхождением лейптинитовой фракции угля, т. е. воскам и смолам.

Сапропелевое и гумусовое органическое вещество может быть либо морским, либо терригенным, но считается, что основное количество аморфного (бесструктурного) сапропелевого материала карбонатных пород и богатых морских горючих сланцев имеет морское или озерное происхождение. Кроме того, хотя имеется и морской гумус, он не отличается от витринита, инертинита или древесного вещества в схеме классификации на рис. 7-5. Большая часть гумусовой фракции керогена имеет терригенное происхождение.

Так как источником водорода, необходимого для образования нефти и газа, является кероген, то отношение H/C в нем постепенно уменьшается до минимального значения 0,45. Это соответствует примерно девяти конденсированным ароматическим кольцам, расположенным в одной плоскости (см. рис. 7-28). После этого генерация нефти прекращается, образуется лишь

небольшое количество газа. При этом отношение H/C керогена падает примерно до 0,3. Водорослево-аморфный кероген (тип I) может генерировать наибольшее количество нефти и газа, так как отношение H/C в нем может уменьшиться на 1,25 (от 1,7 до 0,45 на рис. 7-5). Древесный (витринит) кероген (тип III) генерирует наименьшее количество нефти и газа, так как отношение H/C здесь уменьшается только на 0,55. Кероген, окисленный при переотложении, и инертинит не способны образовывать нефть; они могут дать лишь очень небольшое количество газа.

Относительный выход углеводородов из основных типов керогена представлен в виде схемы на рис. 7-7, *б*. Все эти типы при нагревании дают как нефть, так и газ, причем соотношение последних меняется от водорослево-аморфно-лейптинитового керогена типа I, который генерирует в основном нефть, до древесно-витринито-инертинитового керогена типа III, генерирующего в основном газ. Наибольший выход углеводородов дает водорослево-аморфный материал, а наименьший — древесно-инертинитовый. К сожалению, последнего в осадочных бассейнах мира значительно больше, чем первого.

Горючие сланцы обычно отличаются от богхедов бóльшим содержанием аморфного лейптинита; кроме того, доля минерального вещества в них весьма значительна. Уголь — готовое к использованию горючее ископаемое, содержит более 50 вес.% и более 70 об.% органического вещества [523], тогда как для горючих сланцев эти величины значительно меньше. По содержанию углерода и водорода кероген таких сланцев, как Грин-Ривер в Юте и Колорадо (образцы 6,7 и 8 на рис. 7-6), аналогичен богхедам (№ 1 на рис. 7-6). Для углей характерно более высокое содержание кислорода.

Чисто сапропелевого или гумусового керогена в осадочных породах очень мало; содержание органического вещества континентального и морского происхождения в керогенах в значительной степени варьирует, и переход от одного типа к другому весьма постепенный (рис. 7-6). При детальном исследовании палеозойских отложений района Среднего Поволжья Родионова и Четверикова [497] выделили гумусовый, сапропелевый и несколько промежуточных видов керогена. Они установили, что гумусовый кероген связан с прибрежно-морскими глинисто-алевролитово-песчанистыми фациями, богатыми кислородом. Сапропелевый кероген сформировался в осадках глинистых и карбонатно-глинистых фаций в относительно глубоководных условиях со спокойным гидродинамическим режимом при недостатке или отсутствии свободного кислорода в осадках. Сапропелевый кероген преобладает в мергелях и известняках.

Как сапропелевое, так и гумусовое органическое вещество изменяются в процессе диагенеза и термического созревания, что можно сравнить с углефикацией. На диаграмме H/C — O/C (рис. 7-6) показано, что оба типа керогена теряют кислород и водород, перемещаясь в ходе созревания в направлении, указанном стрелками. Следовательно, имеются два фактора, которые определяют состав керогена: исходный материал (с учетом изменений, происходящих в нем на стадии седиментации и диагенеза в результате деятельности микроорганизмов) [1] и термическое превращение.

Примеры влияния исходного вещества и термического воздействия показаны на рис. 7-6. Влияние исходного вещества можно установить, сравнив образцы 24, 25 и 26, представляющие отложения залива мелового моря, марша и русла, с образцом 23, характеризующим прибрежный участок мелового моря [399]. Образцы 24, 25, 26 содержат гумусовое вещество, а 23 — сапропелевое. В этих трех образцах отношение H/C значительно ниже, а O/C несколько выше, чем в образце 23. Термическое воздействие можно проследить на примерах образцов с различных глубин Западно-Канадского бассейна. Образец 32 — это глинистая порода девонского возраста с глубины 1440 м, а образец 33 — порода той же формации, но с глубины 2027 м, потерявшая в результате созревания часть своего водорода. На примере образцов 29 и 28 показано падение отношения H/C вследствие высокотемпературного прогрева (под влиянием магматической дайки) глин Пирр в Колорадо. Кероген этих отложений, в основном континентального происхождения, характеризуется низким содержанием водорода, и термическое воздействие привело к превращению его в фюзинитовый (подобный древесному углю) материал.

Кероген, способный генерировать нефть, характеризуется более высоким отношением H/C (Дюверне, образец 9) по сравнению с керогеном, способным генерировать только газ (Атока, образец 31). Образцы 22, 34 и 35, представляющие более древние сильно уплотненные породы, могли содержать как гумусовый, так и сапропелевый кероген, значительная часть водорода которого была потеряна в виде газа или нефти.

В кернах известняков часто можно видеть стилолитовые швы, содержащие черное органическое вещество. Образцы 20

---

[1] Лиймбах [382] обнаружил, что чем сильнее планктон переработан бактериями во время седиментации (и диагенеза.— *Ред.*), тем больше органического вещества превращается в нефть при нагревании и тем ниже температура, необходимая для его преобразования. Вероятно, переработка бактериями водорослевого и травянистого материала приводит к образованию аморфной биомассы с высоким содержанием бактериальных тел, более пригодной для образования нефти.

и 21 представляют кероген непосредственно из известняка и из швов соответственно. Последний характеризуется несколько более высоким отношением H/C, но в остальном они сходны.

Состав керогена. Кероген, освобожденный от минеральной части пород путем растворения последней в HCl и HF, представляет собой тонкозернистый от коричневого до густо-черного порошок, напоминающий угольную пыль. Изучение разложения керогена, проводимое в последние годы, позволило выявить в его составе практически все органические структуры, установленные в живых организмах. Были обнаружены терпеноидные и стероидные структуры, а также порфирины, аминокислоты, сахара, карбоновые кислоты, кетоны, спирты, олефины и эфирные мостики. Наиболее детально исследован кероген горючих сланцев Грин-Ривер в Колорадо [17, 18, 215, 216]. В этом керогене преобладают циклические соединения: 45—60 % составляют гетероциклические соединения, 20—25 % — нафтеновые углеводороды, 10—15 % — ароматические соединения и 5—10 % — нормальные парафины и изопарафины. Среди нормальных парафинов встречаются гомологи до C_{38}. Циклопарафины содержат до 6 конденсированных колец с преобладанием би- и трициклических структур. Присутствуют многие стераны и терпаны. Кроме того, были установлены моноароматические пентациклические кольца, тетралин и дигидронафталиновые ядра. Около половины моноароматических соединений связано с насыщенными циклопентановыми или циклогексановыми кольцами.

Керогены и угли, представленные на рис. 7-5, имеют разный элементный состав. Химики-угольщики считают лейптинит богатым водородом, витринит — кислородом и инертинит — углеродом. Подобным же образом аморфный кероген обладает высоким содержанием водорода, а древесный — кислорода. Данные о составе визуально определяемых типов керогена, представленных на рис. 7-5, приведены для сравнения в табл. 7-5 в пересчете на вещество, не содержащее азота и серы. Отношение водород/углерод в керогене уменьшается в следующем порядке: аморфный кероген > травянистый кероген > древесный кероген > инертинит. В этом же порядке уменьшается и нефтематеринский потенциал.

Эти типы керогена обладают тонкими химическими различиями, также проливающими свет на их генезис. Нормальные алканы морского происхождения характеризуются преобладанием цепей с нечетным числом атомов углерода в диапазоне C_{15}—C_{21} и незначительным преобладанием четных или отсутствием такого преобладания в интервале C_{27}—C_{35}. В нормальных алканах континентального происхождения, наоборот, преобладают цепи с нечетным числом атомов углерода в интервале

Таблица 7.5

Характеристика типов керогена

Параметры	Кероген морского или озерного происхождения	Кероген наземного происхождения		
	Аморфный	Травянистый	Древесный	Инертинит
Состав (в %)				
Углерод	83	82	83	89
Водород	11	8	5	3,5
Кислород	6	10	12	7,5
H/C	1,6	1,2	0,72	0,45
Хемофоссилии				
н-Алканы (коэффициент нечетности)				
C_{15}—C_{21}	>1		1	
C_{27}—C_{35}	$\leqslant 1$		>1	
Пристан/фитан	Низкое (<1)		Высокое (>3)	
Пристан/*н*-C_{17}	»		»	
Терпеноиды	Мало		Много	
Жирные кислоты				
C_{12}—C_{18}	Много		Мало	
C_{24}—C_{36}	Мало		Много	
Выход углеводородов				
Метан	Высокий		Средний	
C_2—C_{14}	—		Низкий	
C_{15+}	—		—	

C_{27}—C_{35}, а в интервале C_{15}—C_{21} существенного преобладания тех или других не отмечается. Причиной этих различий, как уже говорилось в гл. 4, является то, что все растения синтезируют главным образом цепи с нечетным числом атомов углерода, причем наземные растения синтезируют длинноцепочечные воски C_{27}—C_{35} (эти воски сохраняют содержащуюся

в растениях воду), тогда как морские растения, живущие в воде, синтезируют короткоцепочечные углеводороды C_{15}—C_{21}. Это приводит к тому, что *н*-алканы в глинах и углях, имеющих главным образом терригенное происхождение, характеризуются значительным преобладанием нечетных гомологов в диапазоне C_{27}—C_{35}, тогда как *н*-алканы в морских известняках и эвапоритах — преобладанием четных или же отсутствием какого-либо преобладания [82, 142, 476, 613]. В связи с тем, что преобладание нечетных *н*-алканов в ряду C_{27}—C_{35} характерно для высших наземных растений, оно не отмечается в нижнем палеозое, так как в то время высших растений еще не было. Поэтому Тиссо и др. [613] при сопоставлении *н*-алканов по 842 образцам пород отметили незначительное преобладание или отсутствие преобладания молекул с нечетным или четным числом атомов углерода в диапазоне C_{27}—C_{35} для нижнепалеозойских образцов. Полагают, что обнаруженные парафины образовались за счет бактериальных липидов. Эти *н*-алканы часто ассоциировались с *изо*- и антеизоалканами. В противоположность этому сильное преобладание нечетных гомологов среди *н*-алканов C_{27}—C_{31} отмечалось в мезозойских, в основном нижнемеловых, образцах, что связано с широким развитием покрытосеменных.

Отношения пристана к фитану и пристана к *н*-C_{17} высокие для керогена, отложившегося в условиях торфяных болот, и низкие для керогена, образовавшегося в водных обстановках [382]. Высокому отношению пристан/фитан благоприятствует окислительная обстановка, а низкому — восстановительная [476].

Давно установлено, что определенные терпены, особенно дитерпеноидные кислоты, представляющие собой основные компоненты древесных смол, свидетельствуют о континентальном происхождении пород. Жирные кислоты с преобладанием нечетных молекул в диапазоне C_{12}—C_{18} в основном имеют морское происхождение, а в диапазоне C_{24}—C_{36} — в основном наземное [549]. Имеются и другие органические структуры, преимущественно концентрирующиеся в керогене какого-то одного типа, например хлорины, стероиды, три- и тетратерпеноиды, изопреноиды, полициклические нафтеновые и ароматические соединения. Филиппи [467] отмечал, что нефтематеринские отложения с высоким содержанием континентального органического вещества, такие, как эоценовые глины формации Уилкокс на техасском побережье Мексиканского залива, богаты пентациклическими нафтенами, образованными из пентациклических тритерпенов. Миоценовые глины бассейна Лос-Анджелес, кероген которых имеет морское происхождение, содержат в основном тетрациклические нафтены, образованные из стероидов. Ванденбрук и др. [628] обнаружили, что при созревании керо-ген Парижского бассейна, имеющий морское происхождение,

выделяет больше нафтено-ароматических соединений и тетрациклических нафтенов, чем терригенный кероген бассейна Дуала. Кероген *бассейна Дуала* образует в основном твердые парафины, некоторые ди- и трициклические ароматические соединения и меньше нафтенов, чем кероген Парижского бассейна.

В общем в образовании нефтей парафинового основания принимало участие больше органического вещества наземного *происхождения*, тогда как нефти асфальтового основания образованы из керогена морского типа. Рассмотрение вероятных обстановок, в которых образовались около 500 высокопарафинистых нефтей мира [264], показало, что они генетически связаны с континентальными или прибрежно-морскими глинисто-песчаными отложениями, обычно содержащими большее количество карбонатного вещества и углей. Высокое содержание твердых парафинов унаследовано от наземного органического вещества. Высокопарафинистые нефти обычно не связаны с карбонатными материнскими отложениями открытого моря, так как эти отложения содержат аморфный кероген с относительно небольшим количеством парафинов, *привнесенных с суши*.

При нагревании аморфного керогена выделяется почти вдвое больше жидких углеводородов, чем при нагревании травянистого керогена, который в свою очередь дает больше жидких углеводородов, чем древесный и углистый керогены (рис. 7-7, *в*). Высокий выход «масла» при перегонке горючих сланцев в реторте объясняется высоким содержанием аморфного керогена в большинстве сланцев. Углеводороды, полученные термическим путем из аморфного керогена, представлены в основном нафтенами.

Аморфный кероген может иметь морское и озерное происхождение. Примером последнего является кероген формации Грин-Ривер в *бассейне Юинта*, Юта. Аморфный кероген формации Грин-Ривер и перекрывающей ее формации Юинта содержит в первую очередь нафтеновые углеводороды, а также большое количество азотистых и сернистых соединений, которые мигрировали на короткое расстояние из материнских пластов и образовали асфальтовые залежи в виде жил, выполнения *трещин* и битуминозных песков. Иногда травянистый и древесный кероген встречаются в береговых отложениях формации Грин-Ривер, однако наибольшая концентрация керогена этих типов связана с базальными отложениями формаций Грин-Ривер и Уосач, которые представлены озерными фациями берегового аллювия в отличие от открытых озерных фаций более молодых отложений формации Грин-Ривер. Прибрежно-морские отложения формации Уосач аккумулировали большое количество травянистого и древесного органического материала, ре-

зультатом чего явилось образование керогена, продуцирующего главным образом парафиновые углеводороды C_{15+}.

Это основное различие типов керогена и углеводородов формаций Грин-Ривер и Уосач позволило Ханту и др. [310] дать одну из наиболее ранних химических характеристик материнской породы (см. табл. 8-7). Жидкий гильсонит, богатый нафтенами и ароматическими соединениями, явно связан с нафтено-ароматическими экстрактами из пород Грин-Ривер, тогда как парафиновая нефть месторождения Дюшесн сходна с парафиновыми экстрактами из глинистых пород Уосач. Несмотря на то что эти отложения различались по степени зрелости — кероген сланцев Грин-Ривер был незрелым, а формации Уосач — зрелым,— это не смогло затушевать огромное различие между типами керогена. Участие аморфного, образованного из водорослей керогена в породах формации Грин-Ривер и травянистого и древесного керогена в тонкозернистых породах формации Уосач было очевидным независимо от степени зрелости этих пород.

Таким образом, определение типов керогена важно для оценки количества и качества нафтидов, которые будут образованы при катагенезе. Если кероген изначально древесный, инертный с низким содержанием водорода, из него образуется главным образом газ. Доу и Пирсон [168] сравнили содержание и тип органического вещества пород с обстановкой осадконакопления по более чем 300 образцам керна из 20 глубоких и ряда мелких разведочных скважин, пробуренных в районе луизианского побережья Мексиканского залива. Они пришли к выводу, что неритовые осадки не только бедны керогеном, но содержат древесный инертный кероген, генерирующий больше газа, чем нефти. Залегающие ниже батиальные отложения (рис. 7-8) содержали достаточное количество аморфного сапропелевого органического вещества, способного генерировать нефть. Исследователи пришли к выводу, что углеводороды, генерированные в батиальных отложениях, мигрировали вертикально в неритовые коллекторы по системе трещин, связанных с разломами, весьма обычными в районах диапировых структур.

СОЗРЕВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Количество нефти, генерируемой материнской породой, зависит от подверженности керогена деградации и, как уже отмечалось в гл. 4, от температурно-временны́х условий. Выходы углеводородов, показанные на рис. 7-7, *б*, представляют собой относительные количества углеводородов, выделенные в лаборатории из четырех типов керогена при нагревании. В природе кероген обычно представлен смесью его разных типов и выход

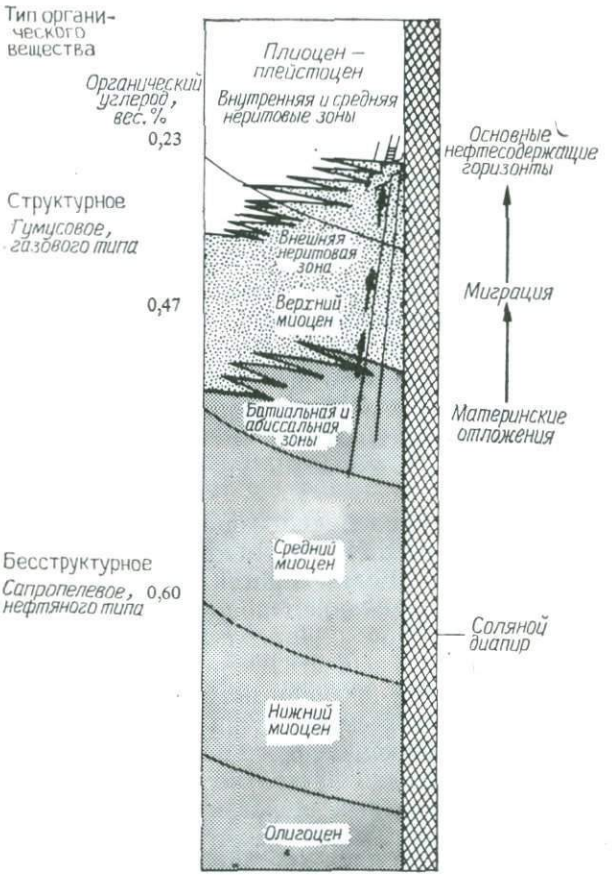


Рис. 7-8. Детальный разрез участка мористее прохода Саут-Уэст, Луизиана (по Доу и Пирсону [168]).

Связанная с диапиром система разломов и трещин способствует вертикальной миграции углеводородов из батиальных материнских отложений в неритовые коллекторы.

углеводородов зависит от того, какой тип керогена доминирует в этой смеси. Микроскопическое изучение в проходящем свете керогена, свободного от минеральной массы, весьма полезно при определении нефте- и газогенерационной способности образца. Если преобладает аморфный кероген, следует ожидать относительно высокого выхода нафтеновой нефти. Если доминирует древесный кероген, должен быть относительно низкий выход парафиновой нефти. Оба этих керогена с увеличением степени зрелости будут давать возрастающее количество конденсата и газа.

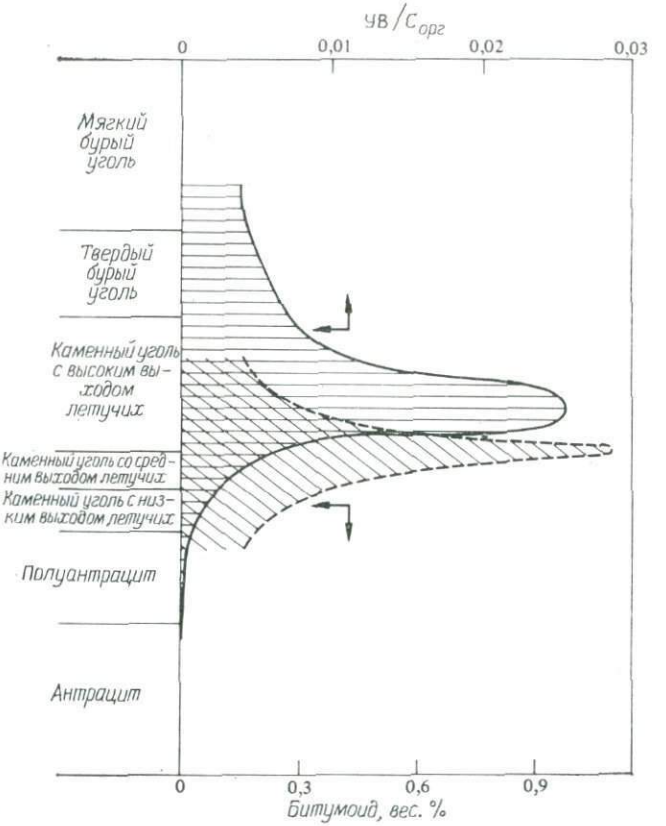


Рис. 7-9. Выход битумоидов из каменных углей с высоким и средним содержанием летучих компонентов.

Верхняя кривая — отношение содержания углеводородов к содержанию органического углерода в углях США (по Худу и Кастаньо [283]), нижняя кривая — битумоид из углей Саара (по Лейтхаузеру и Вельте [380]).

Небольшое количество растворимого битума (битумоида.— *Ред.*), вероятно, образуется в угле на стадии каменных углей с высоким и средним выходом летучих компонентов[1] (рис. 7-9). Верхняя кривая на этом рисунке показывает отношение извлекаемых углеводородов C_{15+} к органическому углероду в некоторых гумусовых углях США. Нижняя кривая представляет растворимые битумоиды (в вес. %), выделенные из обеззоленных углей верхнекаменноугольного возраста Саарского района

[1] Почти соответствует каменным углям Донбасса Д, Г, Ж и К.— *Прим. перев.*

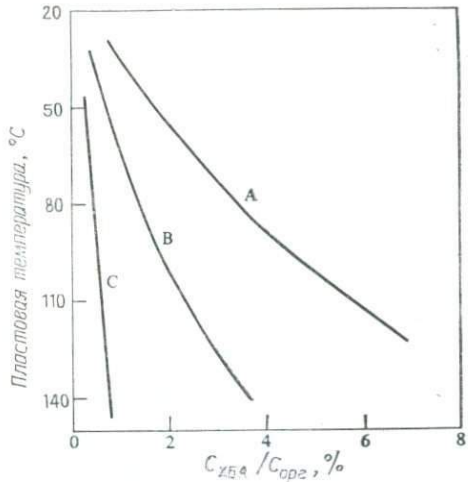


Рис. 7-10. Зависимость значения битумоидного коэффициента от температуры, установленная по 2500 образцам мезозойских—кайнозойских тонкозернистых пород западного Предкавказья (по Ларской и Жабреву [372]).

$C_{ХБА}$ — углерод хлороформенного битумоида; $C_{орг}$ — органический углерод породы: *A* — среднее для нефтематеринских пород; *B* — ненефтематеринские породы; *C* — углистое органическое вещество.

ФРГ. Саарские угольные битумоиды примерно на $^1/_4$ состоят из насыщенных углеводородов и на $^3/_4$ — из ароматических и асфальтовых соединений. Хотя при созревании каменных углей и выделяется нефть, количество ее очень мало по сравнению с количеством нефти, образующейся при созревании аморфного и травянистого керогена. Большинство битумоидов углей образуется из их лейптинитовой составляющей.

Ларская и Жабрев [372] определили содержание битумоидов в 2500 образцах пород мезозойского и кайнозойского возраста из районов Западного Предкавказья и сопоставили данные о выходе битумоидов с пластовыми температурами. На рис. 7-10 показана зависимость величины битумоидного коэффициента от температуры. Битумоидный коэффициент — это отношение содержания углерода, растворимого в хлороформе ($C_{ХБА}$), к общему содержанию органического углерода в породе ($C_{орг}$ породы). Кроме того, типы керогена определялись микроскопически. Кривая *A* показывает увеличение выхода битумоида из нефтематеринских пород, связанных со скоплениями нефти и, вероятно, содержащих аморфный и травянистый кероген. Кривая *B* характеризует увеличение выхода битумоида из пород, не содержащих нефтяных скоплений, но содержащих немного газа, а кривая *C* показывает увеличение выхода биту-

моида из пород с инертным органическим веществом. Микроскопическое исследование дисперсного органического вещества в образцах, которым соответствует кривая *C*, показало, что оно представлено углистыми частичками крупнопелитовой или тонкоалевритовой размерности. Образцы, которым отвечает кривая *A*, содержат аморфное органическое вещество бурого цвета. Авторы установили, что породы, содержащие главным образом углистые частицы, характеризуются очень низким битумоидным коэффициентом, который с повышением температуры мало изменялся, тогда как для аморфного вещества характерен высокий битумоидный коэффициент, быстро растущий с повышением температуры. Эти исследования ясно показали, что выход битумоидов из тонкозернистых пород зависит от типа керогена.

Влияние времени и температуры. Среди материнских пород преобладают зрелые, уже вступившие в главную фазу нефтеобразования (гл. 4). Незрелые отложения не могут быть источником промышленных залежей нефти; как исключение в них может образоваться биогенный газ и, возможно, некоторые тяжелые незрелые нефти. На графике зависимости выхода углеводородов от глубины залегания тонкозернистых пород, как показано на рис. 4-16, 4-20 и 4-21, материнские породы расположены ниже порога интенсивной генерации в пределах зоны относительно высокого выхода углеводородов. Так как это положение весьма важно для распознавания материнских пород, на рис. 7-11 представлены дополнительные примеры. На рис. 7-11, *а* показано увеличение выхода углеводородов бензиновой фракции с увеличением глубины залегания юрских—меловых глинистых пород Западной Сибири; на рис. 7-11, *б* дан выход битумоидов из юрских глинистых пород восточного Предкавказья, а на рис. 7-11, *в* — выход битумоидов из глинистых пород бассейна Карнарвон, Австралия. Глубины, на которых эти породы могут рассматриваться как нефтепроизводившие, начинаются с 2500 м для *а*, около 1500 м для *б* и 2000 м для *в*. Эти глубины соответствуют температурному интервалу 50—90°С, в котором нефтеобразование становится особенно значительным. Если в этих примерах количество и тип керогена неизменны на всех глубинах, то кероген пород, залегающих на меньшей глубине, обладает бóльшим нефтематеринским потенциалом, который, однако, может быть реализован только после его погружения на определенную глубину.

Геотермическая история. Температурно-временна́я диаграмма генезиса нафтидов Коннана (рис. 4-17) была построена для непрерывно погружающихся бассейнов. При построении этой модели не учитывается вся геологическая история, включающая воздымание, интенсивную эрозию, вулканизм, обширный орогенез и основные перерывы в осадконакоплении. Хотя эта

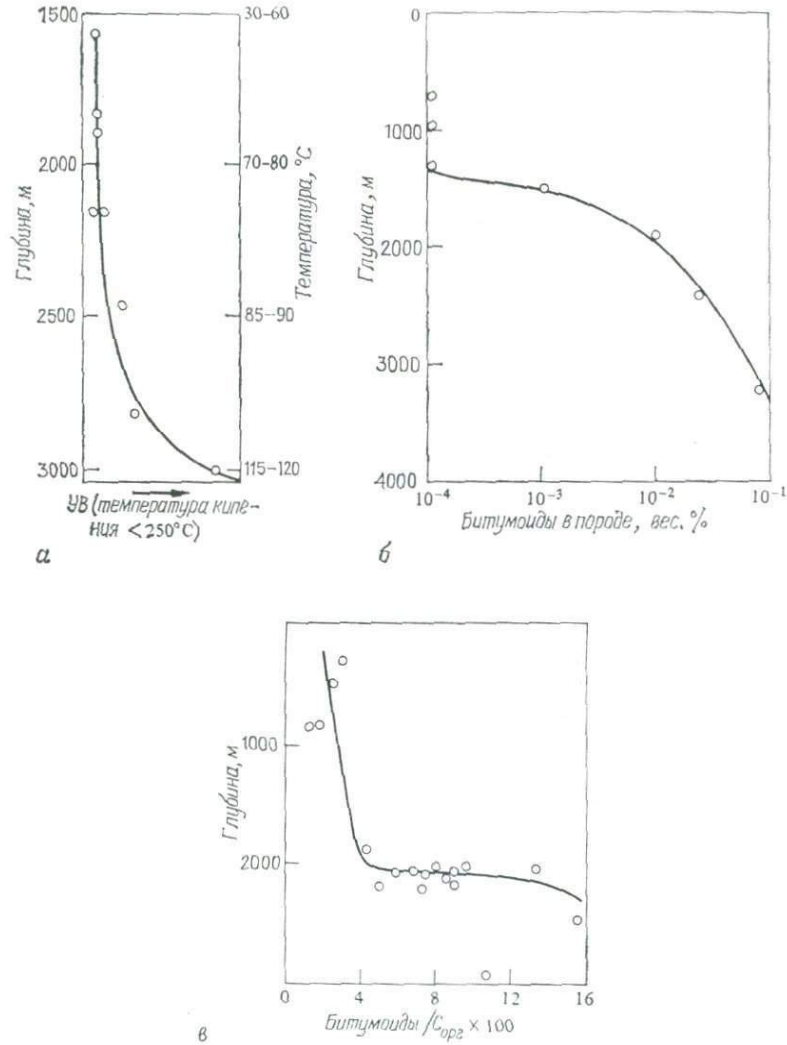


Рис. 7-11. Примеры, показывающие изменение порога интенсивной генерации углеводородов, или битумоидов, с глубиной.

а — углеводороды бензинов верхнеюрских—нижнемеловых глинистых пород Западной Сибири (по Иванцовой и Шапиро, см. [633]); *б* — битумоиды в юрских глинах восточного Предкавказья (по Конюхову и Теодоровичу [354]); *в* — битумоиды глин бассейна Карнарвон (по Сибаоке и др. [540]).

модель имеет некоторые недостатки в связи с ее упрощенностью [123], с практической точки зрения она может быть с пользой применена для оценки роли температуры и времени в нефтегазообразовании. Она неприменима к бассейнам, в которых

вследствие периодических погружений и воздыманий воздействие на керoген более высоких температур было задержано.

Если прогибание бассейнов и погружение осадков не являются непрерывными, то может пройти длительное геологическое время, в течение которого богатые органическим веществом тонкозернистые породы не будут способны генерировать и выделять углеводороды в ближайшие коллекторы. Примером такой «задержанной генерации» является бразильский горючий сланец Ирати из тех районов, где эта порода не погружена достаточно глубоко.

Элементом изучения геотермической истории бассейна является анализ временны́х интервалов, в течение которых отложения подвергаются воздействию различных температур. Это наилучший способ оценки генерации нефти и газа в бассейне, если можно установить более или менее точные палеотемпературы. Лопатин [387] первым подчеркнул важность геотермической истории в своем исследовании скважины Мюнстерланд I в Рурском районе ФРГ. Эта скважина, забой которой достиг отметки 5956 м, на глубине 3000 м вошла в зону антрацитовой стадии созревания органического вещества. Лопатин использовал детальные исследования углепетрографов с целью определения глубин залегания углей Мюнстера на разных этапах их геологической истории. Степень зрелости определялась по значениям отражательной способности витринита, которые изменялись от 2,5 % на глубине 3000 м до 5,17 % на глубине 5000 м. Геотермический градиент на глубине 3000 м составил 3,4°С/100 м, а в более глубоких частях разреза — 3,8°С/100 м. Воздымание земной коры здесь происходило в пермский, юрский и меловой периоды. Лопатин [387] ввел температурно-временно́й показатель углефикации τ, представляющий собой произведение времени углефикации в каждом 10-градусном температурном интервале и температурного коэффициента скорости реакций созревания в этом интервале. На графике в координатах показатель τ — отражательная способность витринита была получена прямая линия с коэффициентом корреляции 0,99.

Пример применения температурно-временно́го показателя τ к генерации нефти и газа показан на рис. 7-12. Это номограмма, построенная Лопатиным [388] для определения $\Sigma\tau$ различных температурно-временны́х интервалов. В верхнем левом углу номограммы помещена небольшая диаграмма реконструкции истории погружения двух пластов A и B за последние 100 млн. лет. Пласт A находился $80 \cdot 10^6$ лет в температурном интервале 50—65°С, $5 \cdot 10^6$ лет в интервале 65—100°С и $15 \cdot 10^6$ лет в интервале 100—120°С. При использовании номограммы находим цифру 80 на ординате, проводим горизонтальную линию до пересечения с линией 50—65°С, от этой точки опускаем перпен-

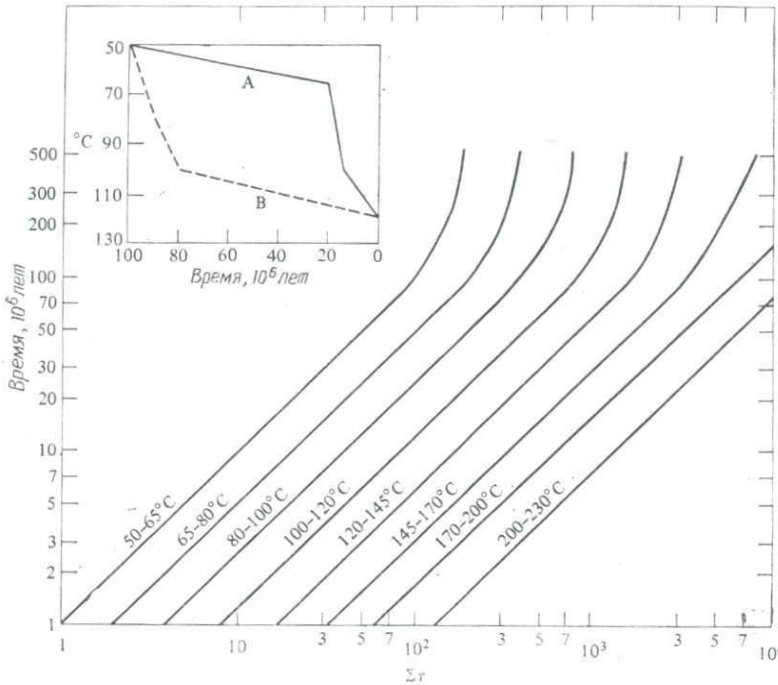


Рис. 7-12. Номограмма для расчета температурно-временно́го показателя катагенеза отложений для температурных интервалов 15—30°С при общем диапазоне температур 50—230°С (по Лопатину [388]).

дикуляр на абсциссу и получаем значение $\Sigma\tau = 80$. Аналогичным образом находим $\Sigma\tau$ для двух других температурных интервалов: они равны 15 и 120; в общем для пласта A $\Sigma\tau$ составит 215. Пласт B находился $10 \cdot 10^6$ лет в температурном интервале 50—80°С, $10 \cdot 10^6$ лет в интервале 80—100°С и $80 \cdot 10^6$ лет в интервале 100—120°С. Соответствующие значения $\Sigma\tau$ по номограмме составляют 14, 41 и 630, а сумма — 685. Значения $\Sigma\tau$, соответствующие, по Лопатину [388], генерации нефти и газа, следующие:

70—85 начало главной фазы нефтеобразования;
160—190 максимум главной фазы нефтеобразования;
170—210 зона максимума эмиграции нефти в породы-коллекторы;
380—400 конец главной фазы нефтеобразования;
550—650 максимум газообразования;
1500—2000 конец газообразования.

Отсюда пласт A на рис. 7-12 находится на стадии максимума эмиграции нефти, а пласт B на стадии максимума газооб-

разования. Обе эти породы имеют одинаковый возраст, испытывают в настоящее время воздействие одинаковой температуры, но их геотермическая история была совершенно разной. Такие диаграммы Лопатина были использованы Циглером и Споттсом [682] для оценки нефтегазогенерации в Грейт-Валли, Калифорния.

Другой подход к решению проблемы, связанной с геотермической историей, был предложен Тиссо и др. [609] в работе, посвященной изучению бассейна Иллизи, Алжир. В строении этого бассейна, находящегося на востоке Сахары, участвуют в основном отложения палеозойского и мезозойского возраста. Песчано-глинистый разрез силурийского и средне- и верхнедевонского возраста включает в себя несколько пластов прекрасных материнских пород. Основные залежи углеводородов приурочены к песчаникам ордовикского, нижне- и верхнедевонского и каменноугольного возраста. Тиссо и др. использовали математическую модель генезиса углеводородов, основанную на деградации керогена, а также на лабораторных экспериментах, включающих как пиролиз, так и экстрагирование материнских пород, для подсчета количества нефти и газа, генерируемых при повышении температуры. Как показано на рис. 7-13, авторы связали выход углеводородов с геологической историей. Средние геотермические градиенты были рассчитаны по современным градиентам и палеоградиентам с помощью данных об отражательной способности витринита.

На верхнем графике рис. 7-13 показано изменение глубины погружения юго-западной (*A*), восточной (*B*) и северо-восточной (*C*) частей бассейна. На юго-западе к концу палеозоя осадки погрузились на глубину до 3200 м. При геотермическом градиенте 4°C/100 м на глубине 1800 м они прогрелись до температуры 94°C, если температуру на поверхности принять равной 22°C. На глубине 2700 м температура должна быть 130°C, что отвечает концу нефтегенерации и стадии генерации газа. Следует обратить внимание на уменьшение генерации нефти и увеличение генерации газа, по данным Тиссо и др. [609], в точке $290 \cdot 10^6$ лет на втором графике рис. 7-13. Этой точке соответствует глубина погружения 2700 м (130°C). К концу палеозоя на глубине 3200 м, что соответствует температуре 150°C, органическое вещество в юго-западной части бассейна уже потеряло способность генерировать как нефть, так и газ. Значительная часть образовавшегося газа была потеряна в конце карбона в связи с герцинским складкообразованием. Аккумулировавшийся газ переместился в направлении приподнятых структур Джебель-Тан-Элак и Эссауи-Меллен, которые были очень сильно эродированы в результате воздымания в конце палеозоя. В течение этого периода как ордовикские, так и девонские кол-

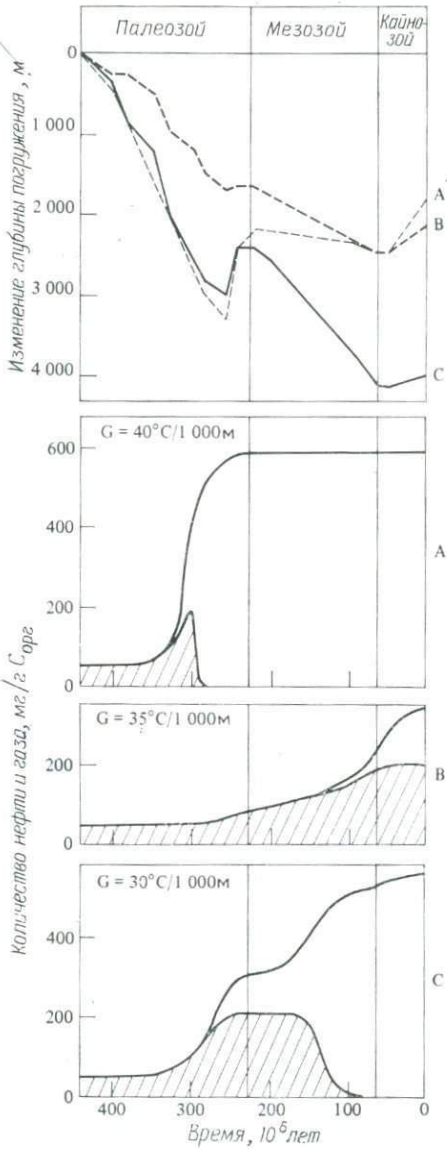


Рис. 7-13. История погружения подошвы материнских пород силурийского возраста и количество углеводородов, образовавшихся в течение фанерозоя в бассейне Иллизи, Алжир (по Тиссо и др. [609]).

A — юго-западная часть бассейна; *B* — восточная часть бассейна; *C* — северо-восточная часть бассейна (заштрихованные участки соответствуют образованию нефти, незаштрихованные — образованию газа); *G* — геотермический градиент.

лекторы были эродированы и заполнены атмосферными водами. Следовательно, перспективы юго-западной части бассейна на нефть и газ неблагоприятные вследствие того, что к концу палеозоя материнские породы утратили способность генерировать

углеводороды, а ранее образовавшиеся углеводороды были потеряны. При разведке этого района были отмечены только следы остаточного газа. Степень зрелости керогена, как показывает отражательная способность витринита, соответствует концу стадии газообразования.

В восточной (*B*) части бассейна осадконакопление шло медленнее, однако было непрерывным на протяжении мезозоя; к началу кайнозоя была достигнута максимальная глубина 2400 м. Этой глубине соответствовала температура около 106°С при геотермическом градиенте 3,5°С/100 м. В течение мезозоя происходило все увеличивающееся образование нефти; в мелу началось газообразование. Генерация нефти и газа началась уже после того, как были сформированы герцинские структурные ловушки. В этом районе находится несколько крупных месторождений нефти, характеризующихся газовым фактором от 100 до 200 м^3 газа/м^3 нефти.

В северо-восточном районе (*C*) генерация нефти и газа началась в позднем палеозое, когда погружение достигло глубины 3000 м, которой соответствовала температура 112 °С. Эрозия в этом районе либо была незначительной, либо отсутствовала совсем; а так как в мезозое отложения погрузились еще глубже, генерация нефти и газа продолжалась. В мезозое погружение достигло максимальной глубины 4000 м, которой соответствовала температура 142°С; рассматриваемые отложения вышли из зоны нефтеобразования и вошли в зону газообразования. Значения отражательной способности витринита для керогена, равные 1,6—1,7 %, можно сопоставить с температурой и стадией образования углеводородов на рис. 7-49. Между тем нефть, которая образовалась в этом районе, была преобразована в газ в результате созревания (катагенеза.— *Ред.*) в коллекторе, проходившего в течение последних 100 млн. лет. В этом районе найдены только крупные газовые месторождения.

Этот пример показывает, как совместный анализ геологических и геохимических данных помогает оценить перспективы нефтегазоносности различных районов осадочного бассейна. В математической модели Тиссо и др. [609] природа органического вещества, геотермический градиент и длительность реакции использованы для определения основных периодов генерации и аккумуляции нафтидов в различных частях бассейна. Природа органического вещества определялась стандартными лабораторными методами исследования шлама или керна, которые будут рассмотрены в гл. 10. История погружения определялась по геологическим и геофизическим данным и результатам изучения отражательной способности витринита, а также с помощью других методов определения степени зрелости, подтверждающих геологические выводы о максимальной глубине

погружения. Палеогеотермические градиенты определялись на основе современного градиента и данных о степени зрелости пород (градациях катагенеза,— *Ред.*), например об отражательной способности витринита.

Аналогичная оценка Западно-Канадского бассейна показала, что девонские материнские породы более 200 млн. лет, до позднего мезозоя, не погружались глубже 400 м. В течение этого времени они обладали нефтегенерационным потенциалом, но не погружались достаточно глубоко, чтобы вступить в зону катагенеза, в которой осуществляется генерация нефти. И только после быстрого погружения в начале мелового периода девонские материнские породы опустились достаточно глубоко, чтобы реализовать свой нефтематеринский потенциал и дать начало промышленным скоплениям нефти и газа.

Эти примеры подтверждают, что нефтематеринские породы могут находиться в латентном состоянии в течение очень длительных периодов геологического времени до тех пор, пока не будут погружены достаточно глубоко, за порог интенсивной нефтегенерации. В восстановительной обстановке кероген относительно инертен. При температуре 20—40°С он будет изменяться весьма медленно в течение миллионов лет.

Это означает, что геологи должны обратить внимание на структуры и ловушки, связанные с палеозойскими отложениями, которые находились под воздействием низких и умеренных температур в течение большей части их ранней истории и достигли больших глубин лишь в позднем мезозое. Концепция поздней нефтегенерации в последние годы получила более широкое распространение. Время от времени появляются новые публикации, посвященные этому вопросу [645].

Тепловой поток. В гл. 6 при обсуждении резких изменений геотермических градиентов отмечалось, что тепловой поток равен произведению геотермического градиента и коэффициента теплопроводности осадочного разреза. Тепловой поток постоянен для данной части бассейна, так что если осадочные породы в этом районе имеют низкий коэффициент теплопроводности, то геотермический градиент будет высоким и наоборот. В разных бассейнах со сходными типами нормально уплотненных осадочных пород значительные изменения теплового потока могут соответственно привести к значительным изменениям геотермического градиента. Макаренко и Сергиенко [411] сопоставили 403 замера тепловых потоков на нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождениях мира. Тепловые потоки на этих продуктивных структурах варьировали от 0,6 до 2,8 кал/(см^2·с). Среднее значение составило около 1,4 кал/(см^2·с). Наивысший тепловой поток отмечен в зонах

кайнозойского вулканизма, а самый низкий — в докембрийских складчатых поясах.

Хэлбути и др. [250] в работе, посвященной изучению факторов, влияющих на формирование гигантских нефтяных и газовых месторождений, установили, что именно аномально-высокие геотермические градиенты объясняют эффективность генерации углеводородов из материнских пород в Предкавказье и в бассейнах Лос-Анджелес и Центральносуматранском. Клемм [348, 349] развил эту идею, показав, что выход углеводородов на определенный объем осадочных пород был больше в бассейнах с высоким тепловым потоком, чем в бассейнах с низким тепловым потоком. Наивысший эффект отмечался в бассейнах, занимающих промежуточное положение, а именно находящихся в зоне перехода между континентальными и океаническими блоками земной коры. Типичными являются бассейны, связанные с поясами, вдоль которых литосферные плиты погружаются или надвигаются друг на друга в зонах субдукции. Например, западное побережье США, бассейны, расположенные за Индонезийской островной дугой, Южно-Каспийский бассейн и юго-восточная Австралия являются районами с высоким тепловым потоком; с ними связаны крупные скопления нафтидов. Исследования Клемма, проведенные по всему миру, позволили установить значительные изменения геотермических градиентов вследствие существования локальных горячих участков или поясов в осадочных бассейнах. Более горячие участки содержали либо неглубоко залегающую нефть, либо газ на большой глубине. Клемм установил, что как современные, так и древние геотермические градиенты играют важную роль при оценке нефтяного или газового потенциала районов. Одним из лучших методов их оценки является определение отражательной способности витринита (см. гл. 7 и 10).

Клемм [348] также сделал очень интересное наблюдение, заключающееся в следующем: в связи с большей величиной средней пористости обломочные осадочные породы в зонах с высокими геотермическими градиентами содержат более крупные скопления углеводородов, чем в районах с низкими градиентами. Эта взаимосвязь представлена на рис. 7-14, где изменение средней пористости песчаников с глубиной рассматривается в зависимости от величины геотермических градиентов. При градиенте 5,5°С/100 м песчаники при температуре 121°С будут обладать пористостью 38 %. В районе с градиентом 2,5°С/100 м температура 121°С будет достигнута на глубине 3962 м, где средняя пористость песчаника составляет только 26 %. Неглубоко залегающее месторождение должно содержать примерно на 50 % нефти больше, чем залегающее на бóльших

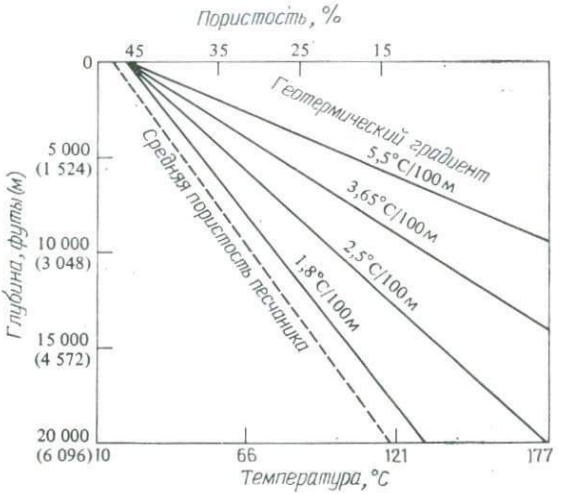


Рис. 7-14. Связь между геотермическим градиентом и пористостью песчаных коллекторов (по Клемму с изменениями [348]).

глубинах. Конечно, большое разнообразие индивидуальных значений пористости частично затушевывает эту закономерность, тем не менее эта модель ясно показывает, что неглубоко залегающие высокотемпературные месторождения способны содержать больше углеводородов, чем глубоко залегающие.

Установлено, что окраины плит вовлечены в дивергентные (раздвигание), конвергентные (сближение) и трансформные (параллельные) движения. Томпсон [602] подчеркивал, что высокие пластовые температуры связаны с началом дивергентных движений, когда мелководная седиментация способствует отложению эвксинских илов в качестве материнских пластов, карбонатных рифов — в качестве коллекторов и эвапоритов — в качестве флюидоупоров. Он считает, что гигантское месторождение Эль-Морган приурочено к погребенному рифту Суэцкого залива. Степень зрелости керогена в осадках, связанных с этим месторождением, указывает, что палеотемпературы были выше современных пластовых температур. Концепция древних рифтов, перспективных на нефть и газ, применима к рифтовым окраинам обширных океанских бассейнов, таких, как бассейн Сирт в Северной Африке и бассейн Северного моря.

Для конвергентных океанических и континентальных блоков характерен низкий тепловой поток в желобах, но высокий — вдоль вулканических хребтов. Высокие температуры за хребтами являются следствием влияния базальтовых магм. Гигантские нефтяные и газовые скопления, расположенные за Индо-

незийской островной дугой, о которых упоминалось ранее, приурочены к бассейнам, связанным с глыбовыми дислокациями, простирающимися вплоть до восточной части Бенгальского залива.

Определение современных и древних уровней зрелости органического вещества особенно важно в районах со сложной тектоникой, расположенных по краям плит. Самое молодое органическое вещество плейстоценовых осадков, извлеченных при исследованиях по Программе глубоководного бурения DSDP на континентальном склоне в районе Алеутского желоба, имело степень зрелости, эквивалентную температуре 68°С [240]. При высоком геотермическом градиенте 5,5°С/100 м это будет соответствовать глубине захоронения примерно 1100 м, тогда как образец был взят с глубины всего 340 м. Томпсон [602] считает, что отложения, из которых были отобраны эти образцы, претерпели погружение, а затем воздымание в условиях сложной тектоники зоны надвига фронтальной части вулканического пояса.

Цель приведенных здесь примеров — подчеркнуть, что при исследовании новых районов геолог должен учитывать влияние значительных различий в тектонике и температурном режиме. Термическое изменение органического вещества является наиболее чувствительным и легко измеряемым индикатором палеотемпературы.

Соляные купола. Соль — наиболее эффективный проводник тепла в стратисфере. Теплопроводность каменной соли достигает 17 мкал/(см·с·град), тогда как у типичного глинистого песчаника она составляет около 5 мкал/(см·с·град). Высокая теплопроводность означает быстрый перенос тепла через соляные купола от соляных пластов в бассейн. Такая ситуация аналогична чайнику с медным дном, от которого в нагреваемую воду отходят медные провода. При нагревании дна чайника тепло по проводам быстро передается в воду. Аналогичным образом соляные купола служат путями переноса тепла из глубинных частей бассейна ближе к поверхности. Кроме того, когда соль пробивает себе путь через разрез осадочных отложений, образуются многочисленные разломы, по которым термальные воды могут переносить дополнительное тепло с больших глубин. Высокая теплопроводность соли является причиной того, что она имеет низкий геотермический градиент. Окружающие осадочные породы, подобно воде в чайнике, будут иметь более низкую теплопроводность и соответственно более высокий геотермический градиент. Это означает, что высокий и низкий геотермические градиенты будут существовать рядом в соляном куполе и в окружающих его породах осадочного бассейна в пределах одного и того же глубинного интервала.

Джангирьянц [182] установил такое аномальное распределение тепла в пределах зоны развития солянокупольных структур Эмбинского региона СССР. На одной и той же глубине температура над сводами соляных куполов была выше, чем в периферийных частях. Например, на юго-восточном крыле месторождения Кулсары геоизотермы 15 и 20°С понижаются от свода купола в сторону межкупольной зоны. В интервале глубин 100—1000 м геотермический градиент варьирует от 1,1 до 3,5°С/100 м. Он уменьшается по мере удаления от свода купола к его периферии. Аналогичная картина отмечается и на других куполах в этом районе северо-восточного Прикаспия.

В скважине месторождения Макат геотермический градиент в интервале 1200 м, представленном смешанными кластическими и карбонатными отложениями, составлял 2°С/100 м. В 1000-метровой толще соли градиент был равен 0,9°С/100 м. Прежде чем производить замеры, добивались установления равновесия в скважинах, оставляя их в покое в первом случае в течение 8 сут, а во втором до 30 сут.

На глубине 1000 м температура мезозойских отложений в пределах зоны соляных структур колебалась от 31,5 до 52,4°С. Столь значительная разница указывает на то, что температурное равновесие в районе соляных куполов не достигается даже по прошествии длительных периодов геологического времени.

Таким образом, соляные купола — это не только благоприятные структуры и стратиграфические ловушки, но и пути передачи тепла из глубинных частей бассейна; это тепло способствует быстрому преобразованию керогена в нафтиды в непосредственно прилегающих к куполам отложениях. Это немаловажно при поисках, так как соляные купола весьма распространены во многих прибрежных районах, например в бассейне Алжеро—Провансаль в Средиземном море [56] и в Мексиканском заливе [667]. В последнем регионе отмечено более 150 соляных куполов (salt domes and knolls), занимающих полосу длиной 725 км и шириной от 65 до 200 км, которая начинается примерно в 445 км к северо-западу от полуострова Юкатан. Термин domes относится к погруженным структурам, не выраженным в рельефе, тогда как knolls — это структуры, выделяющиеся в рельефе в виде холмов.

В 1968 г. в соответствии с Программой глубоководного бурения DSDP на своде одного из таких куполов (knoll) была пробурена скважина (станция 2, рейс 1) на глубине 3572 м от поверхности океана. Керн, насыщенный нефтью, был извлечен из отложений с глубины 137 м. Было установлено, что эти отложения являются той частью типичного ангидритового кепрока Мексиканского залива, в которой происходило активное превращение ангидрита в гипс, кальцит и серу. Результаты

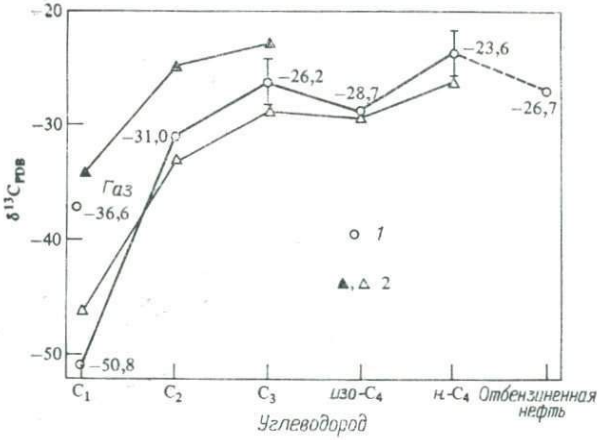


Рис. 7-15. Сравнение изотопного состава углерода метана, этана, пропана, изобутана, *н*-бутана, газа в целом, а также связанной с ними нефти в кепроке купола Челленджер с изотопным составом углерода газов двух соляных куполов бассейна Мексиканского залива (по Эрдману [194]).

1 — проба газа из купола Челленджер; *2* — две пробы газа с побережья Мексиканского залива.

изотопного анализа углерода и серы показали, что сера образовалась в результате окисления H_2S, а кальцит — вследствие микробного окисления метана или нефти (и преобразования сульфатов.— *Ред.*). В керне также содержалось около 400 зерен спор и пыльцы позднеюрского возраста, унаследованных, вероятно, от подстилающей диапировой соли [134].

Нефть и попутный газ были весьма детально проанализированы в нескольких лабораториях крупных нефтяных компаний с использованием наиболее эффективных для того времени методов. Было установлено, что это, вне всякого сомнения, типичная нефть кепрока района побережья Мексиканского залива, менее зрелая, чем «средняя» нефть.

На рис. 7-15 изотопный состав углерода углеводородных компонентов газа, отобранного из кепрока этого купола, сравнивается с изотопным составом газа двух нефтей, связанных с соляными куполами побережья Мексиканского залива. Образцы незрелого газа обычно характеризуются резким увеличением значений $\delta^{13}C$ от метана к этану и пропану. Очевидно, что газ из рассматриваемого купола является наименее зрелым из трех представленных примеров, так как ему соответствует наиболее крутая кривая. Кроме того, форма этой кривой является нормальной для газа, связанного с нефтью из материнского вещества морского происхождения. Газы из материнского

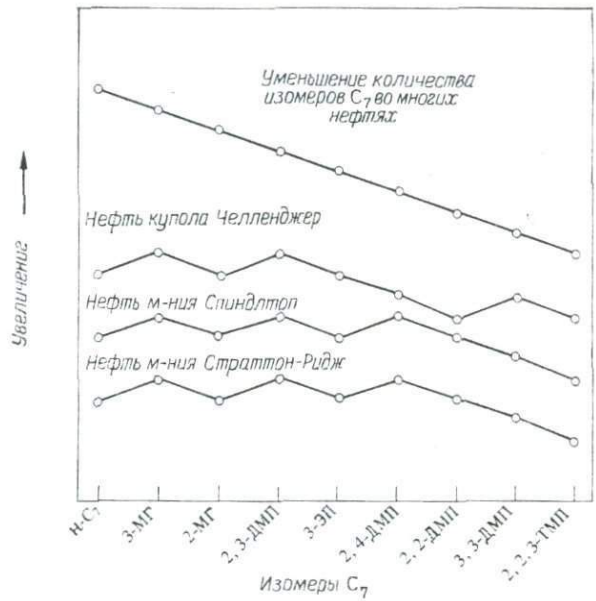


Рис. 7-16. Относительное содержание изомеров гептана в нефтях купола Челленджер и других месторождений (по Дейвису и Брею [134]).

н-C_7 — *н*-гептан; 3-МГ — 3-метилгексан; 2-МГ — 2-метилгексан; 2,3-ДМП — 2,3-диметилпентан; 3-ЭП — 3-этилпентан; 2,4-ДМП — 2,4-диметилпентан; 2,2-ДМП — 2,2-диметилпентан; 3,3-ДМП — 3,3-диметилпентан; 2,2,3-ТМП — 2,2,3-триметилпентан.

вещества континентального происхождения обычно характеризуются более высоким содержанием ^{13}C.

Фактическая глубина, на которой образовалась эта нефть, неизвестна, но почти несомненно, что она мигрировала сюда с больших глубин. Несмотря на то что геотермический градиент материнских отложений вблизи соляного купола может вдвое превышать градиент типичного нефтяного бассейна, глубина, на которой обнаружена нефть, была недостаточной для образования зрелой нефти.

Незрелость этой нефти устанавливается по малому содержанию низкокипящих углеводородов. Кроме того, на ее незрелость указывает также соотношение индивидуальных углеводородов. Например, парафины с разветвленной цепью в большом количестве содержатся в незрелых нефтях, тогда как в зрелых нефтях отмечается наибольшее содержание нормальных соединений. На рис. 7-16 показано, что по соотношению гептановых изомеров нефти купола Челленджер сопоставимы с третичными нефтями месторождения Спиндлтоп и Стратгон-Ридж, но отличаются от большинства мезозойских и палеозойских нефтей.

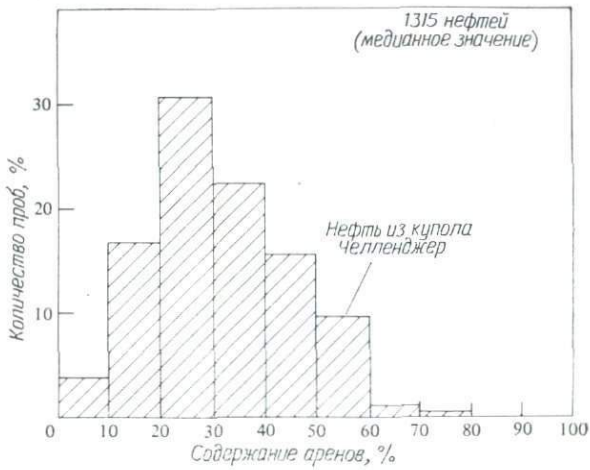


Рис. 7-17. Содержание аренов в углеводородах C_{18+} нефти купола Челленджер по сравнению с их содержанием в других нефтях (по Дейвису и Брею [134]).

Отношение циклогексана к циклопентану в нефти купола Челленджер высокое, что характеризует либо незрелую нефть, либо исходное органическое вещество неморского происхождения. Так как другие данные свидетельствуют о морском происхождении исходного органического вещества, то этот факт позволяет сделать вывод о незрелой нефти. В ней присутствует несколько изопреноидных углеводородов, в том числе фарнезан, пристан и фитан. Содержание нафтенов среди низкокипящих углеводородов необычайно высокое, что в соответствии с методом определения возраста, предложенным Янгом и др. [674] (гл. 8), указывает на молодой возраст углеводородов.

Три лаборатории, используя четыре различных метода, установили, что эта нефть обладает высоким содержанием ароматических углеводородов (рис. 7-17). Высокое содержание нафтеновых и ароматических компонентов характерно для незрелых нефтей. Например, очень незрелая нефть, извлеченная из песка с глубины 38 м в дельте Ориноко, содержала около 70 % ароматических углеводородов во фракции C_{15+} [342]. Масс-спектрометрия высокого разрешения ароматической фракции, полученной путем стандартного хроматографического разделения, показала, что она содержала около 23 % гетеросоединений. Так как во всех этих анализах использовалась аналогичная методика разделения, вполне вероятно, что отмеченная высокая ароматичность является следствием более высокой концентрации гетеросоединений с конденсированными ароматическими кольцами в незрелых нефтях.

Масс-спектрометрический анализ ванадиловых порфиринов из нефти купола Челленджер показал, что они типичны для нефти морского происхождения с умеренной термической историей.

Наличие типичной незрелой нефти на небольшой глубине на соляном куполе Сигсби имеет важное значение для глубоководного бурения за пределами континентального шельфа. Если геотермические градиенты на континентальных подножиях и в других районах с мощной толщей осадочных пород достаточно высоки, эти обширные территории океанов представляют интерес для поисковых работ на нефть и газ.

Углеводороды бензинового ряда. Углеводороды C_4—C_7 в незрелых осадочных породах встречаются в небольших количествах, от 10^{-8} до 10^{-6} г/г $C_{орг}$ [299]. Эти углеводороды, составляющие примерно $^1/_3$ обычных нефтей, образуются вместе с тяжелыми углеводородами при катагенезе. В табл. 7-6 срав-

Таблица 7-6

Содержание низкокипящих алканов в незрелых и зрелых отложениях

Образец	Возраст	Глубина, м	Содержание алканов C_4—C_7, 10^{-6} г/г $C_{орг}$
Незрелые осадки			
Индийский океан 33° ю. ш., 39° в. д.	Нижний плиоцен	414	0,2
Близ Калифорнии 39° с. ш., 127° з. д.	То же	113	1
Мексиканский залив 23° с. ш., 92° з. д.	Верхний плейстоцен	28	2
Японское море 39° с. ш., 138° в. д.	Плейстоцен Плиоцен	200	2,3
Бенгальский бассейн 9° с. ш., 86° в. д.	Средний миоцен	769	4,4
Близ Тасмании 42° ю. ш., 143° в. д.	Верхний миоцен	28	15
Зрелые породы			
В-7, Венесуэла	Эоцен	1900	1 100
Фронтиер, Вайоминг	Мел	2100	3 100
Дюверне, Западная Канада	Девон	2400	6 200
Мадисон, Монтана	Миссисипий	1840	6 800
Вулфкемп, Техас	Пермь	3080	18 700
Куонам, СССР	Кембрий	Обнажение	1 200 5 500

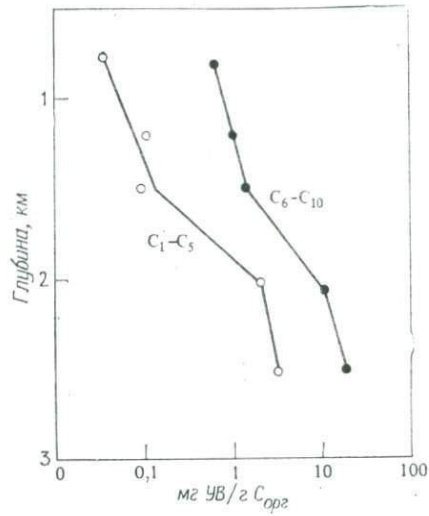


Рис. 7-18. Газ и бензиновая фракция в керне тоарских глин Парижского бассейна (по Тиссо и др. [611]).

Светлые кружки — содержание углеводородов C_1—C_5; черные кружки — содержание углеводородов C_6—C_{10}.

нивается содержание низкокипящих алканов в слабо уплотненных осадках, которые не были подвержены воздействию температуры выше 40°С, и в зрелых породах, находящихся на стадии катагенеза. Содержание низкокипящих углеводородов (бензинов) в последних в сотни тысяч раз выше, чем в первых. Зрелые породы представлены хорошо известными материнскими отложениями, связанными с промышленными резервуарами (за исключением последнего примера). Куонамское обнажение представляет интерес в связи с тем, что оно столь же богато легкими углеводородами (бензиновая фракция), как и хорошо известные материнские породы, а это указывает на возможность получения из этих отложений сланцевой нефти. Биккенина и Шапиро [57] идентифицировали около 50 индивидуальных низкокипящих углеводородов в этих ранне- и среднекембрийских породах Анабарской антеклизы. Хорошие материнские породы обычно должны содержать по меньшей мере 10^{-3} г/г $C_{орг}$ низкокипящих углеводородов.

Тиссо и др. [608] отметили, что содержание низкокипящих углеводородов (бензинов) в тоарских глинах увеличивается более чем на один порядок в интервале глубин 750—2500 м. На рис. 7-18 (полулогарифмический график) показано увеличение выхода газа и низкокипящих углеводородов с глубиной из керна ряда скважин Парижского бассейна. Увеличение выхода газа и низкокипящих углеводородов с глубиной происходит быстрее, чем углеводородов C_{15+}. Наибольшее увеличение отмечается в интервале 1,5—2 км. Аналогичное значительное увеличение выхода низкокипящих углеводородов уже отмечалось для

глинистого шлама из канадской скважины (рис. 5-13). В этом примере наибольшее увеличение происходило в интервале глубин 1,5—1,7 км.

Филиппи [468] отмечал, что отношение низкокипящих углеводородов к общему содержанию углеводородов в глинистых породах бассейнов Лос-Анджелес и Вентура увеличивается от 10 до 26 % при повышении температуры с 125 до 150°С. В связи с тем, что геотермический градиент в бассейне Вентура равен 2,6°С/100 м, а в бассейне Лос-Анджелес — 3,9°С/100 м, такое повышение температуры должно происходить в интервале глубин 3800—4700 м в первом и 2700—3300 м во втором бассейне. Данные Филиппи совершенно ясно показывают, что именно температура, а не глубина является определяющим фактором генерации углеводородов в материнских породах. Кроме того, эти данные показывают, что генерация низкокипящих углеводородов в интервале 125—150°С в этих бассейнах происходит быстрее, чем генерация углеводородов в целом.

Изменение хемофоссилий при катагенезе. Термическое разложение керогена с образованием нефти, происходящее при катагенезе, приводит к значительным изменениям хемофоссилий, что позволяет использовать их для оценки материнских пород. Преобладание цепей нормальных парафинов с нечетным числом атомов углерода, образованных биологическим путем, исчезает в результате разрыва более крупных молекул и образования молекул меньшего размера и разбавления цепей с нечетным числом атомов углерода равными количествами четных и нечетных цепей благодаря термической деструкции. Структуры холестана, образованные из холестерина, превращаются в разнообразные нафтеновые углеводороды и частично в полициклические ароматические углеводороды. Тетра- и пентациклические конденсированные нафтеновые углеводороды постепенно исчезают, тогда как доля моноциклических нафтенов увеличивается. Наиболее детальное исследование изменений индивидуальных углеводородов в глинистых породах с увеличением глубины погружения было впервые проведено Филиппи [465] на примере бассейнов Лос-Анджелес и Вентура в Калифорнии. Затем были выполнены аналогичные работы Тиссо и др. [608] по Парижскому бассейну и Альбрехта и Уриссона [8] по бассейну Дуала. Этими работами были заложены основы для современного применения хемофоссилий как в качестве чувствительных индикаторов влияния времени и температуры, так и в качестве параметров для корреляции материнских пород и нефтей.

Нормальные парафины с нечетным числом атомов углерода. В своей работе, посвященной углеводородам современных осадков и древних материнских пород, Брей и Эванс [79] устано-

вили, что в *н*-парафиновых цепях происходит уменьшение отношения нечетных гомологов к четным от современных осадков к древним отложениям и нефти. Они рассчитали коэффициент нечетности CPI (Carbon Preference Index), который показывает, во сколько раз в образце больше *н*-парафинов с нечетным числом атомов углерода, чем с четным (табл. 7-7). Они обнаружили, что в илах побережья Мексиканского залива *н*-парафины в диапазоне C_{24}—C_{33} содержат в пять раз больше нечетных углеродных цепей, чем четных. Отношение CPI в парафинах древних глинистых пород составляет от 1 до 3, тогда как в нефти оно равно 1. Было установлено, что в результате преобразования органического вещества к нафтидам добавляются парафины с коэффициентом CPI=1, в связи с чем это отношение уменьшается в глинах в ходе их созревания. В дальнейшем авторы пришли к выводу, что хорошая материнская порода должна генерировать достаточно углеводородов, так чтобы коэффициент CPI содержащихся в ней *н*-парафинов сократился до уровня, соответствующего нефти, т. е. до 0,9—1,3.

Отношения нечетных *н*-парафинов к четным обычно используются для оценки материнских пород, однако при их интрепретации возникает ряд проблем. Одной из них является изменчивость материнского органического вещества. В гл. 4 указывалось, что морские организмы синтезируют цепи с нечетным числом атомов углерода только в низкомолекулярном диапазоне,

Таблица 7-7

Коэффициент CPI *н*-парафинов в интервале C_{24}—C_{33} по данным Брея и Эванса [78] и Кунса и др. [356]

Наземные растения	CPI *	Морские организмы	CPI *
Ячмень	7	Губки	1,2
Кукуруза	5	Кораллы	1,1
Древесные листья	4	Планктон	1,1
Прибрежные осадки		*Глубоководные осадки*	
Бассейны у берегов Южной Калифорнии	2,5—5,1	Желоб Кариако	1,0
Мексиканский залив у берегов Техаса, Луизианы	2,6—5,5		

$$* \text{CPI} = \frac{\%\,(C_{25}-C_{33})\ \text{нечетн.} + \%\,(C_{23}-C_{31})\ \text{нечетн.}}{2 \cdot \%\,(C_{24}-C_{32})\ \text{четн.}}$$

Рис. 7-19. Роль наземных и морских организмов в накоплении нечетных молекул *н*-алканов в осадках (по Ханту [294]).

но не в диапазоне C_{24}—C_{33}. Следовательно, их CPI очень близки к 1 (табл. 7-7). Осадки и породы, содержащие материнское вещество только морского происхождения, будут иметь CPI, равное 1, как на поверхности, так и на любой глубине. В противоположность этому значение CPI наземных растений может достигать 20, а образцы, содержащие заметное количество вещества наземного происхождения, будут обладать значениями CPI, значительно превышающими 1. Однако на практике образцы, подобные образцу глубоководных осадков из желоба Кариако, представленному в табл. 7-7, очень редки. Для образования таких осадков необходимо, чтобы в них не попало ни травянистое, ни древесное органическое вещество.

На рис. 7-19 схематически показано, как цепи с нечетным числом атомов углерода попадают в органическое вещество осадков. Во многих осадках *н*-парафины характеризуются преобладанием гомологов с нечетным числом атомов углерода как в диапазоне высоких, так и низких молекулярных весов. Например, на рис. 7-20 показано распределение *н*-алканов, экстрагированных из четырех образцов горючих сланцев Грин-Ривер из Колорадо. В образце с наименьшей глубины доминируют алканы C_{17} и C_{31}. Первый мог образоваться из озерного планктона или из бактерий. В табл. 4-6 показано, что многие бактерии характеризуются высоким содержанием алкана C_{17}. Алканы C_{29} и C_{31} в этом образце обязаны воскам наземных растений.

На рис. 7-20 также видно, что преобладание нечетных алканов постепенно уменьшается с увеличением глубины погружения отложений и на глубине 914 м оно уже едва заметно. Это результат генерации (под воздействием тепла) полного ряда алканов из керогена горючих сланцев. На рисунке показаны современные, а не максимальные глубины погружения.

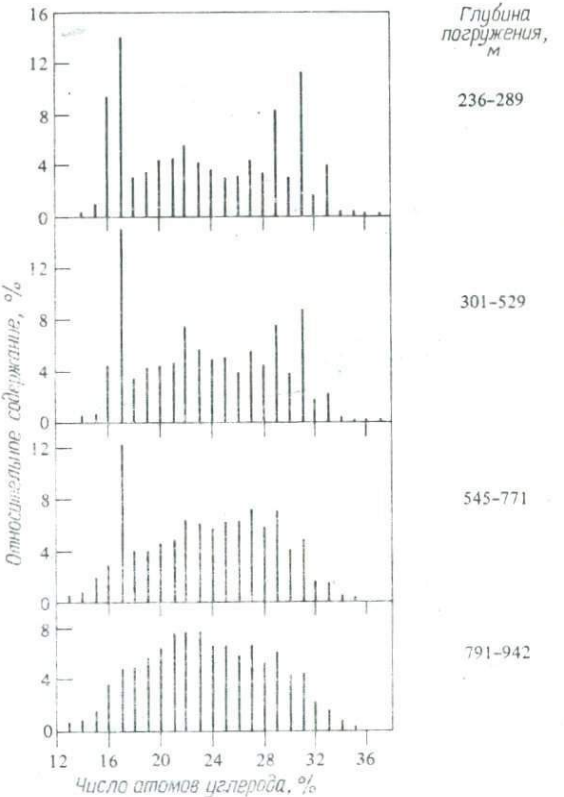


Рис. 7-20. Относительное содержание *н*-алканов C_{14}—C_{36} в парафинах, экстрагированных из горючих сланцев Грин-Ривер, Колорадо (по Андерсу и Робинсону [18]).

Преобладание нечетных парафиновых углеводородов в глинах формаций Грин-Ривер и Уосач бассейна Юинта настолько велико, что сохраняется в парафиновых нефтях (рис. 7-21). Некоторые нефти бассейна Юинта характеризуются наивысшим для нефтей значением CPI, равным 1,6. Другие нефти в этом бассейне, например нефть формации Ред-Уош, имеют величину CPI, изменяющуюся в нормальных пределах, т. е. 0,9—1,3. Нефть формации Коколин (рис. 7-21) характеризуется преобладанием нечетных алканов в диапазоне C_{13}—C_{19}, что характерно для органического вещества морского происхождения. Нефти формаций Джон-Крик и Пайн-Юнит, описанные Мартином и др. [418], также характеризуются преобладанием нечетных алканов в таком же низкомолекулярном диапазоне. В тех

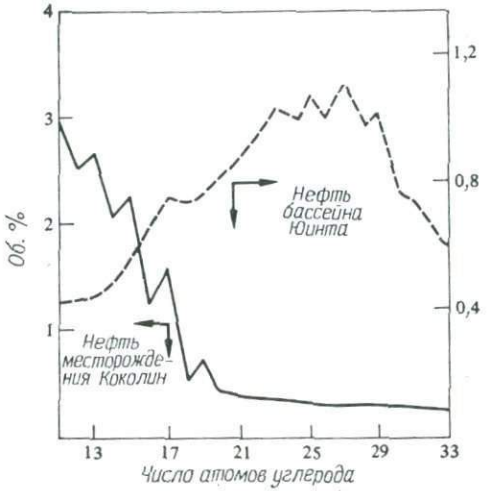


Рис. 7-21. Преобладание нечетных гомологов среди низкомолекулярных алканов нефти, связанной с органическим веществом *морского* происхождения (месторождение Коколин, Мичиган), и среди высокомолекулярных алканов нефти, связанной с органическим веществом неморского происхождения (бассейн Юинта, Юта) (по Мартину и др. [418]).

случаях, когда нефти обладают несколько повышенным коэффициентом CPI ($>1{,}0$), соответственно более высокое отношение отмечается и в зрелых материнских породах.

Изменение распределения *н*-парафинов с глубиной в результате *диагенетических* и катагенетических превращений было установлено в ряде осадочных бассейнов. На рис. 7-22 показано распределение *н*-алканов в C_{12}—C_{33} в *отложениях* бассейна Дуала для того же интервала глубин, что и выход углеводородов, представленный на рис. 4-16. Характер распределения *н*-алканов *на глубине* 1500 м является типичным для алканов в осадках, находящихся на завершающей стадии диагенеза, до начала воздействия значительных температур. Двухвершинность распределения является следствием наличия алканов как морского, так и наземного происхождения. При катагенезе происходят два типа изменений: *постепенное* уменьшение преобладания нечетных алканов вплоть до исчезновения его и смещение пика распределения в сторону низкомолекулярного диапазона *вследствие синтеза* молекул меньшего размера и крекинга крупных молекул. Когда материнская порода достигает значительной степени зрелости, чтобы генерировать достаточное количество нефти, максимум распределения алканов будет отмечаться в интервале C_{13}—C_{18}, причем уменьшение содержания алканов с увеличением длины цепи будет *постепенным*. Таким образом,

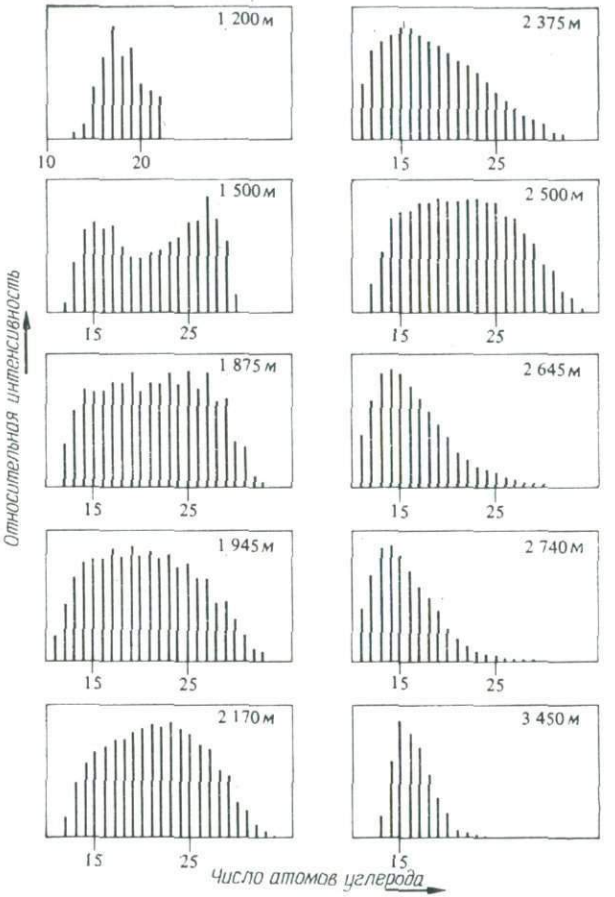


Рис. 7.22. Изменение распределения *н*-алканов с глубиной погружения в верхнемеловых отложениях бассейна Дуала, Камерун (по Альбрехту [7]).

характер распределения алканов на глубине 2375 м отвечает зрелым породам и соответствует пику генерации нефти, как показано на рис. 4-16. Иной характер распределения алканов в образце с глубины 2500 м объясняется отличием исходного органического вещества; для некоторых пород зрелость наступила несколько позже. Однако со временем для органического вещества всех образцов характер распределения будет аналогичен представленному на рис. 7-22 для 2645 м и больших глубин. Распределение алканов в образце с глубины 3450 м соответствует очень зрелой материнской породе, которая уже прошла стадию генерации нефти и находится на стадии генерации

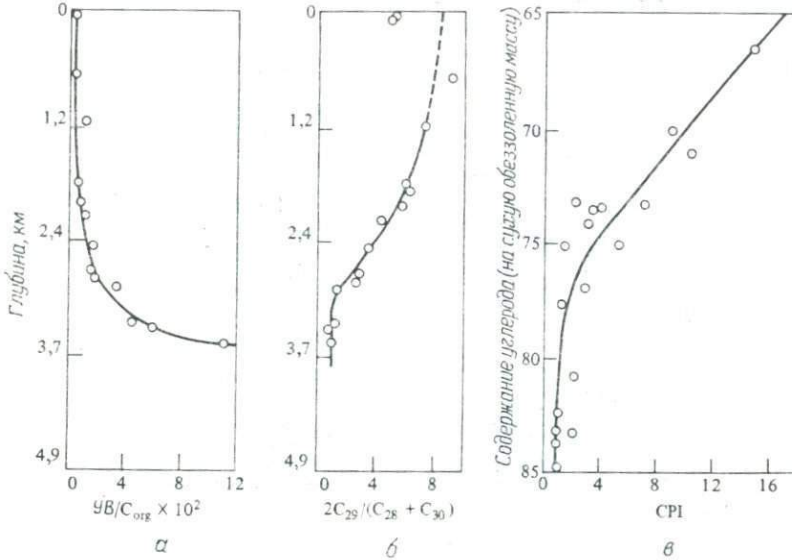


Рис. 7-23. Уменьшение преобладания нечетных углеводородов с повышением температуры (на бо́льших глубинах) (по Филиппи [465] и Бруксу [82]).

а — содержание углеводородов в глинах бассейна Лос-Анджелес; *б* — уменьшение отношения $2C_{29}/(C_{28}+C_{30})$ в этих глинах; *в* — уменьшение CPI *н*-алканов, экстрагированных из австралийских бурых и каменных углей, находящихся на разных стадиях катагенеза.

газа. Изменение в распределении *н*-алканов, показанное здесь, отмечается и в Парижском бассейне, где в глинах Жуи на глубине 700 м распределение *н*-алканов такое же, как в бассейне Дуала на глубине 1500 м, а в глинах Буши Парижского бассейна на глубине 2510 м распределение *н*-алканов такое же, как в бассейне Дуала на глубине 2375 м. Оценка максимальных глубин погружения дается по Парижскому бассейну.

Филиппи [465] отметил, что отношение $2C_{29}/(C_{28}+C_{30})$ в алканах из глин бассейна Лос-Анджелес уменьшается от 8 до 1 на пороге интенсивной генерации нефти (рис. 7-23, *б*). С увеличением выхода углеводородов отношение нечетных алканов к четным уменьшается, как показано на рис. 7-23, *а* и 7-23, *б*. Формула подсчета коэффициента нечетности, использованная при построении последнего графика, отличается от применяемой в этой книге. Как мы уже отмечали в гл. 4, алкан C_{29}, использованный Филиппи, вероятно, является наиболее широко распространенным *н*-алканом наземного происхождения.

Для углей в связи с наземным происхождением их восков характерно сильное преобладание нечетных алканов. Брукс [82] отметил, что значение CPI уменьшается в ходе катагенеза

углей, достигая 1 в каменных углях с высоким выходом летучих компонентов при содержании ~80 % связанного углерода (рис. 7-23, *в*). В восках углей, нефтей или осадочных пород эти изменения обнаруживаются при повышении температуры.

Уменьшение преобладания нечетных алканов над четными может быть смоделировано в лаборатории и использовано для оценки материнского потенциала глубоко погруженных формаций в тех случаях, когда имеются лишь приповерхностные образцы этих отложений. Если кероген способен генерировать нефть, то при умеренном нагревании образца (200—300°С) CPI уменьшится. Если же содержание керогена незначительно или если он способен генерировать только газ, CPI практически не изменится. В табл. 7-8 показано изменение коэффициента преобладания нечетных алканов над четными (OEP — odd-even predominance; формулу расчета см. в прилагаемом словаре) для различных осадочных пород после их прогревания в лаборатории в течение 12 сут при температуре 250°С. Прогревание образцов производилось в герметическом сосуде в вакууме. Подготовка образцов к прогреванию включала высушивание

Таблица 7-8

Влияние прогревания в лаборатории (в течение 12 сут при 250 °С) на образцы типичных осадочных пород (морского и смешанного происхождения) с высоким содержанием органического вещества [Эрдман, личное сообщение]

Район отбора образцов	Возраст пород	Глубина, м	$Л_2/Л_1$ *	OEP	
				До прогревания	После прогревания
Северное море	Миоцен	1665	0,80	1,7	1,1
То же	„	1667	0,87	2,1	1,7
„	„	1680	0,73	12,7	1,1
„	„	1701	0,30	1,83	1,09
Аляска, сев. склон	Палеоцен	3221	0,44	2,7	1,3
Луизиана **	Плейстоцен	862	0,27	4,3	1,4
Луизиана **	„	1814	0,11	4,0	1,1
Папуа Новая Гвинея	Ср. плиоцен	2203	0,32	3,3	2,2
То же	В. плиоцен	3352	0,15	2,6	2,0

* $Л_1$ — содержание липидов (битумоидов.— *Ред.*) в исходном образце; $Л_2$ — содержание липидов, новообразованных в результате прогревания образцов.

** Луизиана, внешний континентальный шельф.

при отрицательной температуре, экстрагирование растворителями, высушивание и восстановление содержания воды. После прогревания образцы снова высушивались при отрицательной температуре и подвергались экстракции. Фракция *н*-алканов выделялась из битумоида путем адсорбционной хроматографии и аддукции мочевиной, предшествующих газовой хроматографии.

В образцах из Северного моря отмечается значительное уменьшение значения OEP, указывающее на то, что они представляют потенциально хорошую материнскую породу. В образцах из Папуа Новой Гвинеи образовалось мало дополнительных липидов, а OEP не опустилось ниже 2, что говорит о том, что они представляют плохую нефтематеринскую породу. При нагревании образцов из Северного моря в них образовалось гораздо больше липидов, чем в образцах из Новой Гвинеи.

Исследование Эрдманом (личное сообщение) образцов, полученных при глубоководном морском бурении, позволяет предположить, что время также может быть важным фактором, влияющим на уменьшение OEP. На рис. 7-24 представлены данные Эрдмана для большого числа глубоководных морских образцов различного возраста, отобранных с разных глубин. Ни один из этих образцов не подвергался воздействию температур, превышающих 50 °С. Несмотря на значительный разброс значений OEP вследствие различного участия наземного и морского материала в составе органического вещества, совершенно очевидно общее уменьшение коэффициента OEP с возрастом пород. Эрдман также сгруппировал образцы по трем глубинным интервалам и не обнаружил связи OEP с глубиной. Он пришел к выводу, что в молодых осадках OEP никогда не превышает 10 и со временем этот коэффициент непрерывно уменьшается независимо от температуры.

Никсон [447] использовал отношение нечетных гомологов к четным для алканов, экстрагированных из глин формации Моури (северо-запад США), чтобы оценить их нефтематеринский потенциал. Он установил, что в пределах широкого пояса, простирающегося от восточного Вайоминга на север через восточную Монтану и западную часть Северной и Южной Дакоты, общий выход битумоида из глин Моури характеризует их как хорошие нефтематеринские породы. Однако высокие значения CPI указывают на недостаточную генерацию нефти, за исключением тех районов, где глины Моури опускались на глубину, превышающую 2100 м, т. е. восточного Вайоминга и пограничных частей штатов, примыкающих к нему. Сравнение значений CPI для нематеринских и материнских отложений формации глин Моури представлено в табл. 7-9. В связи с тем, что нефти формаций Мадди и Ньюкасл, источником которых считается

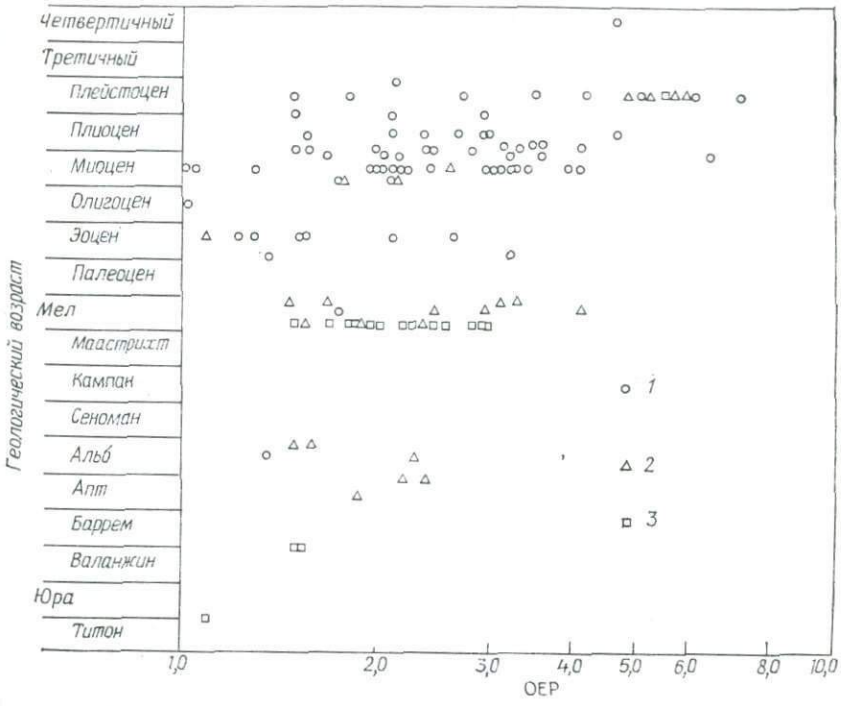


Рис. 7-24. Изменение отношения OEP в отложениях различного возраста по Эрдману (личное сообщение).

Образцы получены при выполнении Программы глубоководного морского бурения DSDP. *1* — образцы с глубины 0—500 м от поверхности осадков; *2* — образцы с глубины 500—1000 м; *3* — образцы с глубины более 1000 м.

формация Моури, имеют значение CPI от 0,9 до 1,15, Никсон пришел к выводу, что нефтематеринские породы должны характеризоваться значениями CPI не более 1,2. Уменьшение CPI до 1,2 происходит на глубине около 2130 м.

Пример с глинами Моури демонстрирует различие значений CPI в незрелом и зрелом керогенах (при условии, что они способны генерировать нефть). Кероген древесно-углистого типа сможет генерировать главным образом газ, и CPI алканов в его составе при созревании изменится мало. Так, органическое вещество глин формации Пирр мелового возраста (Вайоминг) содержит алканы с CPI ~ 3, а у алканов непосредственно подстилающей глинистой формации Найобрара это отношение составляет от 1,3 до 1,5. Обе формации залегают достаточно глубоко, чтобы образовывать нафтиды, однако глины Пирр будут генерировать в основном газ, так как CPI содержащихся

Таблица 7-9

CPI глин формации Моури, бассейн Паудер-Ривер, по Никсону [447]

Район отбора проб	Глубина, м	CPI
Потенциально-нефтематеринские отложения		
Графство Мерсер, Сев. Дакота	1128	2,22
Графство Паудер-Ривер, Монтана	1615	1,99
Графство Фримонт, Вайоминг	1890	1,66
Нефтематеринские отложения		
Графство Найобрара, Вайоминг	2164	1,14
Графство Натрона, Вайоминг	2774	1,08
Графство Карбон, Вайоминг	4115	1,09

в них алканов не уменьшается с глубиной погружения, что должно было бы произойти при нефтегенерации.

Отношение нечетных алканов к четным в диапазоне C_{24}—C_{33} не может быть использовано для оценки нефтематеринского потенциала раннепалеозойских отложений в связи с отсутствием в то время наземной растительности. Кроме того, использование отношения нечетных алканов к четным мало эффективно для карбонатных отложений, содержащих в основном кероген морского происхождения, в котором имеется либо одинаковое количество нечетных и четных алканов, либо четные преобладают в высокомолекулярном диапазоне.

Изменения, происходящие в других углеводородных структурах при катагенезе. Стероиды (рис. 4-4) и тритерпеноиды (гопен на рис. 4-8) являются источником тетра- и пентациклических нафтенов с конденсированными ароматическими кольцами в органическом веществе материнских пород и в конечном счете — в нефтях. Эти нафтеновые кольца оптически активны. Под воздействием увеличивающейся при погружении температуры кольца изменяются и претерпевают ароматизацию, превращаясь в оптически неактивные структуры. Этим объясняется, почему калифорнийские молодые нефти третичного возраста оптически более активны, чем древние палеозойские нефти Пенсильвании.

Луи [389], изучивший тоарские глины Парижского бассейна, отмечал значительное уменьшение с глубиной оптической активности битумоидов, экстрагированных из глин. Наиболее

резкое уменьшение оптической активности происходит на пороге зоны интенсивной генерации нефти. Это уменьшение оптической активности нафтенов в глинах происходит как в результате разбавления нафтенов новообразованными углеводородами, так и вследствие их термического превращения.

Процентное содержание нафтенов в насыщенных углеводородах, экстрагированных из глин бассейнов Лос-Анджелес и Парижского, изменяется с глубиной в полном соответствии с этой тенденцией. На рис. 7-25, *а* показано изменение процентного содержания нафтеновых структур разного типа в Парижском бассейне в интервале глубин 700—2510 м. Уменьшение содержания тетра- и пентациклических нафтенов при увеличении количества моно- и бициклических нафтенов очевидно. На рис. 7-25, *а* аналогичные изменения показаны и для насыщенных углеводородов из глин бассейна Лос-Анджелес. Увеличение общего содержания насыщенных углеводородов с глубиной погружения отложений Парижского бассейна позволяет рассматривать эти изменения в основном как результат разбавления нафтенов новообразованными углеводородами. Однако Тиссо и др. [608] также показали, что отношение содержания ароматических колец к нафтеновым в углеводородах, экстрагированных из глин, увеличивается более чем вдвое в интервале глубин, представленном на рис. 7-25, *а*; это указывает на некоторое термическое превращение. На рис. 7-26 показаны реакции, которые могут происходить в глинах. Холестерин и тритерпеновый спирт являются типичными примерами тетра- и пентациклических структур, образованных живыми организмами, которые могут участвовать в строении керогена. Возможна их ароматизация в результате реакций отщепления водорода и отрыв некоторых боковых цепей с образованием структур, показанных в центре рис. 7-26. Дальнейшее термическое превращение может привести к образованию небольших ароматических и нафтеновых молекул, показанных в нижней части рисунка. Отмечается общая тенденция перехода от тетра- и пентациклических нафтенов к моно- и бициклическим нафтенам и ароматическим соединениям.

Молекулярные структуры стеранов, пентациклических тритерпанов, каротанов и ликопанов (рис. 7-26 и 4-7) обнаружены во многих кайнозойских глинах и нефтях, но они почти всегда отсутствуют в палеозойских нефтях. Многие гомологи этих соединений были выделены из горючих сланцев, поскольку высокое содержание углеводородов позволяет провести более детальный анализ индивидуальных молекулярных структур. Например, эоценовые Мессельские горючие сланцы в ФРГ и горючие сланцы Грин-Ривер в Колорадо содержат большое количество стеранов и тритерпанов. Более древние триасовые горючие

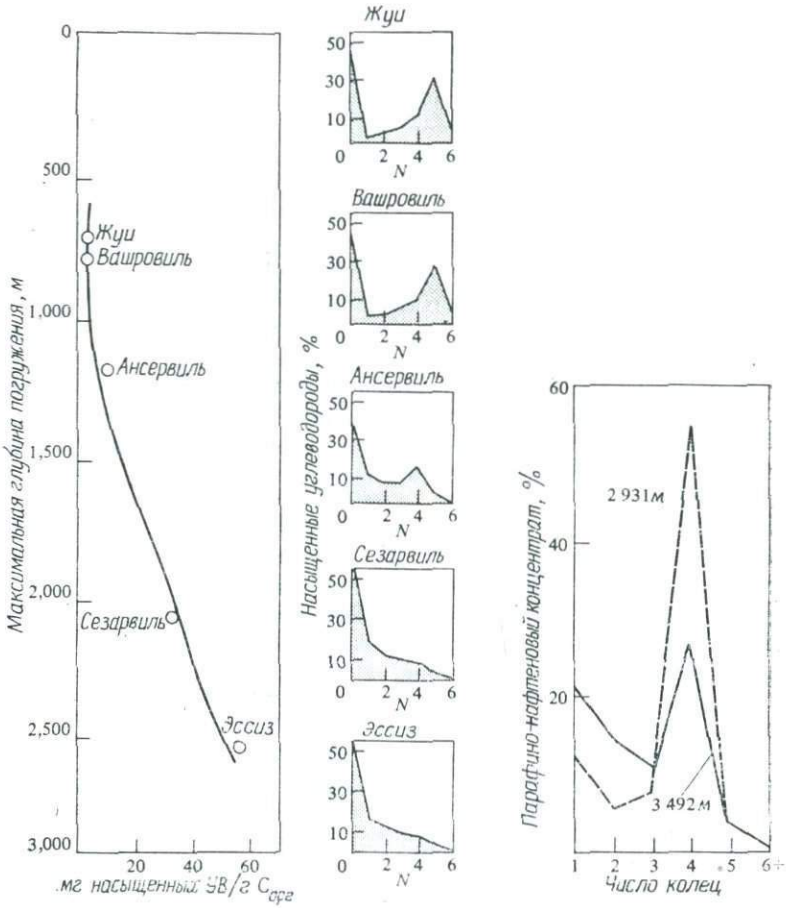


Рис. 7-25. Увеличение процентного содержания моноциклических и бициклических нафтенов, образованных термическим путем, и уменьшение биологических тетра- и пентациклических нафтенов с глубиной среди насыщенных углеводородов, экстрагированных из тоарских юрских глин Парижского бассейна (*а*, по Тиссо и др. [611] и плиоценовых глин бассейна Лос-Анджелес (*б*, по Филиппи [465]).

N — число нафтеновых колец.

сланцы Серпанио в Швейцарии и горючие сланцы Лео пенсильванского возраста в Вайоминге не содержат этих структур. Горючий сланец Ирати пермского возраста, залежи которого в Бразилии простираются на расстояние 1700 км, хотя также весьма древний, однако в ряде мест он не был достаточно прогрет, чтобы в нем произошли изменения, показанные на

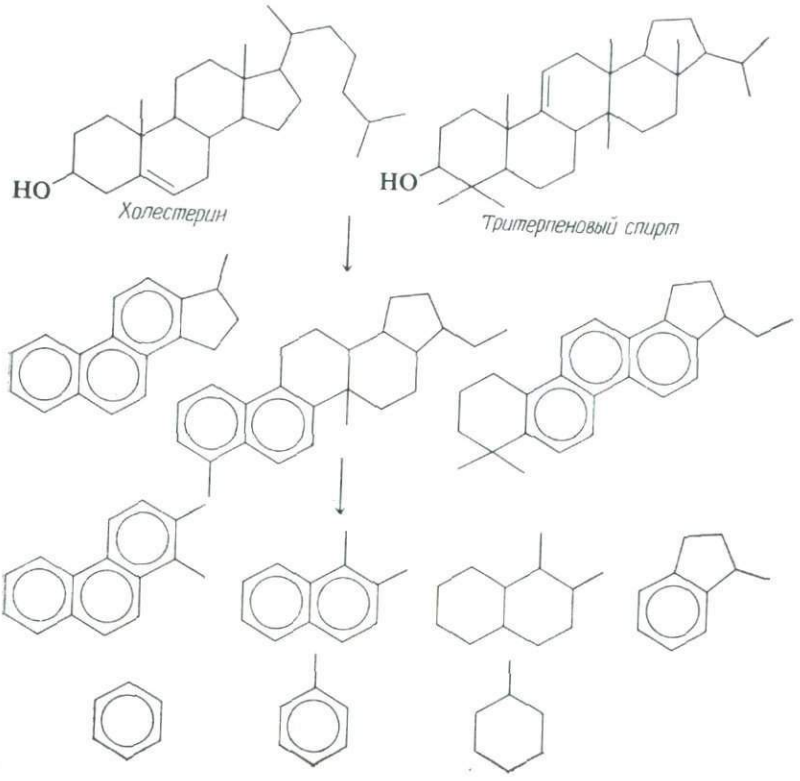


Рис. 7-26. Созревание тетра- и пентациклических конденсированных нафтенов — хемофоссилий до моно- и бициклических нафтенов и ароматических соединений с повышением температуры.
Конденсированные нафтены оптически активны, тогда как большинство продуктов их превращения неактивно. Эти структуры, или их гомологи, были выделены из экстрактов из глин или из нефтей.

рис. 7-26. Поэтому, как видно на рис. 7-27, горючий сланец Ирати богат терпанами, стеранами, каротанами и изопреноидными разветвленными парафинами. Кероген сланцев Ирати аморфного типа и образовался из водорослей. За свою историю, охватывающую 250 млн. лет, он не погружался глубоко и претерпел незначительные изменения. Горючие сланцы Ирати очень богаты тяжелыми углеводородами (рис. 7-1), несмотря на то что они характеризуются недостаточно высокой степенью зрелости.

Хлорофилл. Наиболее широко распространенным представителем хемофоссилий является хлорофилл — зеленый пигмент растений. Основная тетрапирольная структура хлорофилла (рис. 4-6) в процессе созревания дает начало сотням или даже

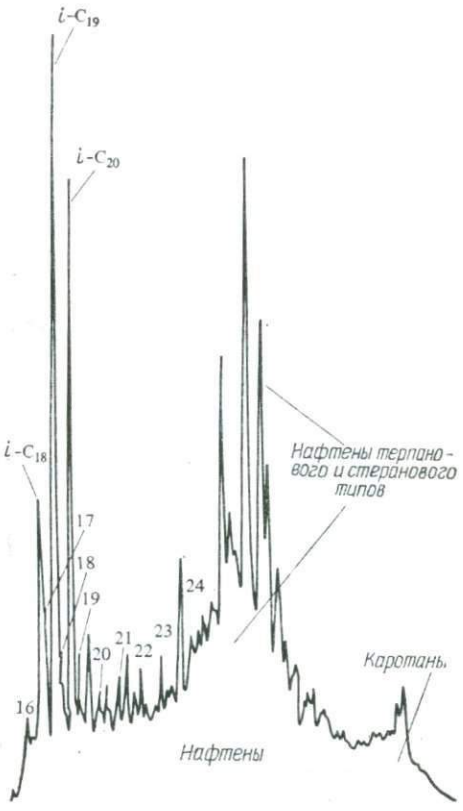


Рис. 7-27. Хроматограмма парафино-нафтеновых углеводородов C_{15+} горючих сланцев Ирати.

Изопреноидные (*i*) углеводороды C_{18}, C_{19} (пристан) и C_{20} (фитан) преобладают; отмечены также терпаны, стераны и каротаны.

тысячам гомологов. Спектр хлоринов из очень молодых осадков весьма резкий и четкий, но с течением времени и увеличением глубины погружения отложений очень расширяется. Бейкер и Эглинтон [38] исследовали изменение состава производных хлорофилла в образцах, полученных в результате глубоководного морского бурения. Главное изменение, происходящее в зеленых хлоринах в результате повышения температуры и увеличения времени ее воздействия,— это их постепенная ароматизация до красных порфиринов. Установлено, что свободные порфирины, не связанные с металлами, содержатся в очень малом количестве в отложениях всех возрастов, находящихся на любых глубинах. Сразу же после образования порфирины объединяются (chelate) сначала с никелем, а затем при более высоких температурах, с ванадильной группой (V=O). Большинство порфиринов кайнозойских отложений, исследованных Бейкером и Эглинтоном, содержали только никель, тогда как в об-

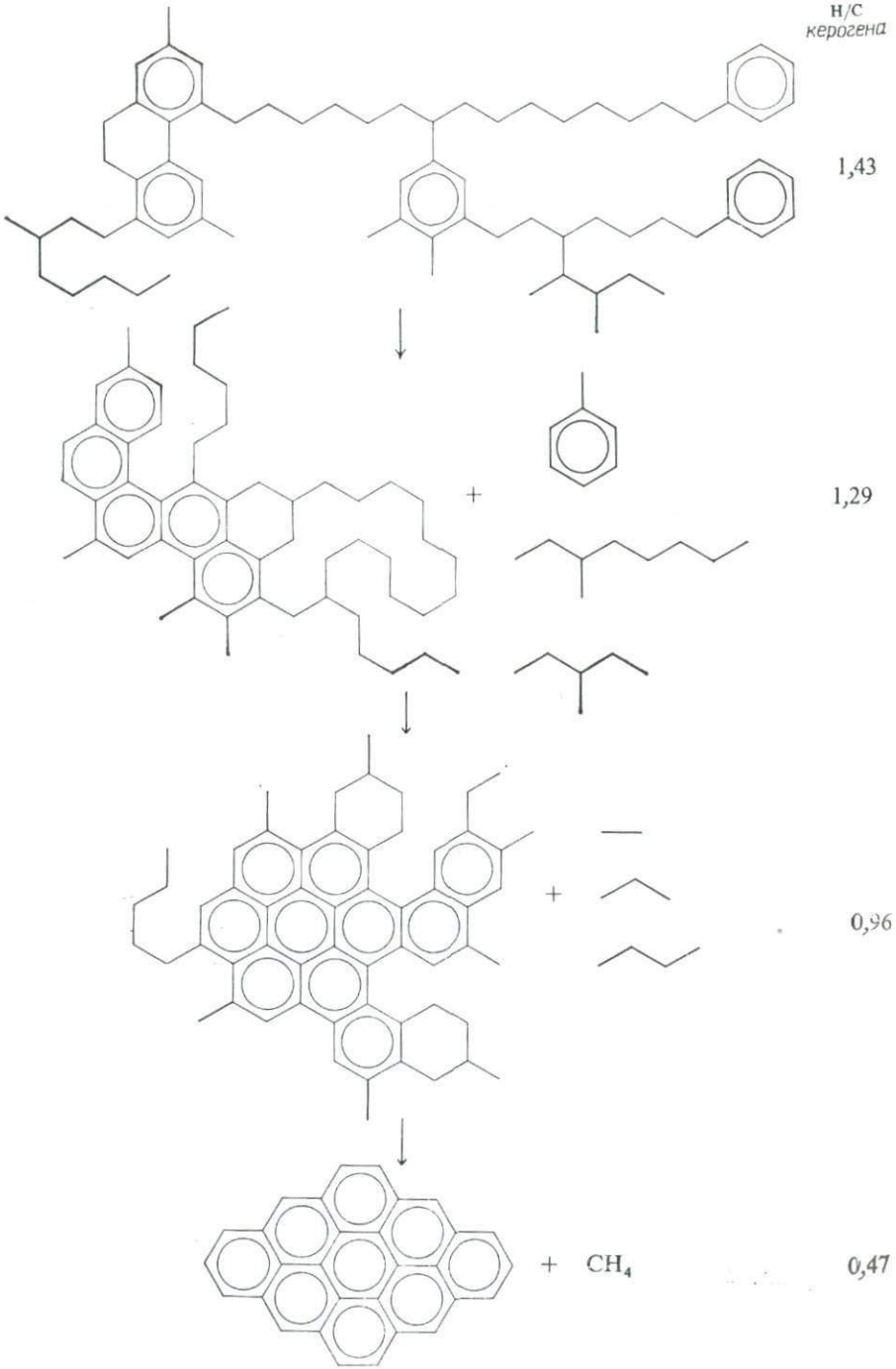
разцах раннемелового возраста отношение Ni/V равнялось трем. Большая часть этих образцов не подвергалась воздействию температур выше ~50°С. Ванадиловые порфирины обычны в кайнозойских нефтях и материнских отложениях, подвергавшихся существенным катагенетическим (температурным) воздействиям.

Более важная роль температуры по сравнению с временем становится очевидной при сравнении более древних незрелых горючих сланцев Ирати пермского возраста (рис. 7-27) с более молодыми, но несколько более зрелыми горючими сланцами Грин-Ривер эоценового возраста. Первые содержат никелевые порфирины, последние — ванадил-порфирины.

Пристан и фитан (рис. 4-6) — изопреноидные углеводороды, образованные из фитольной цепи хлорофилла,— широко распространены как в тонкозернистых отложениях, так и в нефтях. При диагенезе и на ранних стадиях катагенеза отношение пристан/фитан обычно увеличивается. Брукс и др. [83] отметили, что это отношение достигает своего максимума в зрелых австралийских углях. Этот максимум соответствует наиболее зрелым каменным углям с высоким выходом летучих компонентов ($C^r = \sim 84\ \%$) и отмечается после максимума нефтеобразования.

Эксперименты по термическому превращению керогена. Анализ образцов глин, отобранных из обнажений или из скважин с небольшой глубины, может показать, что они богаты сапропелевым керогеном, но слишком незрелы, чтобы генерировать нефть. Возникает вопрос: сколько нефти и газа способен генерировать этот кероген, если он будет подвержен воздействию более высоких температур? С помощью прогревания образца в инертной атмосфере в лаборатории можно имитировать естественные условия, позволяющие оценить материнский потенциал такой породы. На рис. 7-28 представлена схема этого процесса, начинающегося с гипотетического керогена, имеющего отношение H/C, равное 1,43. Кероген может разлагаться с образованием небольших молекул, например, толуола, 3-метилоктана и 3-метилпентана. Водород, необходимый для этих соединений, образуется из керогена в результате конденсации колец. Этот процесс продолжается при удалении водорода из нафтеновых колец в ходе их ароматизации. Сначала образуется нефть, затем конденсат и в конечном счете метан. Постепенно кероген теряет больше водорода, чем углерода, пока он не становится похожим на графит (нижняя часть рис. 7-28).

Горохов и др. [235] с помощью лабораторного эксперимента показали, что морские водоросли, наиболее распространенные организмы докембрия, под действием высоких давлений и температур превращаются в графит. Образцы, находящиеся под


H/C
керогена
1,43
1,29
0,96
0,47
+
+
+ CH_4

давлением 15 000 атм, подвергались нагреванию; первые пики графита на рентгенограмме появились при температуре 875°С. Сложный профиль дифракционных линий указывает на то, что кроме полностью упорядоченного графита в образцах сохраняется углерод с неупорядоченной структурой. Нагревание при атмосферном давлении не приводит к графитизации керогена. Процесс протекает тем интенсивнее, чем выше температура и давление. В природных условиях для графитизации органических соединений при небольших температурах и умеренных давлениях требуются миллионы лет.

Процесс превращения керогена (рис. 7-28) для простоты иллюстрируется лишь изменением структур углеводородов. В типичном керогене на каждые 10—20 атомов углерода приходится один атом кислорода, содержание азота и серы еще ниже. При разложении керогена могут высвобождаться липиды, не являющиеся углеводородами (спирты, кетоны и жирные кислоты), которые, однако, способны последовательно восстанавливаться до углеводородов. Кроме того, неуглеводородные липиды, содержащиеся в породе, могут образовывать углеводороды независимо от керогена. При оценке потенциала материнских пород совершенно безразлично, образованы углеводороды непосредственно из керогена или косвенным путем, в результате восстановления неуглеводородных липидов, содержащихся в породе, так как результаты большинства исследований генерации углеводородов (рис. 7-11) показали, что образование как неуглеводородных, так и углеводородных соединений за порогом интенсивной генерации увеличивается экспоненциально с глубиной. Количество неуглеводородных липидов, содержащихся в породе на стадии диагенеза, значительно уступает их количеству, образовавшемуся из керогена при катагенезе.

Харвуд [257] прогревал образцы термически незрелого керогена, освобожденного от минеральной массы, при температурах от 250 до 450°С в течение нескольких суток и измерял выход жидких и газообразных продуктов одновременно с наблюдением за изменениями в составе керогена. Пик генерации жидких продуктов соответствовал содержанию 77—85 % углерода в керогене (87 % для керогена с высоким содержанием водорода). В конце пика «нефтеобразования» отношение H/C для керогена составляло около 0,8. У витринитов и лейптинитов

Рис. 7-28. Термическое изменение керогена, включающее реакции диспропорционирования водорода, при которых кероген теряет водород и последовательно образуются бензин, жирный газ и сухой газ.

Кероген, обедненный водородом, конденсируется и ароматизируется, переходя в конечном счете в графит.

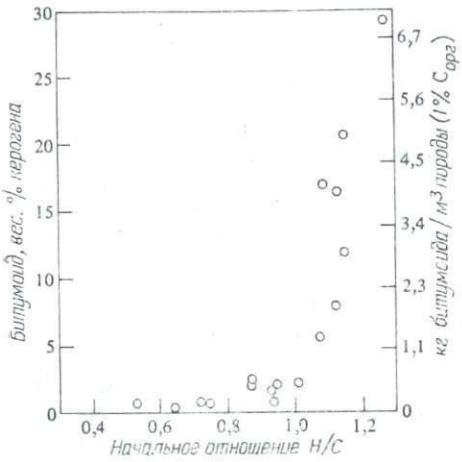


Рис. 7-29. Связь между максимальной генерацией битумоидов (углеводороды + (N, S, O-компоненты) и начальным отношением H/C в нефте- и газогенерирующем керогене (по Харвуду [257]).

Образцы керогена, выход битумоидов из которого был усилен воздействием термического крекинга, на график не нанесены.

каменных углей первый скачок углефикации (значительное изменение их химических и оптических свойств) происходит при содержании в них углерода, равном 80 %, что соответствует содержанию углерода в керогене во время максимального нефтеобразования [577].

Харвуд нашел, что пик образования газа соответствует содержанию 85—89 % углерода в керогене (до 92 % для керогена с высоким содержанием водорода). Отношение H/C во время пика генерации газа колеблется от 0,8 до 0,4. В каменных углях содержание углерода 87 % соответствует второму скачку углефикации, когда происходит увеличение генерации метана из углей.

На графике Харвуда (рис. 7-29) представлена связь между максимальным количеством генерируемого битумоида (в вес. % количества керогена) и начальным отношением H/C для нефте- и газообразующих керогенов. Под битумоидами здесь понимаются углеводороды и неуглеводородные соединения, растворимые в бензоле. Битумоид на 60—70 % представлен углеводородами, так что график для чистых углеводородов будет аналогичен изображенному на рис. 7-29, но значения по оси ординат должны быть уменьшены примерно на $^1/_3$. Из графика видно, что только керогены с отношением H/C, превышающим 1, генерируют значительное количество нефти.

На рис. 7-30 показана связь между максимальным количеством генерированного углеводородного газа и начальным отношением H/C в керогене [257]. Бóльшая часть типов керогена с отношением H/C выше 1 (нефтеобразующие типы) генерирует вдвое больше газа, чем кероген с отношением H/C ниже 0,8.

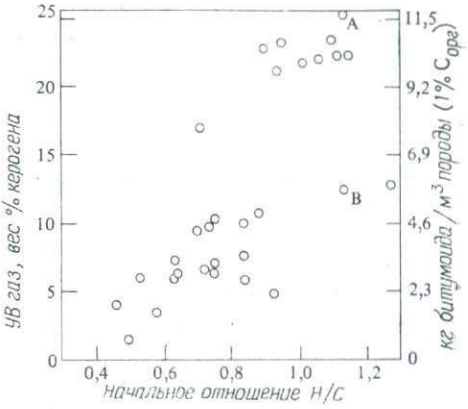


Рис. 7-30. Связь между максимальной генерацией газа и начальным отношением H/C в нефте- и газогенерирующем керогене (по Харвуду [257]).

A — газ, образованный из керогена, плюс газ, образованный в результате крекинга нефти, генерированной вначале из нефтеобразующего керогена; *B* — газ, образованный только из керогена того же образца.

Это связано с тем, что сначала образуется нефть, а затем она преобразуется в газ. Точка *A* на рис. 7-30 показывает общий выход газа из нефтематеринского керогена отложений Черри-Каньон пермского возраста (Западный Техас). Точка *B* показывает количество газа, образованного непосредственно из керогена. Газ *A* отличается от газа *B* наличием в нем газа, образовавшегося в результате крекинга генерированной ранее нефти. Сравнение данных Харвуда, полученных для других типов нефтеобразующего керогена, показало, что большинство из них генерирует примерно то же количество газа, что и газообразующий кероген, если исключить газ, генерируемый в результате крекинга образованной ранее нефти. В природных условиях этот газ также будет входить в общее количество образовавшегося газа, а это значит, что значительная часть газа в осадочных бассейнах образуется в результате крекинга нефти, еще находящейся в материнской породе. В бассейнах, содержащих только нефтематеринский кероген, она составит половину всего газа, а в бассейнах с равным содержанием нефте- и газоматеринского керогена — одну треть.

Из рис. 7-29 также видно, что около 10 % нефтематеринского керогена преобразуется в жидкие углеводороды, и еще 5 % — в гетеросоединения. Кероген с наивысшим отношением H/C характеризуется наибольшим образованием битумоида (около 28 %). В среднем около 7 % газоматеринского керогена преобразуется в углеводородный газ (рис. 7-30). Эти данные согласуются с результатами полевых исследований, которые показали, что при катагенезе от 10 до 15 % керогена превращается в углеводороды [371, 611].

Типы керогена, называемые Харвудом нефтематеринскими, по диапазону значений отношения H/C соответствуют лейптини-

товому (аморфному, водорослевому, травянистому) органическому веществу, тогда как газоматеринский кероген характеризуется отношением H/C, типичным для гумусового наземного вещества. Некоторые угли, исследованные Харвудом, характеризуются выходом углеводородных газов, сопоставимым с выходом газов из газоматеринского керогена.

Методы, применяемые для определения степени зрелости материнских пород. Для оценки нефтематеринских пород необходимы методы, позволяющие определить степень зрелости керогена, т. е. ответить на вопросы: прошел ли кероген порог интенсивного нефтеобразования? Находится ли он на стадии нефте- или газообразования, или же прошел через эти стадии? Если порода не подвергалась воздействию температуры, достаточной для генерации нефти, она может содержать только биогенный метан или тяжелую асфальтовую биогенную нефть (миграция из более глубокозалегающих пластов не учитывается). Если же порода подвергалась воздействию слишком высокой температуры или же длительному прогреву, она может содержать только графит и метан. Геохимиками и палинологами разработаны различные методы оценки степени зрелости керогена. За последние 20 лет эти методы достигли высокого уровня, позволяющего использовать их не только для исследования степени зрелости органического вещества, но и для определения происхождения отложений и интерпретации литогенетической и тектонической истории бассейнов.

Теория углеродного коэффициента и отношения C_r/C_t. Карбонизация, или метаморфизм угля — явление хорошо известное. Еще в начале девятнадцатого столетия Рено [490] предложил классификацию углей, основанную на содержании в них кислорода. Позднее в 1873 г. Хилт [269] показал, что содержание в каменных углях нелетучего, или связанного, углерода повышается с увеличением глубины погружения и температуры. Это явление известно как правило Хилта; оно было подтверждено во всех угольных бассейнах, за исключением тех участков, где на величину нормального геотермического градиента влияли локальные интрузии.

Геологи-нефтяники уже давно заметили связь между распределением нефти и метаморфизмом углей, охарактеризованным Хилтом. Эту связь отмечал Уайт [657], который показал, что месторождения нефти на востоке США приурочены к районам, где ассоциирующиеся с ними угли содержат менее 60 % связанного углерода. Скоплениям газа соответствует содержание связанного углерода 60—65 %, при содержании связанного углерода более 70 % отсутствуют как залежи нефти, так и газа. Определение содержания нелетучего (связанного) углерода проводилось весьма просто: образец угля взвешивался, прогре-

вался в закрытом контейнере с небольшим отверстием для сбора летучих соединений, затем повторно взвешивался и прокаливался при открытом контейнере до окисления всего углерода, после чего взвешивался окончательно. В связи с тем, что в открытом контейнере происходит сгорание всего органического вещества, разница между первым и последним взвешиванием будет представлять общий обеззоленный органический углерод. Разница между вторым и последним взвешиванием равна содержанию нелетучего углерода. Процентное содержание связанного углерода, или углеродный коэффициент, рассчитывается путем деления содержания нелетучего углерода на содержание общего углерода и умножения на 100. Конечным результатом подобных исследований являются карты изокарб—линий, соединяющих точки равных содержаний связанного углерода в угле. Том [600] в 1934 г. опубликовал карты изокарб перспективных на нефть районов США.

Теория углеродного коэффициента в основном была правильной. При созревании углей происходит созревание и стратиграфически эквивалентных им материнских пород, а порог интенсивного нефтеобразования примерно соответствует стадии твердых бурых углей (subbituminous). Генерация нефти в материнских породах заканчивается в конце стадии каменных углей с высоким выходом летучих компонентов, а основная генерация метана заканчивается к концу стадии каменных углей с низким выходом летучих компонентов.

Несмотря на то что теория углеродного коэффициента являлась ключом к распознаванию нефтематеринских пород, на пути ее применения встала непреодолимая преграда — проблема отбора образцов. Образцы углей, взятые из обнажений на поверхности, не могут использоваться для характеристики глубоко погруженных отложений, которые, как правило, подверглись воздействию более высоких температур. Подходящие образцы углей редко можно извлечь из бурового шлама. Поэтому очень трудно получить точные значения углеродного коэффициента по разрезу скважины.

Гранш и Эйсма [238] решили эту проблему путем определения значений углеродного коэффициента по нерастворимому органическому веществу осадочных пород. Они обрабатывали образцы шлама, полученного при бурении скважины, органическими растворителями для удаления битумонда и соляной кислотой для удаления карбонатного углерода. Аликвотные доли остатка сжигались на воздухе для определения содержания общего органического углерода (C_t) и в азоте при максимальной температуре 900°C для определения содержания летучего органического углерода. Разница между значениями общего и летучего органического углерода составляет содержание неле-

тучего органического углерода, или углеродный остаток (C_r). Отношение содержания нелетучего углерода к общему (C_r/C_t) соответствует углеродному коэффициенту, рассчитанному для углей. Эта методика позволяет определять изменение углеродного коэффициента с глубиной по керогену, содержащемуся в образцах пород, полученных из любой скважины.

Однако методика, использующая отношения C_r/C_t, оказалась не столь удачной, как ожидалось, из-за того, что количество нелетучих продуктов, образующихся в ходе созревания керогенов разных типов (лейптинитового, витринитового и т. д.), различно. В методике Уайта для определения углеродного коэффициента использовались угли, представленные в основном витринитом, тогда как состав керогена в значительной степени варьирует. Отношение C_r/C_t «работало» бы гораздо лучше, если бы можно было анализировать только частицы витринита или лейптинита. Поэтому методика, в которой используется отношение C_r/C_t, вытесняется другими методиками, основанными на изучении созревания керогена одного типа.

Изменение цвета экзинита. Палинологи выделяют гистрихосферид, споры и зерна пыльцы из породы путем растворения минеральной части в соляной и плавиковой кислотах. Эти микрофоссилии используются для стратиграфической корреляции и определения возраста пород. В результате исследований спор и пыльцы под микроскопом в проходящем свете палинологи установили, что их цвет с глубиной отбора образцов меняется от светлого до темного. Позднее микроскопы были оборудованы устройствами для замера показателя световой абсорбции, с помощью которой устанавливалась степень зрелости спор и пыльцы. В результате анализов спор и пыльцы из углей с установленной степенью углефикации появилась возможность коррелировать данные, основанные на показателе световой абсорбции спор и пыльцы, с содержанием связанного углерода (углеродным коэффициентом). Эта методика имеет все достоинства метода C_r/C_t, и, кроме того, здесь устраняется проблема смешанного состава керогена, так как изменение показателя световой абсорбции с глубиной определяется по одному и тому же виду спор или зерен пыльцы. Гутьяр [248], усовершенствовавший методику исследований по материалу из скважин, давно установил, что различные типы спор и пыльцы на одинаковом стратиграфическом уровне характеризуются разной степенью зрелости. На рис. 7-31 приведено сравнение изменения показателя световой абсорбции трех различных типов спор и пыльцы. В ходе созревания органическое вещество типа I характеризуется наибольшими изменениями, а типа III — наименьшими. На одном уровне зрелости (A) все три типа обладают различным показателем световой абсорбции, а при одинаковом значе-

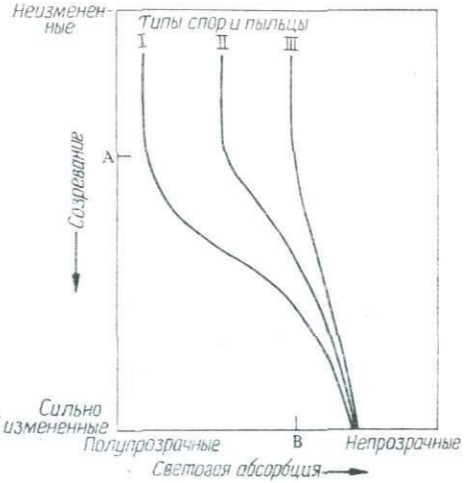


Рис. 7-31. Сопоставление диапазонов световой абсорбции трех типов экзины (по Гутьяру [248]).

Для определения изменений органического вещества, происходящих в ходе созревания, используются споры и пыльца типа I.

нии этого показателя (B) для различных типов спор и пыльцы уровень их созревания различен. Таким образом, совершенно ясно, что данная методика дает правильные результаты лишь при изучении изменений с глубиной однотипных спор и пыльцы.

Используя микрофоссилии только типа I, Гутьяр разработал чрезвычайно точную корреляцию их с углеродным коэффициентом. На рис. 7-32 представлен разрез эоценовых и более молодых отложений от Хьюстона на юг, к техасскому побережью Мексиканского залива. Изокарбы, эквивалентные углеродному коэффициенту углей от 55 до 90, указывают на высокий геотермический градиент в южной части. Так как самые крупные нефтяные месторождения мира приурочены к отложениям с углеродным коэффициентом от 50 до 70, то наиболее перспективными в этом районе являются нижнемиоценовые и олигоценовые (толща Фрио) отложения, тогда как толща Виксбург и более глубокозалегающие части разреза могут содержать только газ в уменьшающемся с глубиной количестве при условии отсутствия возможностей значительной вертикальной миграции нефти и газа из материнских отложений.

Стэплин [580] разработал относительно простую и быструю методику оценки зрелости керогена по изменению его цвета. Методика стандартной палинологической обработки образцов была усовершенствована таким образом, чтобы исключить возможность даже частичного изменения цвета. Определение цвета проводится только на частицах растительного происхождения, имеющих вначале желтый, желтовато-зеленый или светло-оранжевый цвет. Для этого используются споры, пыльца, кутикула растений, водоросли и аморфное органическое вещество, цвет

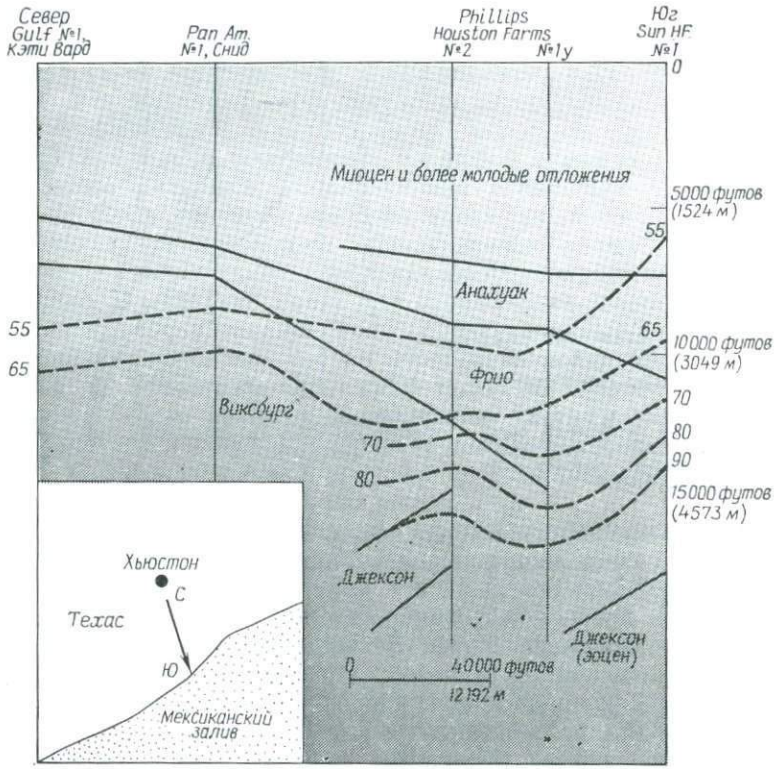


Рис. 7-32. Меридиональный геологический разрез техасского побережья Мексиканского залива, иллюстрирующий увеличение степени зрелости керогена с глубиной (по Гутьяру [248]).

Сплошные линии — стратиграфические границы; пунктирные линии — изокарбы (линии равного содержания связанного углерода), построенные по величине световой абсорбции экзины. Следует отметить, что изокарбы пересекают стратиграфические границы.

которых соответствует указанному диапазону. Углистый материал учитывается, но при определении цвета не используется. Как правило, определение цвета проводится по наиболее светлоокрашенным частицам, если, конечно, они не являются посторонними примесями.

Общепринятая цветовая шкала, широко используемая при исследованиях наряду с другими показателями степени зрелости, представлена в табл. 7-10. Показатели от 1 до 5 характеризуют изменения цвета керогена от светло-желтого до оранжевого, коричневого и черного. Желтый цвет характеризует незрелый кероген, оранжевый и коричневый — зрелый, черный — метаморфизованный. В незрелых фациях могут быть найдены

Таблица 7-10

Фации (стадии) созревания органического вещества

Приблизительная температура, °С	Показатель степени измененности керогена*	Цвет керогена	Уровень зрелости керогена	Перспективы нефтегазоносности
30	1 Неизмененный	Светло-желтый	Незрелый	Сухой газ
50	1+ Мало измененный	Желтый		Сухой газ, тяжелая нефть
100	2 Умеренно измененный	Оранжевый	Зрелый	Нефть, жирный газ
150	3 Сильно измененный	Коричневый		Конденсат, жирный газ
175	4 Очень сильно измененный	Темно-коричневый		Сухой газ
>200	5 Метаморфизованный	Черный	Метаморфизованный	Сухой газ или отсутствие УВ

* Называемый также показателем термического превращения (TAI — thermal alteration index).

только сухой биогенный газ и, возможно, тяжелая нефть, в зрелых — нефть и жирный газ, в метаморфизованных — только сухой газ. И в этом случае определения относятся только к самим материнским породам и не учитывают возможность вертикальной миграции нефти и газа. Температура в таблице представлена лишь для сравнения, так как помимо нее важную роль, как уже отмечалось выше, играет время. Некоторые палинологи делят каждый из этих пяти показателей еще на градации со знаками плюс и минус или используют семь показателей.

Пример применения методики, основанной на цвете керогена, показан на рис. 7-33. В среднедевонских карбонатных отложениях северо-восточной части Британской Колумбии и соседних Северо-Западных территорий, Канада, встречен только сухой газ, тогда как в тех же породах, залегающих к востоку, в северо-западной Альберте, отмечаются проявления нефти и жирного газа. Исследования Стэплина [580] показали, что по всему району распространения сухого газа и западнее его, в поясе разломов, все споры, кутикула, аморфные остатки и фитопланктон имеют темно-коричневый и черный цвет. К востоку от этого района, в Альберте, они характеризуются светло-желтым цветом. Потемнение спор и других органических остат-

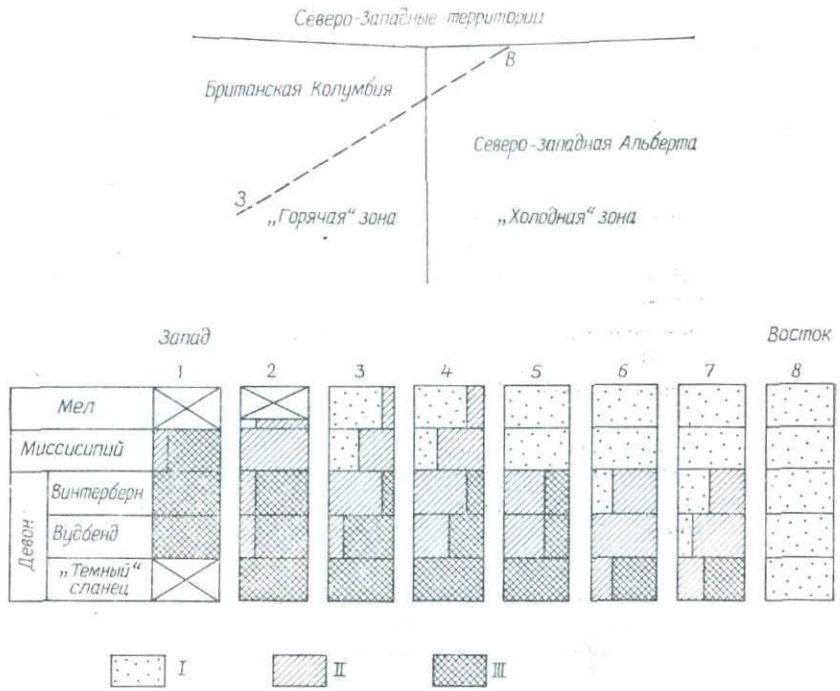


Рис. 7-33. Потемнение цвета керогена с увеличением степени его зрелости по мере погружения в западном направлении (в разрезах восьми скважин Западно-Канадского бассейна) (по Стэплину [580]).

Цвет органического вещества: I — желтый; *II* — коричневый; *III* — темно-коричневый и черный.

ков в западном направлении происходит постепенно и сопровождается ухудшением степени их сохранности. Наблюдается также потемнение органического вещества с глубиной во всех скважинах, за исключением самой восточной.

Сопоставление показателя степени созревания, представленного в табл. 7-10, с составом газа, содержащегося в шламе тонкозернистых пород из скважины, пробуренной в пределах Северо-Западных территорий, Канада, показано на рис. 7-34. В среднем девоне, в основании переходной зоны от жирного газа к сухому, цвет керогена меняется от светло-коричневого до темно-коричневого и черного (показатели 3—4). Так как цвет керогена может коррелироваться непосредственно с составом газа, содержащегося в шламе, его можно использовать при исследовании образцов из обнажений геохимически малоизученных районов, где еще нет возможности получить образцы бурового шлама. Стэплин [580] использовал этот метод в рай-

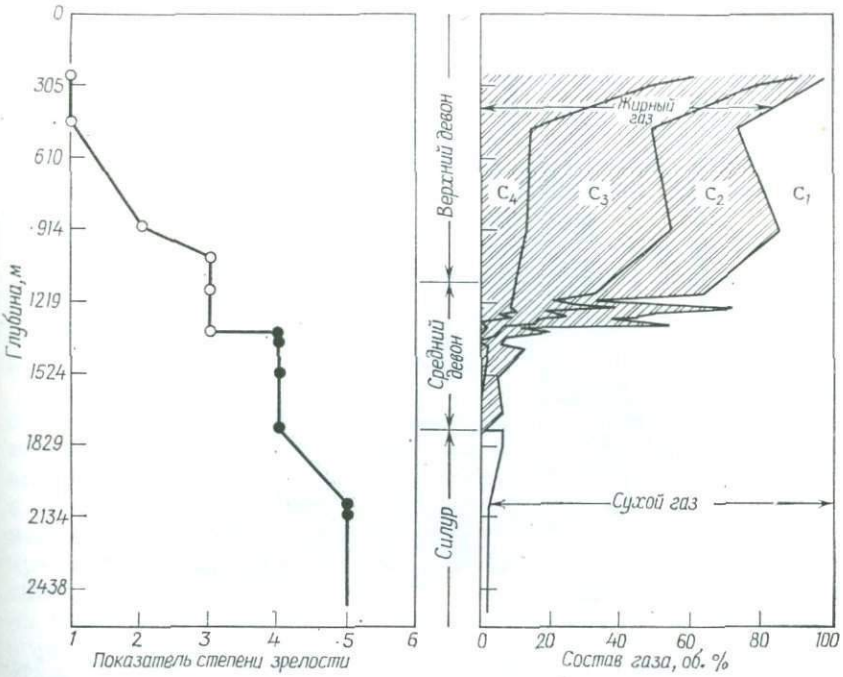


Рис. 7-34. Увеличение показателя степени зрелости (цвет керогена) с глубиной и соответствующие изменения в составе газов из шлама, полученного при бурении скважины I. O. E. Clare (Северо-Западные территории, Канада) (по Эвансу и Стэплину [198]).

Показатель 4 соответствует концу стадии жирного газа.

оне шестидесятой параллели Арктического побережья. В этом случае следует применять невыветрелые образцы.

Залежи нефти в юрских отложениях Аквитанского бассейна приурочены к толщам, содержащим кероген оранжевого и светло-коричневого цвета (рис. 7-35). Район распространения сухого газа связан с материнскими отложениями, содержащими только темно-коричневый и черный кероген. На рис. 7-35 проведены границы цветовых зон.

Если споры подвергаются воздействию повышающихся температуры и давления в лаборатории, то они претерпевают цветовые изменения, подобные изменениям, происходящим в естественных условиях; вместе с этим происходит уменьшение их размера, изменение формы, окончательное уплотнение и раскристаллизация [535]. Уменьшение размера спор происходит примерно одновременно с их почернением и потерей ими газообразных продуктов разложения.

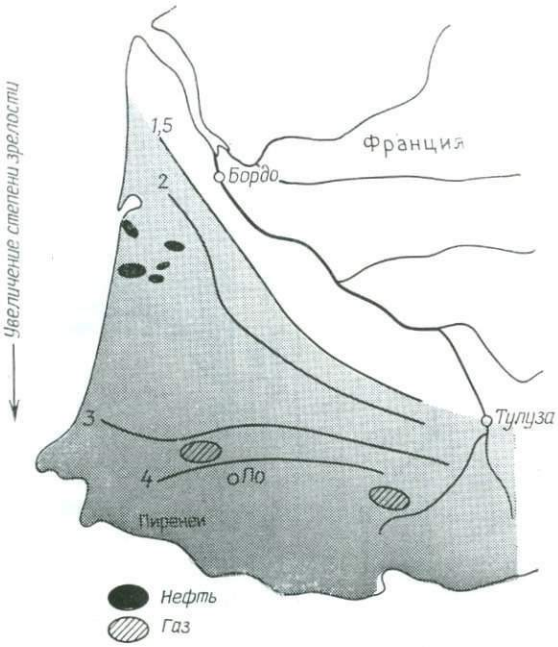


Рис. 7-35. Связь между нефте- и газоносными провинциями Аквитанского бассейна, Франция, и степенью зрелости юрских отложений (по Корейе [127]).
Показатели термического превращения (TAI) 1,5—3 соответствуют нефтеносной провинции, а выше 3 — газоносной провинции.

Цвет керогена широко используется в качестве приблизительного показателя степени зрелости, так как для этого не требуется больших затрат. Интерпретация цвета керогена в целом во многих случаях осложнена тем, что темпы созревания различных компонентов керогена различны (рис. 7-31). Показатели степени зрелости, такие, например, как цвет, прозрачность, отражательная способность и другие, характеризуются различными темпами изменения в зависимости от типов частиц керогена. Следовательно, интерпретация цветовых данных будет более точной, если она будет проводиться по однотипным экзинитовым частицам и ее результаты будут сопоставлены с анализом газа из шлама или другими индикаторами степени зрелости керогена. В современных методах используются микроскопы с оптикой, позволяющей проводить измерение трансмиссии света даже через почти непрозрачные зерна спор и пыльцы.

Для правильной интерпретации данных, получаемых всеми этими методами, необходим опыт. Например, рекристаллизация является причиной более высокого уровня зрелости керогена

в карбонатных отложениях. Такой кероген часто имеет черный цвет, тогда как кероген, находящийся в стратиграфически эквивалентных глинах, будет иметь оранжевый или коричневый цвет. В результате окисления и выветривания происходят значительные изменения прозрачности. Бержесс [88] рассмотрел несколько методов определения степени зрелости органического вещества и провел сравнение их по стоимости, затратам времени, качеству, возможностям применения.

Проводились эксперименты по использованию других методов, в частности флуоресцентного, и измерения показателя преломления экзинитов для определения показателей степени зрелости. Длина волны максимума спектра флуоресценции экзинита в ходе его созревания увеличивается.

Методика определения степени зрелости органического вещества с использованием растительного вещества наземного происхождения для додевонских отложений, как уже отмечалось выше, неприменима. Оказалось, что для додевонских отложений, а также для отложений, содержащих очень мало органического вещества (например красноцветных), может быть с успехом применено сопоставление цвета конодонтов с отражательной способностью витринита [190]. Цвет конодонтов (состоящих из Ca_3PO_4) в процессе созревания меняется от светло-коричневого до черного. Для правильной оценки перспектив нефтегазоносности все эти методы должны использоваться в комплексе с другими показателями степени зрелости.

Отражательная способность витринита. Использование отражательной способности витринита для определения степени зрелости органического вещества глинистых и карбонатных отложений было впервые описано М. Тейхмюллер в ее работе по бассейну Вальден [593]. Тейхмюллер исследовала связь между степенью изменения углей и нефтеносностью, которая раньше была охарактеризована Уайтом в соответствии с теорией углеродного коэффициента, о которой упоминалось ранее. В бассейне Вальден месторождения нефти приурочены к отложениям, содержащим каменные угли с низким и средним выходом летучих компонентов. Тейхмюллер использовала отражательную способность угольного мацерала витринита для измерения степени углефикации углей. В тех отложениях, где каменные угли отсутствуют, например на северо-западе ФРГ, она измеряла отражательную способность по небольшим включениям витринита, которые часто встречаются в карбонатных и глинистых отложениях. Тейхмюллер с успехом использовала эту методику для районирования нефтеносных районов, не обладающих залежами угля. Позднее, в детальной работе [594], посвященной исследованию процесса углефикации в скважине Мюнстерланд I, пробуренной до глубины 5956 м, Тейхмюллер

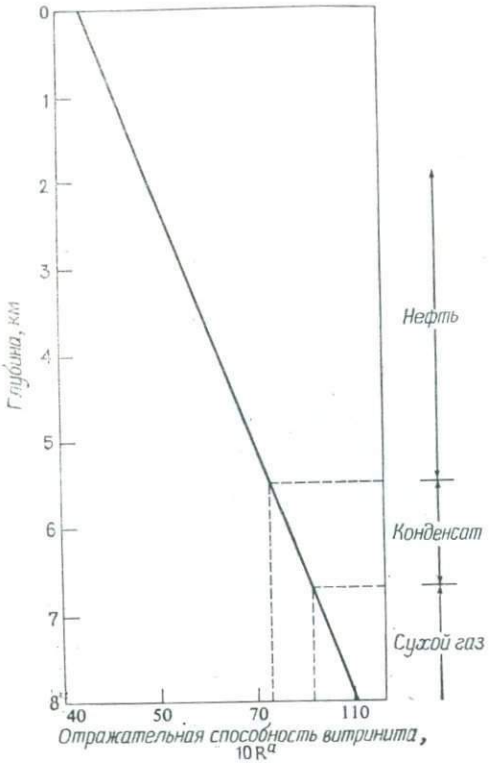


Рис. 7-36. Изменение отражательной способности витринита в воздухе R^a с глубиной погружения отложений Донецкого бассейна, СССР (по Аммосову и Тан Сюи [14]).

Значения отражательной способности витринита, не превышающие 74 усл. ед., свойственны материнским пластам, с которыми связаны крупные месторождения нефти, значения до 90 усл. ед.— пластам, с которыми связаны небольшие залежи нефти и газа, а значения выше 90 усл. ед.— пластам, генерирующим сухой газ, или «пустым» отложениям. Нижняя граница распространения нефти находится в диапазоне значений отражательной способности витринита, эквивалентной переходу от каменных углей с высоким выходом летучих компонентов к каменным углям со средним выходом летучих компонентов.

использовала отражательную способность включений витринита в глинах для определения степени углефикации более глубоких горизонтов, не содержащих каменных углей.

В 1961 г. Аммосов и Тан Сюи [14] опубликовали работу, посвященную детальному исследованию взаимосвязи между степенью измененности углей, отражательной способностью витринита и распределением нефти и газа. Они установили, что угли редко встречаются в нефтегазоносных отложениях, и поэтому определяли стадии изменения осадочных пород по отражательной способности частиц витринита, содержащихся в них. Исследования Аммосова и Тан Сюи охватывали Предкавказье, Волго-Уральскую область, северный Донбасс, Кузнецкий и Иркутский бассейны (СССР). На рис. 7-36 показан график (полулогарифмический) изменения отражательной способности витринита с глубиной погружения для Донецкого бассейна. При его построении было использовано несколько стратиграфических разрезов общей мощностью около 11 км. Аммосов и Тан Сюи пришли к выводу, что скопления нефти могут находиться

в отложениях, содержащих витринит, отражательная способность которого достигает ~74 усл. ед. ($R^a \cdot 10$). Конденсат может встречаться глубже, до значений $10R^a = 90$ усл. ед.; при более высоких значениях 10 R^a в отложениях может быть встречен только сухой газ. Наклон линии на рис. 7-36 соответствует самому низкому геотермическому градиенту. Здесь переход от нефтяной зоны к газовой или «пустой» зоне наблюдается на глубине около 7 км; в районе с высоким геотермическим градиентом он может иметь место на глубине всего 2 км. Значение работы Аммосова и Тан Сюи заключается в том, что они применили отражательную способность витринита для определения границ распространения нефти в нескольких нефтеносных бассейнах. Определенная ими нижняя граница возможного распространения нефти в Донецком бассейне находится на глубине около 6400 м и соответствует зоне исчезновения нефтяной фазы на диаграмме Лэндса [369] для геотермического градиента около 2,2°С/100 м.

Витринит является наиболее распространенным мацералом каменных углей. Витринит включает телинит — вещество стенок клеток наземных растений и коллинит — вещество, заполняющее полости клеток. Отражательная способность и темпы созревания субмацералов практически одинаковы. Отражение света полированной поверхностью витринита увеличивается в ходе его созревания вследствие перестройки молекулярной структуры мацерала. Витринит состоит из скоплений (clusters) конденсированных ароматических колец, связанных цепями и расположенных друг над другом. В ходе созревания возникают более крупные конденсированные ароматические структуры, подобные представленным на рис. 7-28. В конце концов они образуют слои конденсированных колец с упорядоченным взаимным расположением. Увеличение размера этих слоев и упорядочение их ориентировки приводят к увеличению отражательной способности витринита. Конденсация колец приводит также к высвобождению водорода, который участвует в образовании метана.

Необратимые химические реакции, скорость которых увеличивается экспоненциально росту температуры, приводят к изменениям в молекулярной структуре витринита. Следовательно, отражательная способность, которая характеризует изменения, происходящие в ходе созревания витринита, будет увеличиваться экспоненциально при линейном росте температуры.

Тинг [604] продемонстрировал эту взаимосвязь с помощью лабораторного эксперимента; он держал частички древесного бурого угля при температуре 100°С и давлении 1000 атм в течение семи дней, после чего производил замер отражательной способности витринита. Эксперимент повторялся при температурах 200, 300 и 400°С. Его результаты представлены на

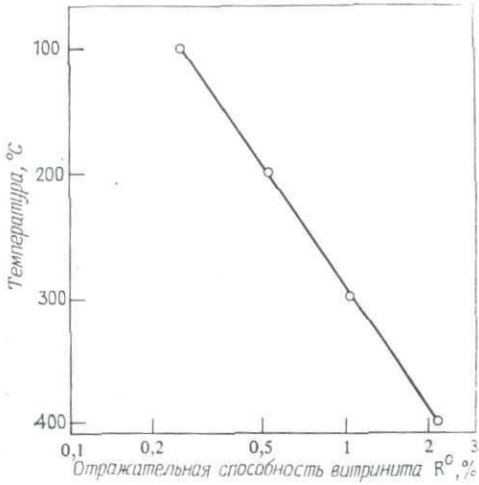


Рис. 7-37. Увеличение отражательной способности бурого угля при нагревании в лаборатории (по Тингу [604]).

Линейное повышение температуры приводит к экспоненциальному увеличению отражательной способности, представленной на полулогарифмическом графике в виде прямой линии.

рис. 7-37. Экспоненциальное увеличение отражательной способности при линейном повышении температуры показано на этом полулогарифмическом графике в виде прямой линии.

Измерения отражательной способности следует проводить только по витриниту, поскольку созревание других мацералов, так же как и спор, проходит иными темпами. На рис. 7-38 представлены графики изменения отражательной способности трех

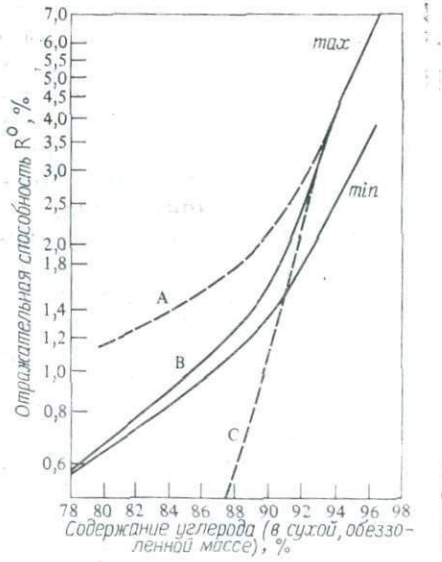


Рис. 7-38. Изменение отражательной способности инертинита (*A*), витринита (*B*) и лейптинита (*C*) в ходе углефикации (по Мурчисону [437]).

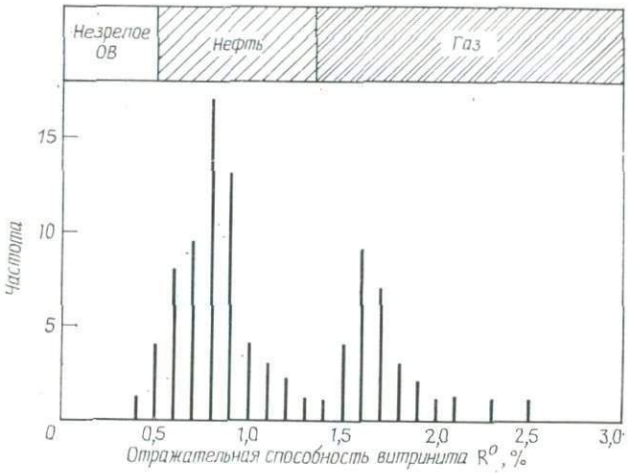


Рис. 7-39. Гистограмма отражательной способности частиц витринита в одном образце породы.

основных мацералов углей в ходе созревания. При содержании в мацералах 88 % углерода отражательная способность варьирует от 0,55 % для лейптинита до 1,7 % для инертинита. Кроме того, существует максимальная и минимальная отражательная способность витринита, различия между ними наибольшие на высоких уровнях зрелости, где отмечается наивысшая анизотропия. Созревание большинства материнских пород происходит в диапазоне значений R^o от 0,2 до 2 %. Обычно при определении отражательной способности используется среднее статистическое значение 50—100 замеров. Такое среднее значение обозначается символом $\overline{R^o}$ или $R^o_{ср}$. Если определяются максимальные или минимальные значения отражательной способности, они соответственно обозначаются R^o_{max} и R^o_{min}.

Методика определения отражательной способности, рассматриваемая также в гл. 10, включает в первую очередь выделение концентратов органического вещества посредством удаления минеральной части соляной и плавиковой кислотами. Органическое вещество высушивается при отрицательных температурах, укрепляется эпоксидной смолой и полируется; R^o определяется с помощью углепетрографического микроскопа, оборудованного иммерсионными объективами. На одном образце производится от 5 до 100 замеров, на основе которых строятся гистограммы, аналогичные гистограмме, представленной на рис. 7-39. Эта гистограмма характеризуется двухвершинным (бимодальным) распределением с вершинами, соответствую-

щими значениям $R^o = 0{,}8$ и 1,6 %. Вершина, соответствующая более высоким значениям отражательной способности, характеризует переотложенный витринит, а менее высоким значениям — первичный витринит.

Сопоставление значений отражательной способности с другими показателями степени зрелости и с распределением по разрезу скоплений нефти и газа позволило установить значения R^o, соответствующие границам нефте- и газообразования. Наиболее низкое значение отражательной способности, отвечающее генерации нефти, составляет 0,45 %, а $R^o = 0{,}6$ % считается соответствующей началу образования промышленных залежей нефти. Максимум генерации нефти происходит на уровне зрелости органического вещества, соответствующем $R^o = 0{,}8 \div 1{,}0$ %, а на более высоких уровнях вместе с увеличением значения отражательной способности происходит быстрое увеличение газового фактора. Конец генерации нефти происходит примерно при $R^o = 1{,}3$ %, конденсата — при $R^o = 2$ % и метана при $R^o = 3{,}5$ % [165]. На настоящее время не отмечено ни одной залежи метана, для которой величина отражательной способности витринита в смежных с коллекторами породах превышала бы 3,5 %.

Отражательная способность витринита указывает только на уровень зрелости исследуемого образца. Ее нельзя использовать для прогнозирования присутствия залежей нефти и газа, так как нефть и газ часто мигрируют по проницаемым пластам или по системам трещин и разломов в вышележащие резервуары, породы которых характеризуются более низким уровнем зрелости. Этим объясняется обнаружение залежей нефти в северо-западной части ФРГ, Западной Сибири, в Волго-Уральской области и южной Флориде в отложениях, отражательная способность витринита которых (0,3 %) слишком мала даже для начала образования нефти. Нижняя граница распространения нефти и газа устанавливается более четко, так как миграция сверху вниз происходит весьма редко. Нижняя граница распространения крупных залежей нефти примерно соответствует значению $R^o = 1{,}3$ %. Крупным залежам газа соответствует интервал значений отражательной способности витринита 1,3—3 %.

Витринит в шламе встречается в 80—90 % случаев. Красные глины, переслаивающиеся красные и зеленые глины и отложения в зонах несогласий, выходящих на поверхность, содержат окисленный витринит, характеризующийся аномальными значениями отражательной способности, часто в широком диапазоне. Горючие сланцы и карбонатные породы содержат только аморфный кероген, например горючие сланцы формаций Грин-Ривер и Бэккен, Канада, содержат слишком мало витринита, чтобы по нему можно было производить точную оценку

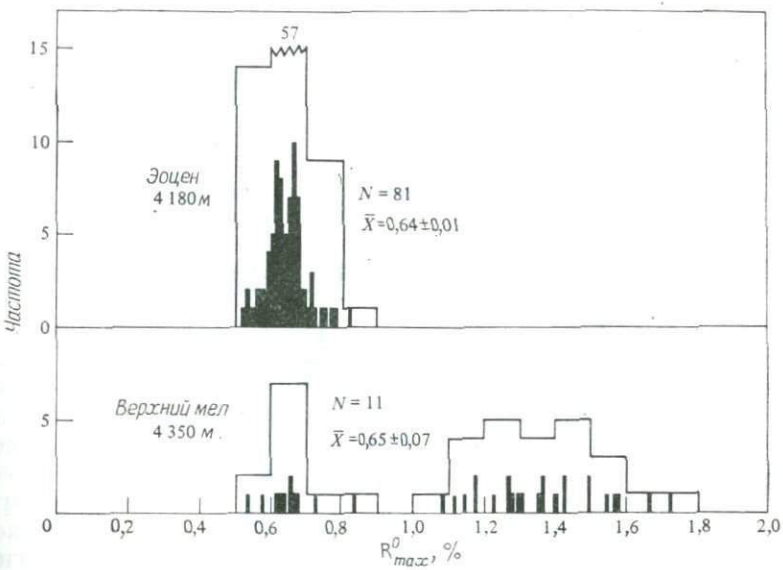


Рис. 7-40. Гистограммы отражательной способности витринита двух образцов из бассейна залива Кука, Аляска (по Худу и Кастаньо [283]).

N — число замеров; $\bar{X}$ — среднее арифметическое максимума отражательной способности в масле.

отражательной способности. Породы досилурийского возраста не содержат витринита; замеры отражательной способности для отложений силурийского и раннедевонского возраста можно производить по веществу стенок клеток (телиниту).

Отмечается тенденция к расширению гистограмм отражательной способности витринита по мере увеличения степени зрелости органического вещества. Расширение начинается примерно при $R^o = 1\%$ и становится очень заметным, когда R^o выше 2 и 3 %. Оно отмечается и на низких стадиях изменения органического вещества, но более типично для высших стадий. На рис. 7-40 представлены гистограммы отражательной способности витринита из скважины, пробуренной в бассейне залива Кука на Аляске. Для эоценовой гистограммы средний максимум значений $R^o = 0{,}64\ \%$. Образец верхнемелового возраста характеризуется двухвершинностью, его гистограмма широкая, без явно выраженного среднего значения R^o. Он представлен батиальной глиной из разреза турбидитов, которая, очевидно, была окислена и переотложена.

Созревание витринита происходит под воздействием температуры, но не давления. Графики изменения среднего значения отражательной способности с глубиной, построенные с исполь-

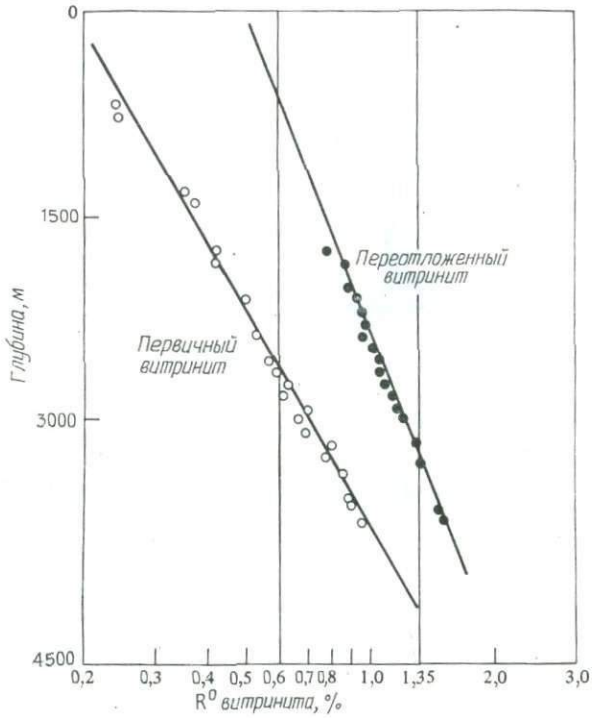


Рис. 7-41. График изменения R^o витринита (миоцен, скважина, пробуренная в Мексиканском заливе, Техас) (по Доу [165]).

зованием логарифмической шкалы R^o, представляют собой прямую линию, например левый график на рис. 7-41 [165]. При непрерывном осадконакоплении эта линия пересечет линию поверхности примерно при значении $R^o = 0{,}2\%$. Витринит на ранней стадии преобразования может иметь неровную поверхность и быть желеобразным или коллоидальным. Наименьшие значения отражательной способности, поддающиеся измерению, составляют 0,18—0,2%. Хорошие гистограммы получаются для глубин, на которых $R^o = 0{,}3\%$. На диаграммах угол наклона линии изменения отражательной способности с глубиной зависит от величины палеогеотермического градиента и темпа осадконакопления. Изменение какого-либо из этих параметров влечет за собой изменение угла наклона прямой. Переотложенный витринит созревает медленнее, чем первичный, поэтому угол наклона прямой, соответствующей переотложенному витриниту, более крутой. Переотложенный витринит встречается весьма часто [165]. Экстраполяция линии изменения отражательной

способности переотложенного витринита на поверхность позволяет определить уровень зрелости, достигнутой витринитом перед его вторичным отложением. Так, например, переотложенный витринит на рис. 7-41 перед вторичным отложением достиг уровня зрелости, соответствующего $R^o = 0{,}5\%$. Подобная информация может представлять определенный интерес при установлении источника сноса осадочного материала, содержащего переотложенный витринит.

На геологических разрезах интервалы нефте- и газоматеринских пород могут быть установлены на основании данных об отражательной способности витринита. Например, на рис. 7-41 значение $R^o = 0{,}6\%$ соответствует началу основной генерации нефти на глубине 2650 м. Значение $R^o = 1{,}35\%$, отвечающее концу генерации нефти, соответствует глубине около 4200 м. Таким образом, интервал 2650—4200 м соответствует зоне основной генерации нефти (главной зоне нефтеобразования.— *Ред.)* в данной скважине. Следует, конечно, иметь в виду, что отражательная способность витринита представляет собой лишь показатель степени зрелости. Для определения способности органического вещества, содержащегося в пройденных скважиной отложениях, генерировать нефть или газ необходимы другие геохимические данные. Линия изменения отражательной способности первичного витринита на рис. 7-41 также говорит о непрерывности седиментации для данного интервала глубин; в ином случае должен отмечаться резкий изгиб и сдвиг в сторону.

Доу [166] построил ряд графиков изменения отражательной способности витринита с глубиной для меловых—плейстоценовых отложений луизианской части бассейна Мексиканского залива по данным 12 скважин, используя для каждого профиля по две скважины (рис. 7-42). Все скважины характеризуются одинаковым геотермическим градиентом (2,5°С/100 м). Начало генерации нефти ($R^o = 0{,}6\%$) здесь приходится на глубину $\sim$5580 м (164°С) в плиоценовых отложениях, в олигоценовых отложениях на глубину $\sim$3600 м (113°С) и в меловых отложениях на глубину 2470 м (84°С). Для достижения одинаковой степени зрелости молодые отложения должны быть нагреты до более высоких температур, чем более древние. Разные углы наклона прямых на рис. 7-42 объясняются разной длительностью погружения отложений. Увеличение геотермического градиента приводит к уменьшению глубины, на которой начинается нефтеобразование ($R^o = 0{,}6\%$), и наоборот. На рис. 7-43 показан схематический разрез луизианской части бассейна Мексиканского залива, на котором отмечается примерное положение уровней зрелости органического вещества, соответствующих значениям отражательной способности 0,6 и 1,35 %, отвечаю-

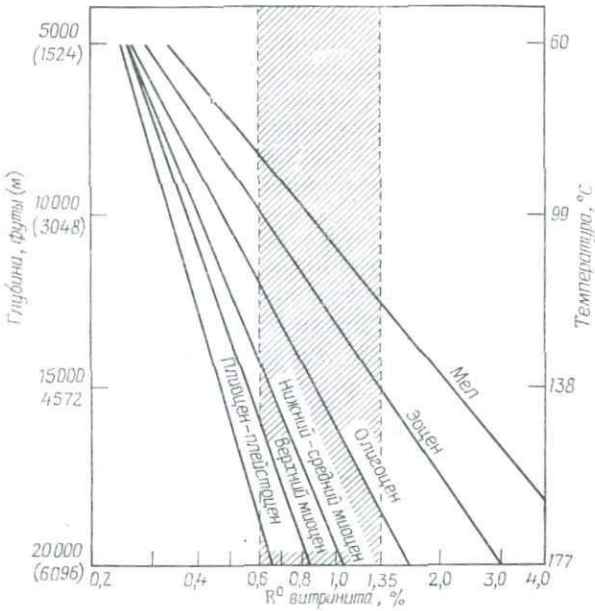


Рис. 7-42. Графики изменения R^o витринита в отложениях мелового, плиоценового и плейстоценового возраста бассейна Мексиканского залива, Луизиана (по Доу [166]).

Расположение скважин, в которых производился отбор образцов, представлено на рис. 7-43. Заштрихованный участок — зона образования нефти.

щим началу и концу генерации нефти. Генерация газа здесь может происходить до глубин около 9150 м в нижнемиоценовых отложениях. На рис. 7-43 также видно, что зона нефтеобразования (диапазон $R^o = 0{,}6 \div 1{,}35$ %) в более молодых отложениях увеличивается по мощности и погружается.

Значительная часть добычи нефти на луизианском побережье Мексиканского залива производится из термически незрелых проградационных шельфовых песков, перекрывающих зрелые глинистые породы материкового склона. Вероятно, нефть мигрировала вверх по плоскостям напластования в коллекторы; однако некоторые геологи считают, что здесь также имела место интенсивная вертикальная миграция по глубинным разломам и системам трещин, связанным с солянокупольными структурами. Только вертикальной миграцией можно объяснить образование залежей нефти в плейстоценовых отложениях этого района. Газ залежей в плейстоценовых отложениях имеет либо биогенное происхождение, либо мигрировал из более глубокозалегающих плиоценовых и миоценовых материнских отложений. Янг и др. [675] на основе расчета возраста углеводоро-

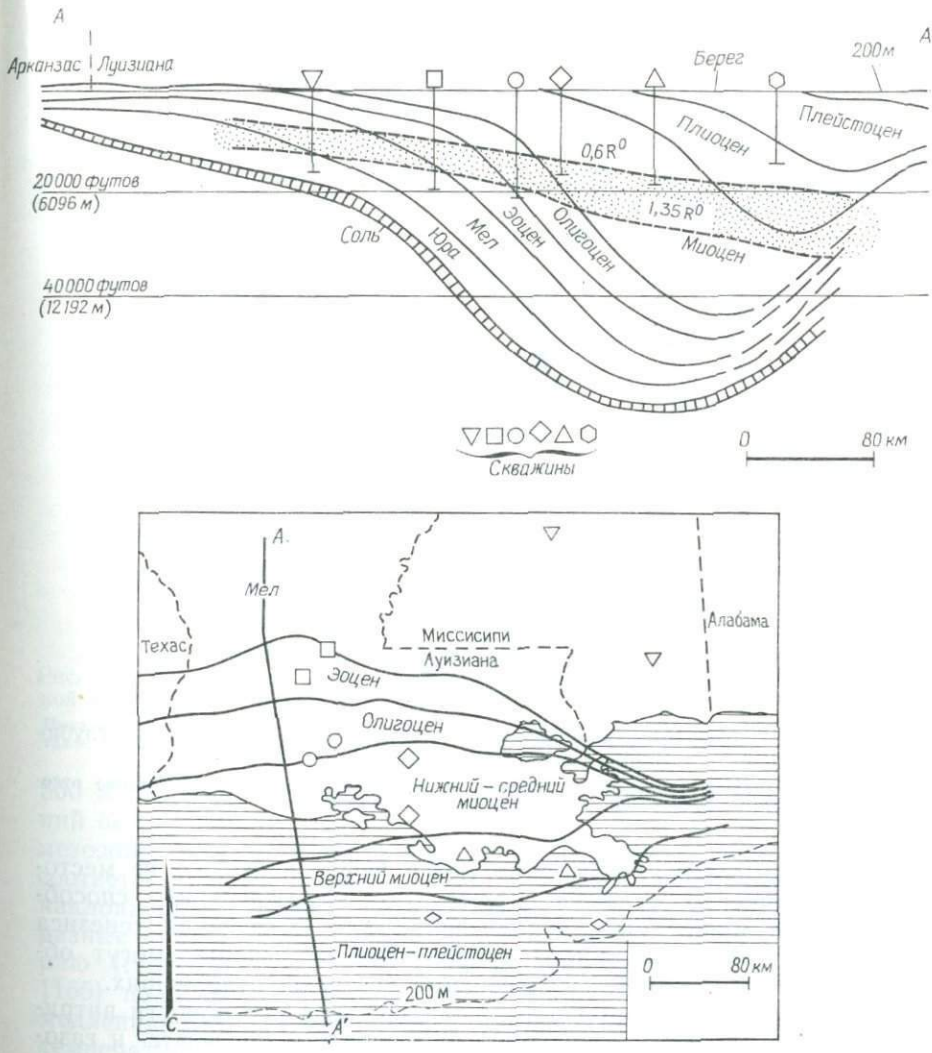


Рис. 7-43. Меридиональный геологический разрез луизианской части бассейна Мексиканского залива (по Доу [166]).

Показана зона генерации нефти. R^o=0,6 соответствует верхней границе зоны генерации нефти, R^o=1,35 — нижней границе.

дов нефтей района Мексиканского залива пришли к заключению, что в этом районе главную роль в формировании залежей играла вертикальная миграция нефти.

С помощью отражательной способности витринита можно выделить лишь зону катагенеза, в пределах которой под воз-

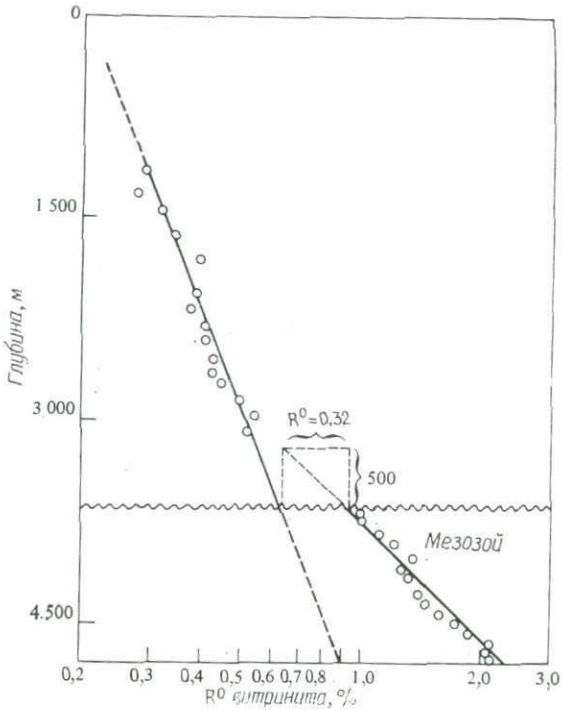


Рис. 7-44. График изменения отражательной способности витринита с глубиной по скважине в Индонезии (по Доу [165]).

Показано влияние регионального размыва на созревание керогена. Погружение отложений в мезозое происходило медленнее, чем в кайнозое.

действием температуры образуются нефть и газ, но не местонахождение их залежей. Кроме того, отражательная способность не может быть использована для объяснения генезиса углеводородов биогенного происхождения, которые могут образоваться в неглубокозалегающих незрелых отложениях.

Хотя графики изменения отражательной способности витринита используют в основном для выделения зон нефте- и газообразования, их можно применить также для изучения особенностей осадконакопления и тектонической истории бассейнов. Например, на рис. 7-44 [165] представлен график изменения отражательной способности витринита в зоне стратиграфического несогласия. Экстраполяция линии отражательной способности витринита в мезозойских отложениях до пересечения с вертикальной линией, проходящей через точку пересечения линии отражательной способности в кайнозойских отложениях с поверхностью несогласия, позволяет установить, что около

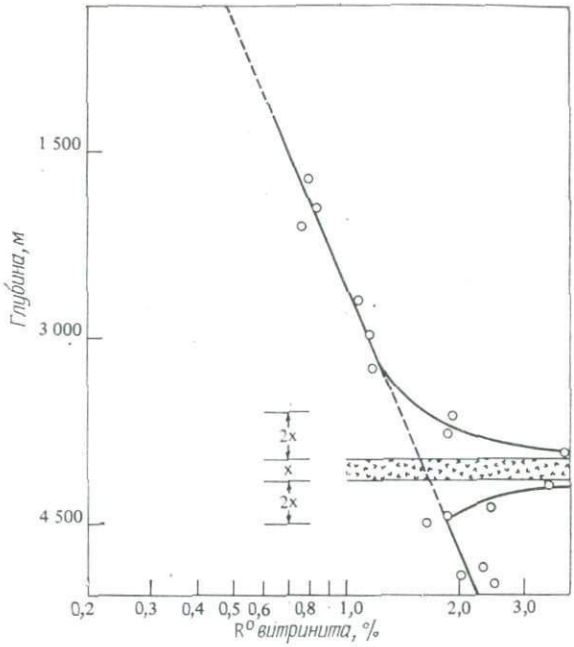


Рис. 7-45. График изменения отражательной способности витринита с глубиной по скважине бассейна Делавэр, Техас (по Доу [165]).

Показано влияние магматической интрузии на характер изменения R^o. Кероген на контакте с интрузией превращен в графит.

500 м разреза на границе мезозойских и кайнозойских отложений было размыто. Степень зрелости витринита на поверхности мезозойских отложений в начале кайнозойской седиментации соответствовала $R^o = 0{,}32\ \%$ ($0{,}94\ \% - 0{,}62\ \%$). Различные углы наклона линий отражательной способности указывают либо на разные темпы седиментации, либо на разную тепловую историю (геотермические градиенты) в мезозое и кайнозое. Доу [165] полагает, что в данном случае причиной является более медленная седиментация (более длительный период воздействия температуры) в мезозое.

Влияние интрузий, как показано на рис. 7-45, сказывается в значительном повышении отражательной способности витринита благодаря высоким температурам. В зоне контактового метаморфизма нередки значения $R^o > 3\ \%$. Доу [165] считает, что влияние интрузивного тела на созревание органического вещества вмещающих пород распространяется на расстояние, примерно вдвое превышающее его диаметр, причем в апикальной части оно несколько больше. Фактическое расстояние зависит от температуры интрузии и теплопроводности вмещающих

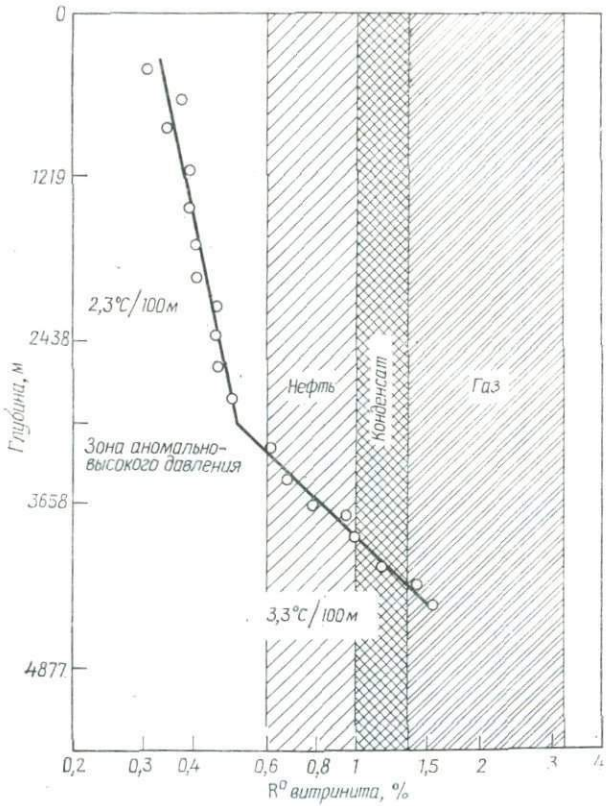


Рис. 7-46. График изменения отражательной способности витринита по скважине в бассейне Паудер-Ривер, Вайоминг.

Показано влияние изменения геотермического градиента в зоне аномально-высокого давления.

ее пород. Экстраполяция линии отражательной способности витринита на рис. 7-45 позволяет установить, что величина R^o на поверхности составляет 0,48 % вместо обычных 0,2 %; это, вероятно, указывает на то, что верхние 2000 м разреза были размыты после того, как погружение пород в бассейне достигло своего максимума.

Более высокий геотермический градиент в пределах небольших интервалов глубин способствует ускорению темпов созревания. На рис. 7-46 показано изменение геотермического градиента в зоне высокой температуры и давления. Изменение угла наклона линии R^o указывает на начало генерации нефти на глубине ~3050 м. Если бы начальный геотермический градиент 2,3°C/100 м сохранился и на бóльших глубинах, где дав-

ление повышено, генерация нефти началась бы лишь на глубине ~4270 м. Этот пример иллюстрирует важную роль повышения геотермического градиента в более глубокой части разреза, способствующего более ранней генерации нефти.

Созревание витринита — это необратимый термохимический процесс: значение R^o витринита не может уменьшаться. Если график изменения R^o витринита с глубиной погружения отложений характеризуется переломом, как на рис. 7-46, то этот перелом неизменно свидетельствует о существовании высокотемпературной зоны высокого давления. Например, в краевой части бассейна Паудер-Ривер также отмечается аналогичный перелом линии R^o на глубине ~2100 м, причем современные доказательства наличия высокотемпературной зоны высокого давления отсутствуют. Этот перелом указывает на существование в прошлом зоны высокого давления в этой части бассейна.

Элементный анализ. Созревание керогена в результате увеличения температуры и длительности прогрева может быть прослежено с помощью элементного анализа, позволяющего определить содержание основных элементов — углерода, водорода и кислорода. Методика определения заключается в удалении минеральной части тонкозернистых пород соляной и плавиковой кислотами и анализа концентрата керогена. При термическом созревании кислород удаляется из керогена в основном в виде CO_2 и H_2O, водород — в виде углеводородов и H_2O и углерод — в виде углеводородов и CO_2. Часть водорода удаляется в виде H_2S, особенно на заключительных стадиях созревания.

Изучая изменение состава керогена с глубиной с помощью диаграммы зависимости атомных отношений H/C и O/C, можно проследить пути эволюции керогена. На рис. 7-47 нанесены данные о керогене пяти нефте- и газоматеринских пород, а также данные анализов ряда сапропелевых и гумусовых веществ. Этот рисунок представляет собой модификацию диаграмм Ван Кревелена [630] и Тиссо и др. [612]. Отношение O/C нанесено на ось абсцисс в логарифмическом масштабе, так как для многих типов керогена оно меньше 0,1. Лейптинит — это нефтеобразующее сапропелевое вещество, обязанное своим происхождением растительным и животным липидам. В его состав, как видно из рис. 7-5, входят альгинит, споринит, кутинит, резинит и аморфный материал. Это — исходное вещество горючих сланцев и богхедов (точки 1—6 на рис. 7-47). По визуальной (морфологической) классификации керогена эти вещества, рассеянные в породе, подразделяются на аморфные (бесструктурные) и водорослевые и травянистые (структурные).

Гумусовое вещество эволюционирует по кривым витринита и инертинита. Морское гумусовое вещество характеризуется несколько более высоким отношением H/C, чем терригенное,

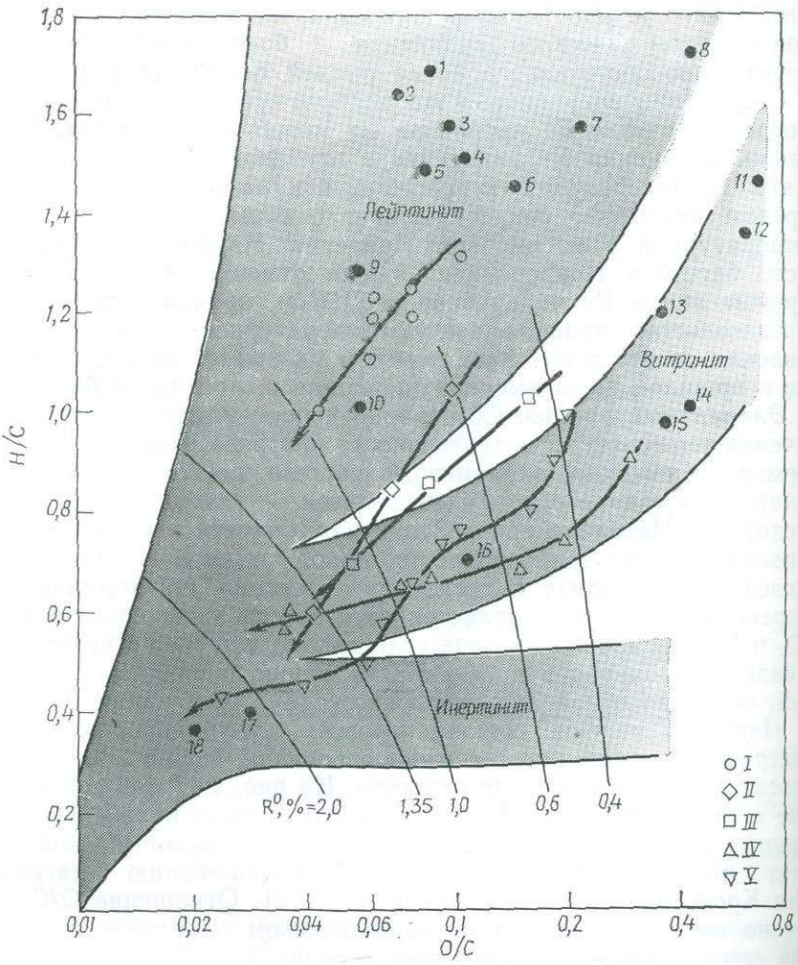


Рис. 7-47. Пути созревания основных типов керогена, выраженные через изменения в них атомных отношений H/C и O/C.

Показаны изменения керогена пяти типов материнских пород и ряда природных веществ при увеличении глубины (температуры). R^o — примерные значения отражательной способности витринита. *1* — Куронгит, Австралия; *2* — богхед; *3* — кероген сланцев формации Грин-Ривер, США; *4* — тасманит, Австралия; *5* — торбанит, Шотландия; *6* — кукерсит, Эстония, СССР; *7* — кутинит; *8* — планктон; *9* — *Botryococcus braunii*; *10* — экзинит; *11* — древесина; *12* — торф; *13* — морской гумус; *14* — наземный гумус; *15* — лигнин; *16* — каменный уголь; *17* — антрацит; *18* — фюзинит.

I — тоарские глины, юра, Парижский бассейн; *II* — девонские глины, Западно-Канадский бассейн; *III* — глины формации Вайкинг, мел, Западно-Канадский бассейн; *IV* — глины формации Менвилл, мел, Западно-Канадский бассейн; *V* — глины формации Логбаба, мел, бассейн Дуала, Камерун.

Использованы данные Комбас [119], Дюрана и Эспиталье [180], Мак-Айвера [399], Тиссо и др. [611] и Ван Кревелена [630].

но таким же отношением O/C. Как морское гумусовое вещество, так и терригенное при созревании дают в основном газ. Визуально различимые типы керогена — древесный и углистый (инертинит) — располагаются на этих двух путях эволюции гумуса.

Положение на диаграмме точек, соответствующих тоарским глинам Парижского бассейна, говорит о том, что эти глины содержат кероген, дающий наибольший выход нефти (наивысшее содержание лейптинита), но менее зрелый, чем другие образцы керогена. Линии отражательной способности витринита (R^o), нанесенные здесь по данным Доу [165], показывают, что наиболее глубоко погруженные тоарские глины еще не вступили в зону конденсато- и газообразования. Глины Менвилл и Логбаба в этом весьма сходны между собой: те и другие характеризуются высоким содержанием гумусового органического вещества, способного генерировать газ. Стрелки, показывающие примерное направление эволюции, говорят о том, что кероген Менвиллских глин при созревании может давать больше CO_2 по отношению к углеводородам, чем кероген глин Логбаба, что видно по менее крутому наклону кривой, соответствующей Менвиллским глинам.

Элементный анализ керогена из шлама разведочных скважин позволяет достоверно оценить зоны распространения нефте- и газоматеринских пород и пустых пород с помощью диаграммы, подобной изображенной на рис. 7-47, на которую наносятся полученные данные. Достоинством такой диаграммы является то, что она одновременно показывает как тип керогена, так и степень его зрелости. Тиссо и др. [612] используют метод пиролиза для прослеживания дальнейшей эволюции образца, полученного из скважины, вплоть до графитизированного конечного продукта. Этот метод, который будет рассмотрен более детально в гл. 10, позволяет определить, является геологическая формация нефтематеринской, газоматеринской или вообще не обладает материнскими свойствами.

Графики изменения содержания углерода, водорода и кислорода в керогене глин были использованы Ла-Плантом [371] для определения глубины, на которой материнские отложения начинают генерировать углеводороды. Он отметил, что в скважине на месторождении Саут-Пекан-Лейк (Луизиана) процентное содержание водорода в керогене увеличивается до глубины около 3050 м, а затем оно уменьшается. Очевидно, что увеличение содержания водорода в верхней части разреза было следствием удаления CO_2, а уменьшение в нижней части разреза происходило в результате образования углеводородов. Интерпретация Ла-Планта [371] представлена на рис. 7-48. Генерация углеводородов началась в миоценовых отложениях, имею-

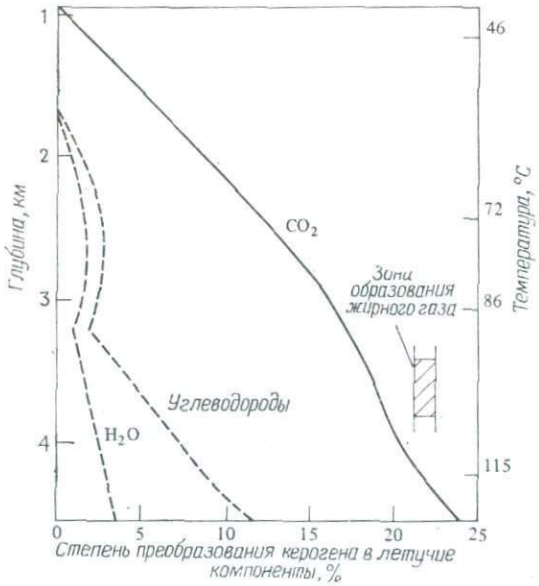


Рис. 7-48. Превращение керогена в углеводороды, CO_2 и H_2O при созревании по данным элементных анализов, месторождение Саут-Пекан-Лейк, Луизиана (по данным Ла-Планта [371]).

щих возраст 23 млн. лет, при температуре около 86°С. Около трети водорода керогена пошло на генерацию углеводородов в интервале глубин 3050—4575 м. Было установлено, что на глубине 4575 м 12 % керогена превратились в углеводороды, 24 % — в CO_2 и 3 % — в воду. Кероген относился к типу, генерирующему в основном газ. На месторождении Саут-Пекан-Лейк добывается жирный газ, который переходит в сухой на больших глубинах в зоне генерации газа, как показано на рис. 7-48. Состав керогена этих материнских пород аналогичен составу керогена глин Менвилл и Логбаба (рис. 7-47). Ла-Плант сравнил этот газообразующий кероген с нефтеобразующим керогеном из пермских отложений Техаса и результаты сравнения представил в виде табл. 7-11. В таблице также представлены данные Мак-Айвера [399] о нефте- и газогенерирующих керогенах. Основное различие между нефте-, газо- и нематеринскими керогенами заключается в содержании водорода. Нефтеобразующий кероген обычно содержит не менее 6 % водорода, газообразующий — 3—5 % и неспособный генерировать нефть и/или газ — менее 3 %. Содержание водорода, равное 3 %, соответствует R^o витринита $>3{,}5$ %, что примерно отвечает концу стадии генерации метана.

Таблица 7-11

Состав нефте- и газообразующего керогена

Параметры	Нефтеобразующий		Газообразующий	
Возраст	Пермский	Меловой (Вайкинг)	Миоценовый	Пенсильванский (Атока)
Глубина, м	1981	1609	4420	—
Географическое положение	Графство Пекос, Техас	Альберта, Канада	Камерон-Пэриш, Луизиана	Оклахома
Углерод, вес. %	80	86	80	89
Водород, вес. %	8	6,3	5	4,4
Кислород, вес. %	10	6,6	13	5,2
Азот, вес. %	2	1,1	2	1,4
Эмпирическая формула	$C_{67}H_{80}O_6N$	$C_{72}H_{63}O_4N$	$C_{67}H_{50}O_3N$	$C_{71}H_{41}O_3N$

Примечание. Негенерировавший кероген может содержать 95,5 % углерода, 3 % водорода, 1,5 % кислорода; его эмпирическая формула $C_{79}H_{30}O$; отношение H/C=0,38 и O/C=0,012. На рис. 7-47 он располагается слева от фюзинита (18).

Изменение органического вещества в тонкозернистых осадочных породах в ходе созревания представлено на рис. 7-49, где показаны интервалы глубин и температур образования нефти и жирного и сухого газа для эоценового керогена смешанного типа. На этом рисунке представлены различные показатели степени зрелости органического вещества, такие, как R^o витринита, показатель термического изменения (TAI), цвет керогена и коэффициент нечетности CPI, изменяющиеся при диагенезе, катагенезе и метаморфизме (метагенезе.— *Ред.*). Кроме того, сюда включены и другие параметры, такие, как содержание углерода и водорода в керогене с начальным отношением H/C=1,5 и соответствующая шкала углефикации.

Небольшое количество метана и тяжелого битума образуется биогенным путем и концентрируется в тонкозернистых отложениях на глубине нескольких сотен метров. Основная стадия нефтеобразования начинается при $R^o = \sim 0{,}6$ %, TAI=2 и температуре (для данного керогена) около 85°C, соответствующей глубине погружения 2130 м. Генерация нефти приводит к быстрому уменьшению отношения H/C от $\sim 1{,}2$ до 0,7.

Тейхмюллер [595] отметила совпадение начала генерации нефти из керогена с «первым скачком углефикации лейптини-

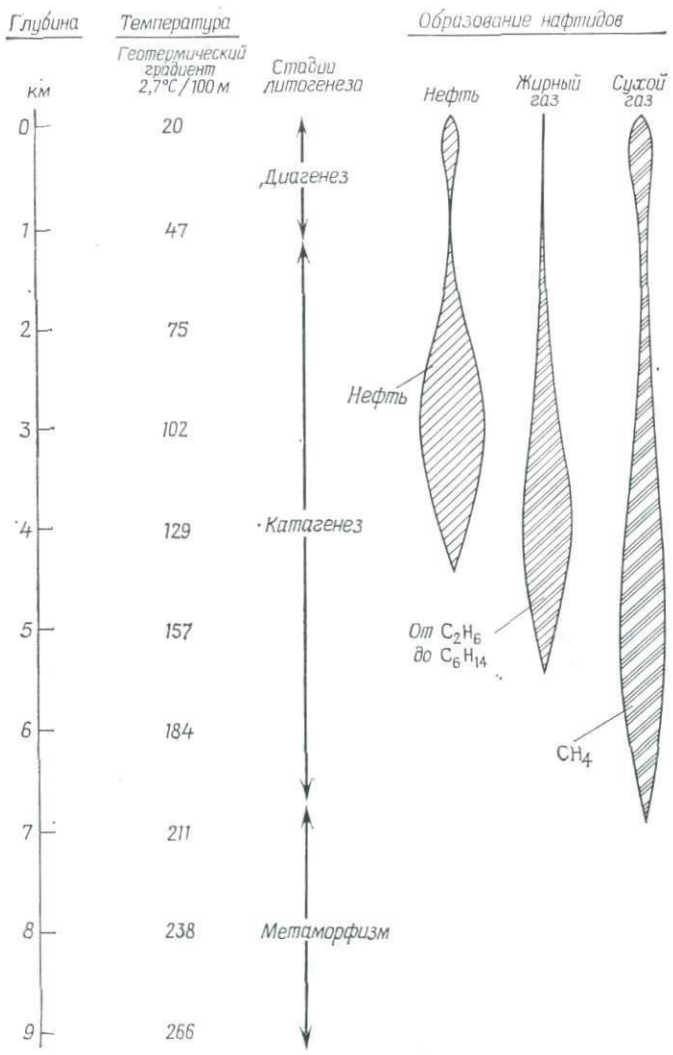


Рис. 7-49. Схема созревания эоценового керогена смешанного типа.
R^o — отражательная способность витринита в масле; CPI — коэффициент нечетности. Границы созревания заимствованы из работ Доу [165], Стэплина [580], Тейхмюллер [595].

тов», заключающимся в ряде изменений, например выделении жидких углеводородов из тонких трещин и полостей и в лейптинитовых мацералах. Выделение углеводородов сопровождается максимумом флуоресценции споринита и образованием гранулярного микринита, являющегося продуктом реакций диспро-

Показатели степени зрелости				Кероген			Шкала углефикации
$R^0_{витр}$	Показатель термического изменения (TAI)	Цвет керогена	CPI C_{24}–C_{32}	C, вес.%	H, вес.%	H/C, ат.	
			5	67	8	1,5	Мягкий бурый уголь
0,3	1	Желтый		70	8	1,4	
0,4			2				Твердый бурый уголь
				75	8	1,3	
							(1-й скачок)
0,6			1,5				C
	2	Оранжевый		80	7	1,1	Каменный уголь с высоким выходом летучих
0,8							B
							A
1,0			1	85	6	0,85	(2-й скачок)
1,35	3	Коричневый		87	5	0,7	Каменный уголь со средним выходом летучих
							Каменный уголь с низким выходом летучих
2	4	Темно-коричневый, черный		90	4	0,5	Полуантрацит
4				94	3	0,38	Антрацит
	5	Черный		96	2	0,25	Метаантрацит

порционирования некоторых лейптинитов. Интересно отметить, что микринит, который не был идентифицирован в буром угле, видимо, является вторичным мацералом, представляющим собой высокоуглеродистый остаток во время генерации жидких углеводородов в угле. Тейхмюллер считает, что водород, участвую-

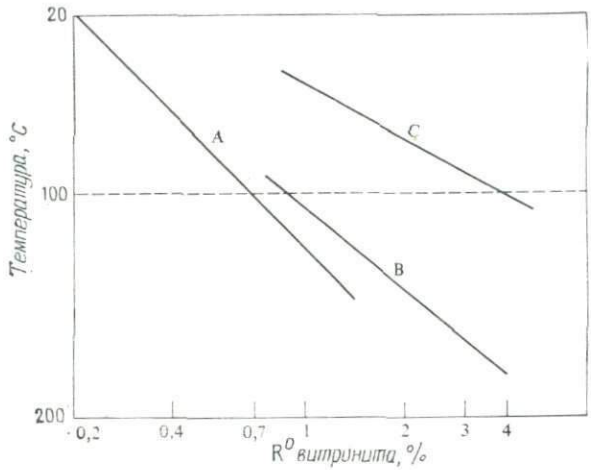


Рис. 7-50. Изменение отражательной способности витринита с повышением температуры (по Бостику [77] и Доу [165]).

A — миоцен, техасское побережье Мексиканского залива; *B* — юра, LaSalle Co., Техас; *C* — пенсильваний, восточная Оклахома.

щий в образовании жидких углеводородов, высвобождается из ароматических структур, которые затем конденсируются, образуя высокоуглеродистый микринит, характеризующийся отношением $H/C \leqslant 0{,}5$. Образование нефти из керогена и жидких углеводородов из угля происходит в результате одних и тех же реакций термического превращения, однако из последнего, в связи с низким начальным содержанием водорода, образуется очень мало жидких углеводородов.

Генерация метана приближается к своему максимуму при $R^o = 1{,}35$ % (TAI=3), когда генерация нефти уже завершилась. В сопоставлении с углями этот момент отвечает «второму *скачку углефикации*», известному как начало максимальной генерации метана из угля. Образование метана из гумусового керогена в сущности идентично его образованию из угля и также приводит к заметному уменьшению отношения H/C. К тому времени, когда содержание водорода в керогене понижается до 3 % ($R^o = 4$ %, TAI=4+, цвет черный), генерация метана заканчивается. Метан не может быть генерирован ни *метаантрацитом*, ни керогеном с низким содержанием водорода.

Необходимо подчеркнуть, что интервал глубины и температура образования нефти и газа, показанные на рис. 7-49, соответствуют только керогену смешанного типа, имеющему возраст 50 млн. лет и содержащемуся в отложениях с геотермическим градиентом 2,7°C/100 м. По значимости время уступает только температуре. Например, на рис. 7-50 показано изменение

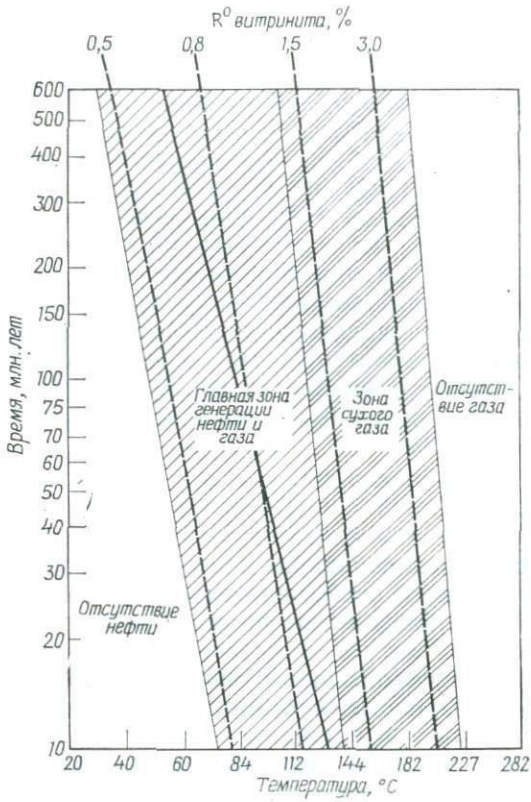


Рис. 7-51. Линии значений отражательной способности витринита, нанесенные на измененную схему Коннана (рис. 4-17).

отражательной способности витринита с повышением температуры для образцов, возраст которых варьирует от 20 млн. (линия *A*) до 300 млн. лет (линия *C*). При одной и той же температуре 100°C R^o витринита миоценового возраста составляет 0,68 %, юрского — 0,88 % и пенсильванского — 4 %. Это говорит о том, что кероген миоценового возраста находится в середине зоны генерации нефти, кероген юрского возраста — в зоне генерации жирного газа, а кероген пенсильванского возраста уже прошел зону генерации метана. На величину R^o и образование нафтидов влияют как изменения температуры, так и длительность ее воздействия. Пенсильванские коллекторы могут еще содержать метан, образованный до того, как кероген достиг уровня зрелости, соответствующего $R^o = 4$ %.

Все эти изменения не могут произойти под влиянием лишь одного времени. Кукерсит (рис. 7-47) — эстонский горючий сла-

нец, имеющий возраст 500 млн. лет,— не достиг стадии образования нефти, так как в естественных условиях эта порода никогда не нагревалась достаточно высоко. В результате же прогревания кукерсита в лаборатории образуется большое количество сланцевой смолы.

На рис. 4-17 из гл. 4 была представлена модифицированная диаграмма Коннана [122], на которой показаны время и температура начала и конца генерации нефти и газа. Рис. 7-51 представляет собой ту же диаграмму, но с нанесенными на нее линиями отражательной способности витринита от 0,5 до 3,0 %. Эти линии позволяют более точно определять зоны, к которым приурочены максимумы генерации нефти, конденсата и газа; этим зонам примерно соответствуют значения $R^o = 0{,}8$; 1,2; 2 %. Вариации состава керогена могут явиться причиной некоторых отклонений от этих значений, поэтому интерпретировать их следует очень внимательно.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Нефтематеринские породы — это тонкозернистые отложения, генерировавшие и выделившие углеводороды в количестве, достаточном для образования промышленных залежей нефти или газа.

2. Материнские породы представлены глинистыми или карбонатными тонкозернистыми отложениями, накапливавшимися в восстановительных условиях со спокойным гидродинамическим режимом. Глинистые материнские породы обычно содержат 0,5—5 % органического углерода, а карбонатные иногда могут содержать всего лишь 0,3 %.

3. Кероген, так же как и уголь, может быть сапропелевым и гумусовым. Сапропелевый кероген представлен водорослевым, аморфным и травянистым материалом. Этим категориям соответствуют угольные мацералы лейптинитовой группы — альгинит, резинит, споринит и кутинит. Гумусовый кероген представлен древесным витринитовым и инертинитовым материалом. Из сапропелевых керогена и углей образуется значительно больше нефти и газа, чем из гумусовых.

4. Горючие сланцы, карбонатные породы и породы с высоким содержанием $CaCO_3$ обычно содержат в основном аморфный и водорослевый кероген.

5. Твердые парафины с преобладанием нечетных гомологов в диапазоне C_{27}—C_{35} образуются из травянистого и древесного керогена континентального происхождения. Жидкие парафиновые углеводороды с преобладанием нечетных в диапазоне C_{15}—C_{21} образуются из аморфного и водорослевого керогена морского происхождения.

6. Для генерации углеводородов в количестве, достаточном для образования промышленных залежей нефти или газа, осадочная порода должна пройти через температурно-временной порог интенсивной генерации углеводородов. Повышению температуры с глубиной по линейному закону соответствует возрастание темпа образования углеводородов по экспоненциальному закону. Количество образованной нефти и газа зависит в первую очередь от типа керогена, температуры и времени.

7. Если кероген относится к типу, способному генерировать нефть и газ, то количество образованных им нафтидов может быть определено путем реконструкции геотермической истории предполагаемых материнских отложений. Одним из таких способов является определение времени, в течение которого в ходе геологической истории отложения находились в температурных интервалах 15—30°С, и суммы температурно-временны́х показателей τ по методу Лопатина.

8. При катагенезе вследствие созревания хемофоссилии подвергаются изменениям, которые могут быть легко определены. Уменьшается преобладание нечетных *н*-алканов. Крупные молекулы, такие, как тетра- и пентациклические нафтены, преобладают в образцах с небольших глубин, тогда как содержание небольших молекул моно- и бициклических нафтенов соответственно увеличивается в образцах, взятых с больших глубин. Молекула хлорофилла дает начало сотням порфириновых гомологов, в которых никель постепенно вытесняется ванадильной группой.

9. Лабораторные эксперименты показали, что максимум генерации нефти соответствует содержанию в керогене 77—87 % углерода, а максимум генерации газа — 85—92 % углерода. Керогены, генерирующие нефть, обычно характеризуются отношением $H/C>1$ и содержанием водорода >6 %. Отношение H/C у керогенов, генерирующих газ, обычно ниже 0,8, а содержание водорода — от 3 до 5 %.

10. Высокие температуры, связанные с началом континентального рифтогенеза и с вулканическими хребтами вдоль конвергентных границ плит, способствуют генерации нефти. Определение степени зрелости органического вещества в настоящее время и в прошлом представляется важным при исследовании тектонически сложных районов, связанных с краями литосферных плит.

11. Соляные диапиры не только представляют собой благоприятные структурные и стратиграфические ловушки, но также служат проводниками тепла из более глубоких частей бассейна, способствуя образованию нефти из керогена, содержащегося в окружающих осадочных породах.

12. Многие месторождения нефти и газа в палеозойских

коллекторах являются примерами задержанной генерации. Углеводородный потенциал таких формаций оставался в скрытом (латентном) состоянии во время медленного погружения на обширных платформах. Нефть здесь начала генерироваться и накапливаться только после того, как вследствие постпалеозойского орогенеза (смежных складчатых областей.— *Ред.*) отложения опустились ниже порога интенсивной генерации нефти.

13. В число показателей степени зрелости керогена входят цвет и прозрачность керогена и экзинитовых частиц, изменение выхода газа и бензиновых фракций с глубиной погружения тонкозернистых пород, коэффициент нечетности *н*-парафинов, отражательная способность витринита и элементный состав.

14. Порог (начало) интенсивной генерации нефти в материнских породах характеризуется резким, более чем в 10 раз, увеличением выхода жирного газа и бензина, изменением цвета керогена от желтого до оранжевого, значением показателя термического превращения TAI=1÷2, отражательной способностью витринита R^o=0,6 % и значительным падением величины содержания водорода в керогене. Конец фазы нефтеобразования определяется по значениям R^o=1,35 % и TAI=3. Генерация жирного газа в основном завершается при R^o=2 % и TAI=3+, а метана — при R^o=3,5 % и TAI=4+.

15. Полулогарифмические графики изменения отражательной способности витринита с глубиной в отдельных случаях могут использоваться для интерпретации некоторых явлений, связанных с осадконакоплением, например для определения мощности удаленных эрозией отложений, изменения геотермического градиента или скорости осадконакопления, а также для выявления древних зон высоких температур и давлений.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Alpern B. (ed.). Pétrographie de la matière organique des sédiments, relations avec la paléotemperature et le potential pétrolier. Proceedings of International Meeting held in Paris, September 15—17, 1973. Paris: Editions du Centre Nationale de la Recherche Scientifique, 1975.

Fischer A. G., Judson F. (eds.). Petroleum and global tectonics. Princeton, N. J.: Princeton University Press, 322 p., 1975.

Hedberg H. D. Geologic aspects of origin of petroleum. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., **48**, 1755—1803, 1964.

Momper J. A. Time and temperature relations affecting the origin, expulsion and preservation of oil and gas. Proceedings of the Ninth World Petroleum Congress, Geology. Vol. 2. London: Applied Science Publishers, 1975.

Вассоевич Н. Б. Происхождение нефти.— Вестн. Моск. ун-та, сер. 4, Геология, № 5, стр. 3—23, 1975.

Глава

8

НЕФТЬ И ГАЗ В ПРИРОДНОМ РЕЗЕРВУАРЕ

Природным резервуаром называют объем пород, вмещающий залежь нефти или газа. Коллектор простирается за пределы границ залежи и, как считается, может быть представлен любой породой, содержащей взаимосвязанные поры с проницаемостью, достаточной для образования скоплений нефти или газа. Залежи нефти и газа встречаются практически в любых породах — в песчаниках, алевролитах, трещиноватых глинах, известняках, мелу, доломите и в породах фундамента. Флюиды, мигрирующие из уплотняющихся материнских отложений, проходят практически через любую грубозернистую породу там, где проницаемость наиболее высока. Эти флюиды переносят углеводороды, которые затем удерживаются, или «отсеиваются», ловушками, обусловленными изменением проницаемости. В любой момент уплотнения пород бассейна флюиды, проходящие через грубозернистые пласты-коллекторы, содержат гораздо больше углеводородов, чем их накапливается в резервуарах. Подземные воды нефтеносных бассейнов содержат в 100—200 раз больше растворенного газа, чем его содержится в природных резервуарах. Например, Зорькин и др. [693] подсчитали, что количество углеводородных газов, растворенных в подземных водах протерозойских и палеозойских отложений Русской платформы, составляет около $400 \cdot 10^{12}$ м^3, тогда как в резервуарах, возможно, содержится $2—4 \cdot 10^{12}$ м^3 газа.

Количество растворенного в пластовых водах газа увеличивается с глубиной, особенно в зоне генерации материнскими отложениями большого количества газа. Спевак [575] установил, что в диапазоне температур 80—100°С в 1 л пластовых вод юрских и нижнемеловых отложений восточного Предкавказья содержится от 10 до 40 см^3 углеводородных газов. В интервале глубин, соответствующих диапазону температур 100—140°С, содержание газов увеличивается более чем вдвое.

Бакли и др. [86] с помощью глубинного пробоотборника отбирали пробы пластовых вод, сохраняя пластовые давления. Они отметили широкое распространение растворенных углеводородов в пластовых водах 300 скважин на территории от Нью-Мексико до Флориды, при этом более высокие концентрации

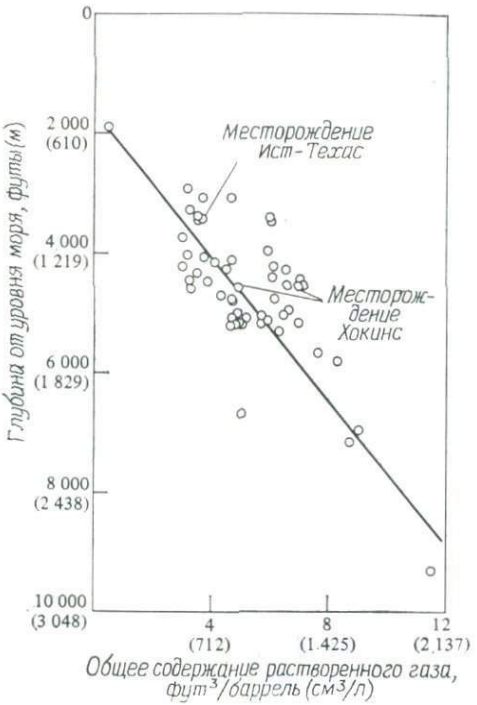


Рис. 8-1. Содержание растворенного газа в водах формации Вудбайн (верхний мел), восточный Техас (по Бакли и др. [86]).

отмечены в восточном Техасе, на техасском побережье Мексиканского залива и юге Миссисипи. Пробы отбирались в юрских — верхнемиоценовых отложениях. На рис. 8-1 представлен график изменения содержания растворенного газа с глубиной. На гигантских месторождениях Ист-Техас и Хокинс нефть добывается из отложений формации Вудбайн. Воды этой формации содержат от 500 до 2100 см³ газа на литр воды в интервале глубин (от уровня моря) 900—2700 м. В песчаниках Фрио, нефтеносных на значительной части техасского побережья Мексиканского залива, на глубине 1200 м в 1 л воды содержится 700 см³, а на глубине 2400 м — 2500 см³ газа.

На границе зоны интенсивной генерации нефти, характеризующейся значительным увеличением содержания углеводородов в материнской породе, отмечается и повышение концентрации гомологов метана в пластовых водах. Повышение содержания углеводородов бензиновой фракции в мезозойских глинах Западной Сибири было показано на рис. 7-11, *а*. Соответствующее увеличение содержания этана и высших гомологов в газах,

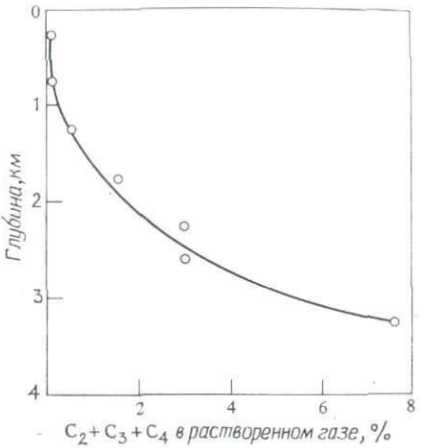


Рис. 8-2. Увеличение содержания углеводородов C_2—C_4 в растворенном газе вод коллекторов, связанных с мезозойскими материнскими породами Западной Сибири (по Соколову и др. [572]).

растворенных в водах коллекторов, связанных с этими материнскими породами, представлено на рис. 8-2 [572]. Очевидно, что как только в материнских породах генерируется жирный газ, он сразу же начинает появляться в водах смежных коллекторов.

Высшие углеводороды, входящие в состав нефти, также в различных концентрациях содержатся в пластовых водах. Часть из них представлена растворенными углеводородами из находящихся поблизости залежей, другая —, очевидно, рассеянные углеводороды, еще не участвовавшие в образовании залежей. Примеры типовых анализов проб вод, отобранных с помощью стандартного испытателя пластов, представлены в табл. 8-1 [394]. Концентрация растворенных газовых и жидких углеводородов в пластовых водах использовалась для оценки нефтегазового потенциала отложений.

Какой объем нефтематеринских пород требуется, чтобы обеспечить количество нефти, достаточное для образования промышленной залежи? Смит [555] разработал математическую модель, в которой допускалось, что материнские породы находятся в контакте с песчаными коллекторами и количество нефти, перешедшей в песчаники, пропорционально площади контакта между песчаниками и материнской породой. С помощью этой модели было установлено, что один объем материнских пород продуцирует в среднем $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ объемов нефти. Это означает, что для образования залежи, содержащей 1,7 млн. $м^3$ нефти, материнские породы площадью $10 \cdot 20$ км должны иметь мощ-

Таблица 8-1

Содержание растворенных углеводородов в трех пробах пластовых вод по Мак-Олиффу [394]

Углеводороды	г УВ/10^6 г H_2O		
	1	2	3
Метан	525	1 825	5,86
Этан	303	240	0,41
Пропан	208	23	0,58
Изобутан	89	1,37	0,31
н-Бутан	120	5,10	0,71
Изопентан	82	1,50	0,48
н-Пентан	56	1,40	0,54
Циклопентан+2-метилпентан	34	24,4	0,31
3-Метилпентан	13	0,51	0,08
н-Гексан	17	0,69	0,15
Метилциклопентан	23	5,19	0,12
Бензол	1665	10 400	0,86
н-Гептан	—	1,90	0,33
Метилциклогексан	—	2,76	0,46
Толуол	274	4 680	1,17

ность только 5 м. Очевидно, что чем больше нефтесборная площадь, тем меньше может быть мощность пласта материнских пород для образования промышленной залежи нефти.

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЕЙ В ПРИРОДНЫХ РЕЗЕРВУАРАХ

Нафтиды, содержащиеся в природных резервуарах, широко варьируют от легких бензиновых нефтей до тяжелых и вязких асфальтов. Газ, связанный с нефтью, может присутствовать в свободном состоянии над скоплением нефти или быть полностью растворенным в ней. В первом случае залежь называется *насыщенной* (газом), во втором, когда нет газовой шапки,— *недонасыщенной*. Залежь конденсата представляет собой скопление газа, в котором растворены легкие жидкие углеводороды. Если в процессе добычи давление в такой залежи снизится, жидкие углеводороды будут конденсироваться в резервуаре, что приведет к значительному падению добычи. Вос-

становление давления может перевести часть конденсата снова в газовую фазу.

Статистические исследования гигантских месторождений позволили установить особенности распространения залежей нефти. В табл. 8-2 приводится сопоставление месторождений с запасами, превышавшими 14 млн. т нефти на 1956 г., и месторождений, запасы которых превышали 70 млн. т на 1971 г. За эти 15 лет число гигантских месторождений более чем удвоилось, и они все также содержали около 85 % мировых запасов нефти. Значительно увеличилась глубина залегания наиболее продуктивных горизонтов (с ~1100 до ~2100 м). Это связано с увеличением глубины разведочного бурения, а также с введением в разработку более глубоких горизонтов на месторождениях, где неглубокозалегающие горизонты уже истощены. В настоящее время интервал глубин 1830—2440 м включает около 40 % общих запасов нефти гигантских месторождений. В течение последующих десятилетий с увеличением глубины бурения, особенно за пределами США, максимум запасов, очевидно, может сместиться на глубину 2440—3050 м, но не глубже. Глубины 3660—4570 м соответствуют завершению фазы гене-

Таблица 8-2

Характеристика месторождений нефти с запасами, превышающими $14 \cdot 10^6$ т по данным Кнебеля и Родригес-Эрасо [350], Гарднера]219] и Муди [430]*

	1956 г.	1971 г. **
Количество месторождений	236	546
Доля от мировых запасов, %	83	85
Примерная глубина нахождения основных запасов	1070 м	2130 м
Современное положение в структуре бассейна	% количества месторождений	
Платформенный борт	68	70
Осевая погруженная часть	11	10
Складчатый борт	21	20
Литологический состав	% количества месторождений	
Песчаники	66	60
Карбонатные породы	34	40

* Месторождения СССР и социалистических стран не включены.
** Цифры на 1971 г. относятся к месторождениям с запасами, превышающими $70 \cdot 10^6$ т.

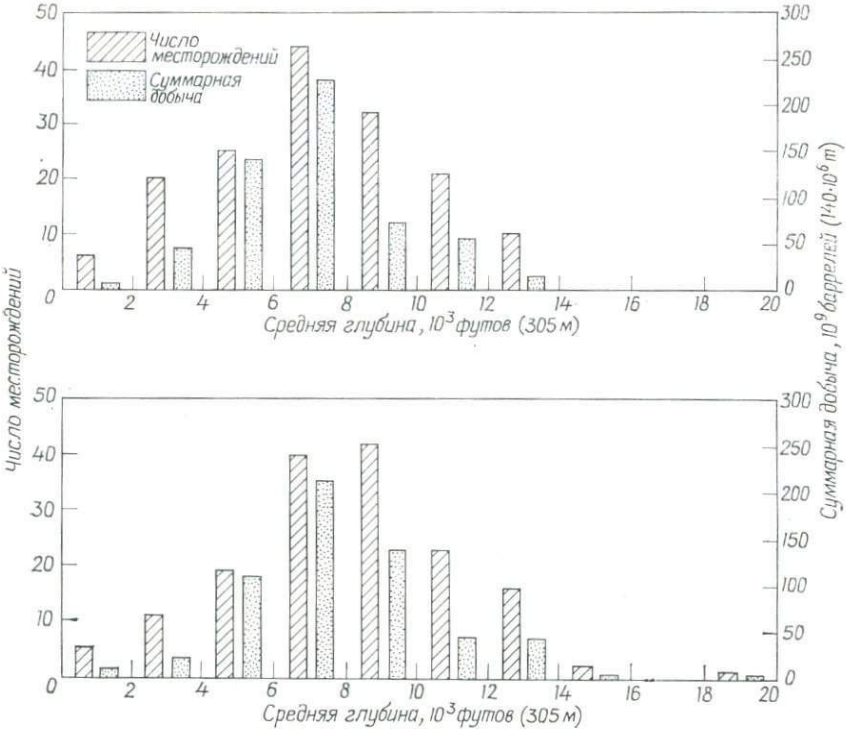


Рис. 8-3. Средняя и наибольшая глубина промышленных залежей гигантских нефтяных месторождений (>70 млн. т) мира (по Муди [430]).
Печатается с разрешения Princeton University Press.

рации нефти в большинстве осадочных бассейнов, так что с более глубокими горизонтами, вероятно, будут связаны только месторождения газа.

Современные средние и наибольшие глубины залегания продуктивных горизонтов по 198 месторождениям с извлекаемыми запасами нефти более 70 млн. т представлены на рис. 8-3 [430]. Средняя глубина природных резервуаров составляет около 2130 м.

В классическом предгорном бассейне около $^2/_3$ гигантских нефтяных месторождений приходится на платформенный борт, где имеются благоприятные соотношения материнских отложений и коллекторов. Количество нефтяных скоплений, залегающих в песчаных отложениях, больше, чем в карбонатных породах, но общее количество нефти, добываемое из этих пород, почти одинаково [430]. Карбонатные резервуары обычно крупнее.

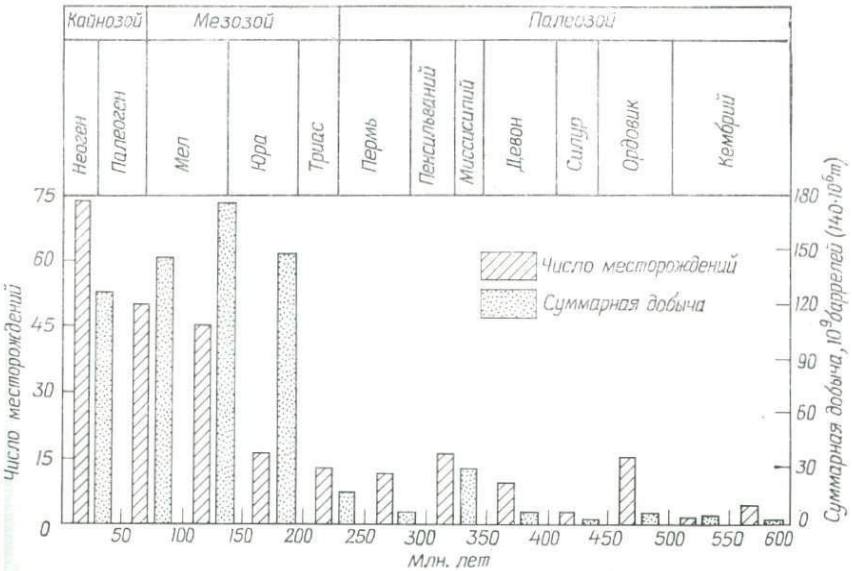


Рис. 8-4. Возраст продуктивных отложений гигантских нефтяных месторождений (>70 млн. т) мира (по Муди [430]).
Печатается с разрешения Princeton University Press.

Наиболее продуктивными являются мезозойские отложения. Однако если исключить месторождения Ближнего Востока, то кайнозойские толщи окажутся наиболее продуктивными. На рис. 8-4 представлен график суммарной добычи из коллекторов различного возраста, показывающий увеличение добычи из позднетриасовых отложений. Некоторые специалисты объясняют это раздвиганием континентов и изменениями в распределении теплового потока в это время. Раскалывание континентов привело к увеличению протяженности континентальных окраин, образованию морских проливов и ограничило количество бассейнов с обширным накоплением эвапоритов. Вполне вероятно, что каледонский и герцинский орогенезы явились причиной разрушения большинства нефтяных месторождений палеозойского возраста. Некоторые различия в суммарной добыче (рис. 8-4) могут быть результатом неравномерного увеличения биомассы на протяжении геологического времени, однако ряд биологов считают, что объем биомассы в палеозое не мог значительно отличаться от современного.

Причиной низкой суммарной добычи из палеозойских отложений может также быть их недостаточная изученность во многих районах мира. На рис. 8-5 показана суммарная добыча из

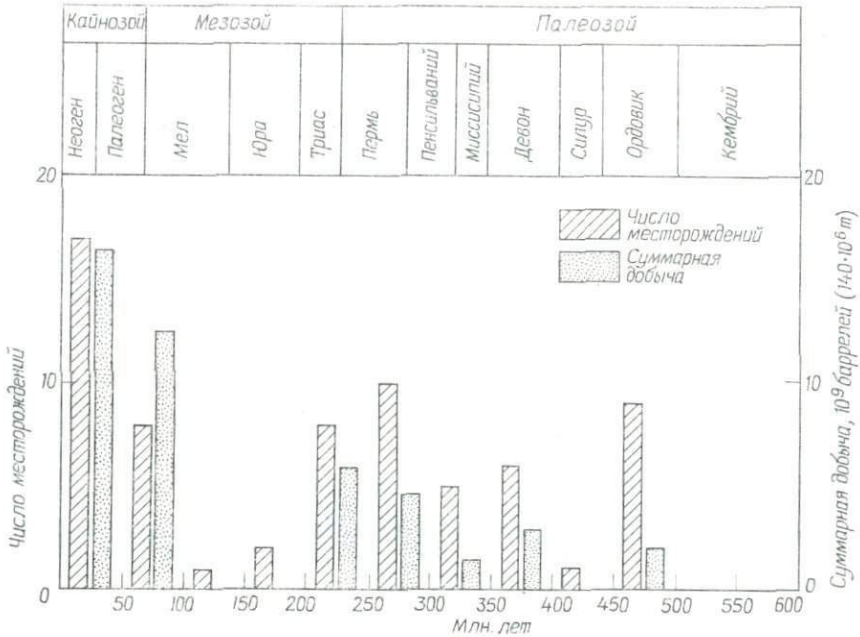


Рис. 8-5. Возраст продуктивных отложений гигантских нефтяных месторождений (>70 млн. т) США (по Муди [431]).

коллекторов разного возраста гигантских месторождений США, где бурение было весьма интенсивным. Здесь на палеозойские отложения приходится 38 % суммарной добычи, на кайнозойские — 35 % и на мезозойские — 27 %. Вполне вероятно, что в ближайшие 30 лет характер распределения мировой суммарной добычи будет близок этим соотношениям.

Одной из повсеместно наблюдаемых особенностей нефтей в залежах является уменьшение их плотности с глубиной. Созревание нефтей, которое будет рассмотрено в следующем разделе, происходит как в материнских породах, так и в коллекторах. Так как на больших глубинах из керогена образуются более легкие нефти и в результате катагенеза нефти в коллекторах также становятся легче, плотность нефтей неизбежно понижается с глубиной. Рис. 8-6 показывает уменьшение количества месторождений нефти с глубиной, а также понижение плотности содержащейся в них нефти. Эти кривые, рассчитанные по данным Международной нефтяной энциклопедии (International Petroleum Encyclopedia, 1975), отражают общую тенденцию по всему миру. Однако в каждом нефтеносном районе такие изменения различны, так что прогнозировать изменение плотности с глубиной можно лишь весьма приблизительно. Например,

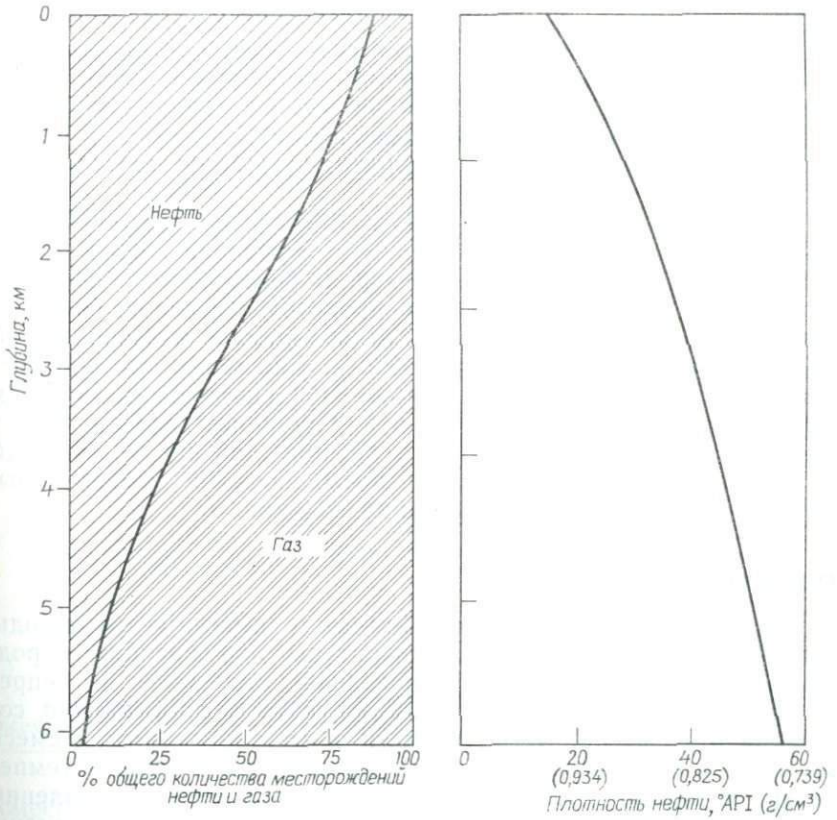


Рис. 8-6. Уменьшение количества промышленных залежей нефти с глубиной и соответствующее уменьшение плотности нефти.

в интервале глубин 610—915 м плотность нефтей варьирует от 0,986 до 0,811 г/см³, а в интервале 3350—3660 м — от 0,934 до 0,767 г/см³. Отмечен ряд аномалий; например, нефть в эоценовых отложениях месторождения Барракута, Австралия, имеет плотность 0,728 г/см³ на глубине 1430 м, на месторождении Боскан, Венесуэла,— 1,0 г/см³ на глубине 2285 м и на месторождении Рагуза, Италия,— 0,934 г/см³ на глубине 3800 м.

Существование подобных аномалий объясняется по-разному. Например, нефть на глубине может становиться более тяжелой вследствие биодеградации и вымывания атмосферными водами. Эродированные резервуары в результате выветривания будут содержать тяжелый асфальтовый остаток. Они могут быть снова захоронены, и асфальт будет изменяться вплоть до превращения в нефть. Плотность нефтей может уменьшаться вследствие

деасфальтизации газом и конденсаты могут переместиться по вертикальным пористым каналам в резервуары, расположенные выше, в результате чего возникнут широкие вариации связи плотности с глубиной. Несмотря на эти аномалии, все нефти, по мере воздействия на них более высоких пластовых температур, с глубиной стремятся превратиться в конденсаты и в конечном счете — в газы.

Созревание нефти в материнских отложениях и коллекторах приводит к тому, что количество месторождений нефти и газа с глубиной постепенно уменьшается. В большинстве бассейнов в интервале глубин 1800—3000 м происходит сдвиг от преобладания месторождений нефти к преобладанию месторождений газа. Глубже интервала 3700—4300 м уже менее четверти резервуаров содержит нефть, а глубже 6100 м нефтяными является лишь несколько процентов залежей. Глубинное бурение может лишь незначительно изменить эту картину, так как ее основной причиной является воздействие повышающейся температуры, а не отсутствие достаточно глубоких скважин.

ТЕРМИЧЕСКОЕ СОЗРЕВАНИЕ

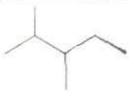
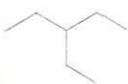
В природных резервуарах нефтяные и газовые углеводороды подвергаются воздействию температуры окружающих пород, в результате которого в них происходит медленное, но непрерывное изменение молекулярных структур в направлении состояния равновесия. Образующаяся в итоге равновесная смесь зависит от свободной энергии системы при постоянных температуре и давлении. Обычно реакции протекают в направлении более низкой свободной энергии. Наиболее стабильные изомеры углеводородной молекулы обладают самой низкой свободной энергией.

В табл. 8-3 показаны пять изомеров гептана, а также данные об их свободной энергии и концентрации в нефтях. Изомеры представлены в порядке увеличения свободной энергии, т. е. уменьшения стабильности. Наиболее стабильный изомер гептана 2, 3-диметилпентан обладает свободной энергией образования 2,4 ккал на атом углерода, и при температуре 127°С он будет представлять 29 % равновесной концентрации изомеров гептана. В отличие от него 3-этилпентан — изомер, обладающий наивысшей свободной энергией,— будет представлять лишь 1,5 % общего количества изомеров. Общее процентное содержание в трех правых колонках в сумме не составляет 100 %, так как в этой таблице сопоставляются только пять из общего числа изомеров гептана.

В последних двух колонках табл. 8-3 представлены фактические концентрации изомеров в типичных нефтях. Природные

Таблица 8-3

Сопоставление равновесного и фактического распределения изомеров гептана в нефти по Тиссо [605]

Изомер гептана	Свободная энергия образования, ккал/атом С	Равновесная концентрация при 127 °С	Фактическая концентрация в 18 нефтях	Фактическая концентрация в нефтях северной Сахары
	2,40	29	6	5
	2,47	13	0,5	0,5
	2,51	12	19	22
	2,62	8,5	56	52
	2,75	1,5	2,5	2,5

Примечание. Концентрации представлены в виде процентного содержания всех изомеров гептана в жидкой фазе.

смеси никогда не находятся в состоянии равновесия. В них доминирует *н*-гептан, а следующий за ним в равновесной ассоциации 2,2-диметилпентан содержится в минимальном количестве. Причина такого несоответствия заключается в том, что *н*-гептан чаще встречается в материнских отложениях, чем другие изомеры. При катагенезе от керогена отрывается больше *н*-парафинов, чем 2,3-диметилпарафинов. Кроме того, такая смесь углеводородов с самого начала не является закрытой системой. Наоборот, она участвует в миграции и аккумуляции, в ней происходят различные потери после аккумуляции — все это может изменить ее состав.

Различные типы углеводородов обладают бóльшими различиями свободной энергии, чем изомеры одного типа. На рис. 8-7 показана термическая стабильность ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов с точки зрения свободной энергии образования (в килокалориях на атом углерода). Нулевая линия соответствует свободной энергии углерода и водорода. Представленные на рис. 8-7 данные справедливы только для

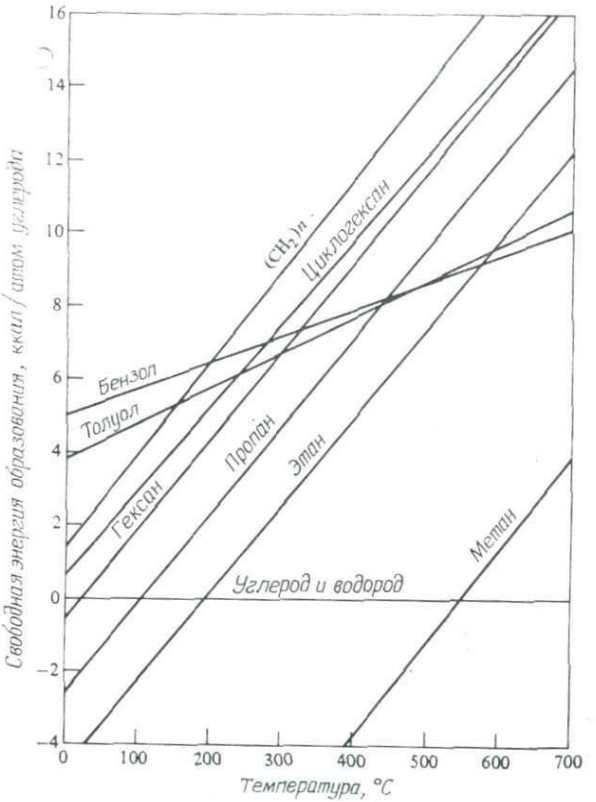


Рис. 8-7. Зависимость термической устойчивости углеводородов от температуры (по Ханту [298], данные Национального бюро стандартов, С-461, 1947).

индивидуальной активности соединений при давлении 1 атм. При более высоких давлениях относительные различия в основном сохраняются, но абсолютные значения несколько изменяются. На рисунке видно, что при низких температурах в неглубоких скважинах ароматические углеводороды наименее устойчивы, а низкомолекулярные парафиновые углеводороды наиболее устойчивы. При высоких температурах, отмечаемых в глубоких скважинах, устойчивы только углеводородные газы, а при очень высоких температурах — только метан, являющийся единственным углеводородом, найденным в высокотемпературных природных резервуарах. При температурах, значительно превышающих отмечаемые в осадочных толщах, бензол и толуол становятся более устойчивыми, нежели метан (обратите внимание на разницу в наклоне линий на рис. 8-7).

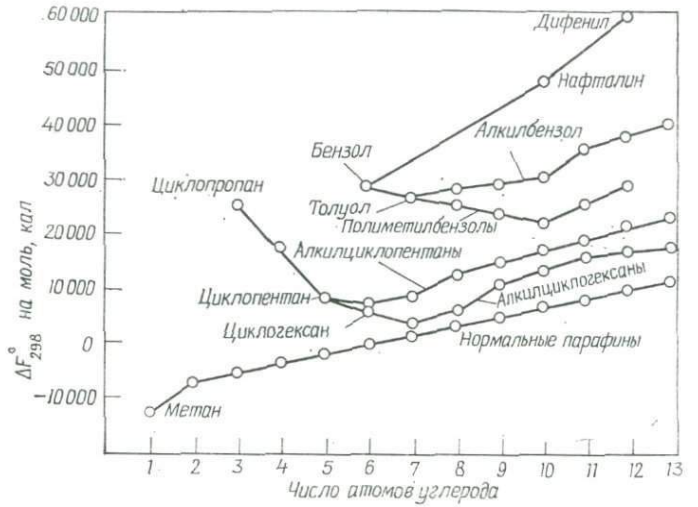


Рис. 8-8. Термическая устойчивость углеводородов при 25°С (по Андрееву и др. [20]).

Рис. 8-7 позволяет сделать следующие выводы: во-первых, в осадочных толщах при низких температурах наиболее устойчивы парафины, тогда как при очень высоких температурах — ароматические углеводороды; во-вторых, устойчивость парафинов увеличивается (свободная энергия уменьшается) с уменьшением числа атомов углерода в молекуле. Метан стабилен при температурах до 550°С, что значительно превышает температуры, отмечаемые в осадочных толщах; в-третьих, нафтены по своей стабильности занимают промежуточное положение между ароматическими и парафиновыми углеводородами.

Последний вывод более наглядно представлен на рис. 8-8, где свободная энергия индивидуальных углеводородов каждой группы показана в калориях на моль при 25°С. Отсюда следует, что все углеводороды должны стремиться измениться до парафинов и в конечном счете до простейшего парафина — метана. Из всех углеводородов, представленных на рис. 8-8, он обладает самой низкой свободной энергией.

Данные о свободной энергии показывают, что отношение нафтенов к парафинам N/P в нефти будет уменьшаться с увеличением возраста или глубины погружения (температуры) природного резервуара. Карцев [330] рассчитал отношение нафтенов к парафинам для нефтяных фракций (от бензиновых до смазочных масел) 67 нефтей СССР. Средние значения представлены на рис. 8-9. Влияние температуры (глубины) на вели-

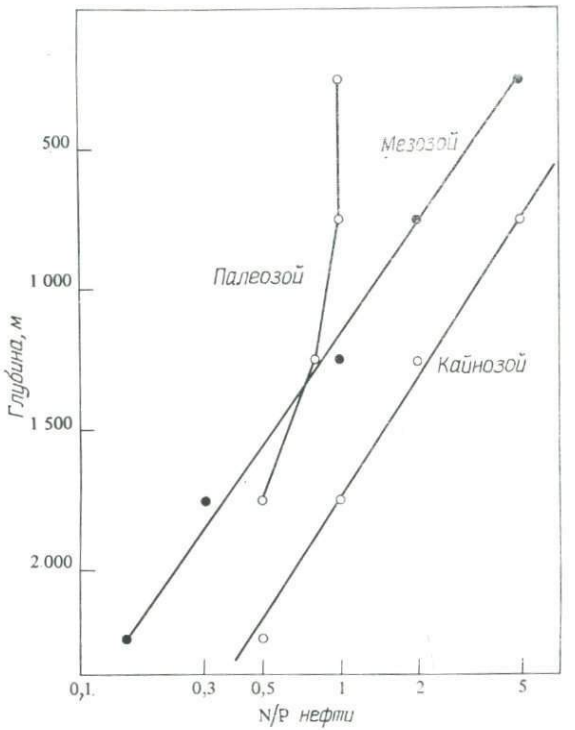


Рис. 8-9. Изменение отношения содержания нафтеновых углеводородов (N) к парафиновым углеводородам (P) во фракциях с температурой кипения до 550°С (смазочное масло) 67 нефтей СССР (по Карцеву [330]).
Данные усреднены для 500-метровых интервалов глубин.

чину этого отношения видно по наклону линий. Для каждой эры образец, отобранный с наибольшей глубины, обладает наивысшим содержанием парафиновых углеводородов (наинизшее отношение N/P). Влияние времени видно по уменьшению значений N/P с увеличением возраста. Отношение N/P изменяется логарифмически при линейном изменении глубины (температуры), во всяком случае в мезозое. Кривая для палеозоя отражает длительные низкотемпературные реакции и не характеризует экспоненциального изменения отношения N/P со временем.

На основании изучения 65 нефтей мира Карцев также вычислил средние значения отношения N/P для кайнозоя (2), мезозоя (1,25) и палеозоя (0,6). Расчеты Карцева для бензиновых фракций 16 нефтей дали следующие значения этого отношения: 1,35 — для кайнозойских, 0,9 — для мезозойских и 0,4 — для

палеозойских нефтей. На бензиновой фракции в меньшей мере сказывается влияние исходного органического вещества, и по этой фракции лучше всего судить об изменении отношения N/P вследствие катагенеза. Карцев утверждает, что его результаты полностью согласуются с термодинамическими расчетами и лабораторными экспериментами.

Для термического превращения нефти природного резервуара, приводящего к увеличению числа молекул парафинов небольшого размера, необходим водород. В большинстве резервуаров очень мало свободного водорода, однако некоторые термодинамические реакции, в частности конденсация ароматических соединений, приводят к образованию водорода. Свободная энергия образования бензола при 25°С составляет 4930 кал на атом углерода. При переходе от бензола с одним кольцом к нафталину с двумя, фенантрену с тремя и пирену с четырьмя кольцами происходит постепенное уменьшение свободной энергии до 4015 кал. Такое уменьшение продолжается при дальнейшей конденсации колец вплоть до образования графита. Следовательно, формирование поликонденсированных ароматических углеводородов с образованием асфальтитов или пиробитумов в природном резервуаре является благоприятным фактором термического созревания.

Такой путь диспропорционирования схематически представлен на рис. 8-10. Фенантрен, изображенный в верхней части рисунка, является ката-конденсированным полициклическим ароматическим углеводородом. Его кольца конденсированы в линейные ряды. В результате ката-конденсации при добавлении каждого нового кольца высвобождаются четыре атома водорода. Простая связь колец приводит к высвобождению только двух атомов водорода; это видно на примере с двумя связанными, а не конденсированными молекулами фенантрена. Водород может пойти на образование *н*-парафинов C_5 и C_{12}. Дальнейший разрыв длинных углеводородных цепей с образованием небольших молекул C_3, C_5 и C_6 происходит с использованием водорода, полученного в результате пери-конденсации ароматических соединений. Пери-конденсированные полициклические ароматические углеводороды образуются при конденсации колец со всех сторон, в результате чего высвобождается более четырех атомов водорода. Окончательными продуктами (рис. 8-10) являются метан, этан и пропан, а также крупная пери-конденсированная полициклическая ароматическая молекула, приближающаяся по строению к структуре пиробитума. Комбинация ката- и пери-конденсации, а также ароматизация нафтенов и связь колец обеспечивают достаточное количество водорода для образования углеводородных газов.

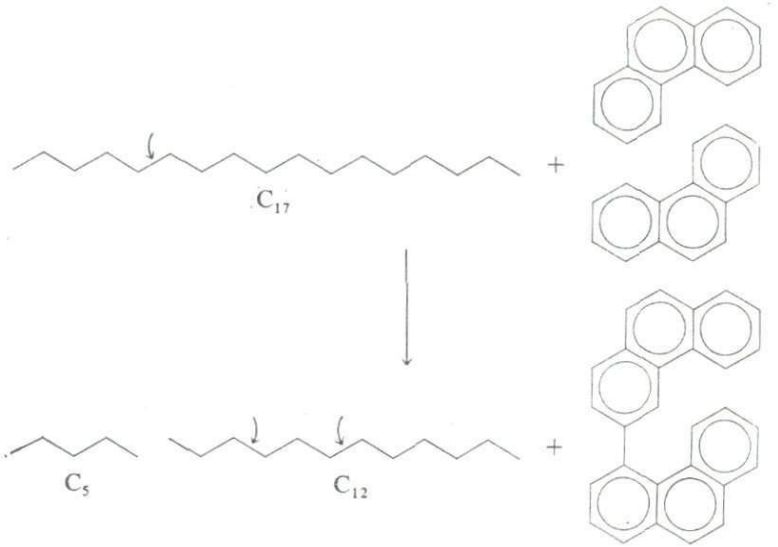
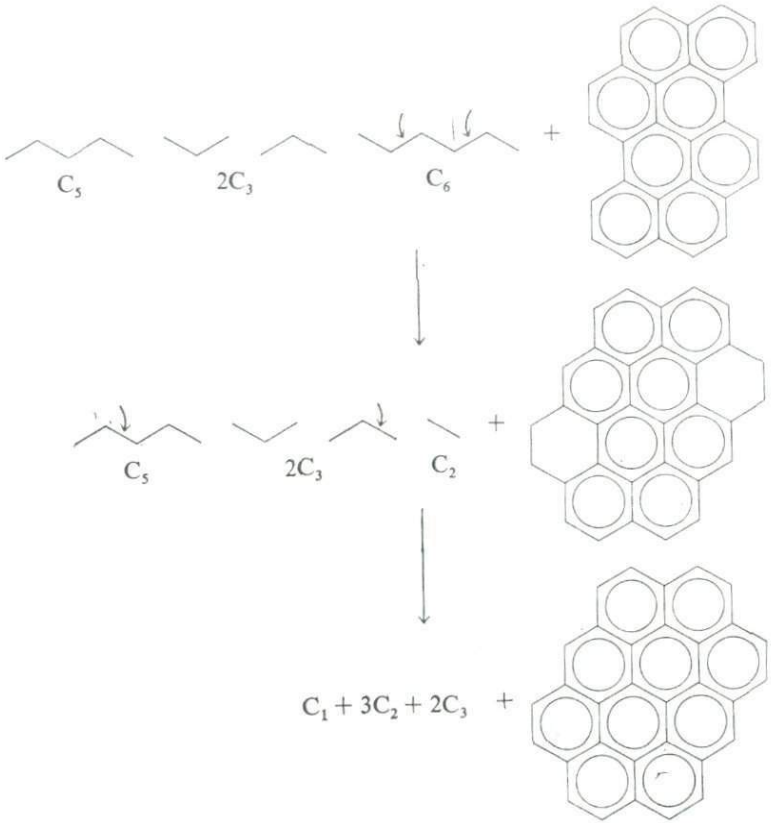


Рис. 8-10. Образование углеводородных газов и пиробитумного остатка в результате реакций диспропорционирования при термическом превращении нефти в природном резервуаре (по Коннану и др. [124]).

Некоторые из вышеописанных процессов происходили в природных резервуарах на протяжении геологического времени с самого начала аккумуляции нефти, что подтверждается отложением в них черных асфальтитов и пиробитумов вместе с выделением газов. Такие битумы были установлены в керне породколлекторов. Они присутствуют не всегда, так как газы могут мигрировать из зоны их генерации в коллектор. Кроме того, многие газы образуются непосредственно из керогена в материнских породах. Нет способа, может быть, лишь за исключением детального геолого-геохимического (изотопного) исследования, определить, образовалась ли смесь углеводородных газов в результате термического превращения из нефти в пределах коллектора или непосредственно из керогена находящихся поблизости материнских пород.

Коннан и др. [124] отмечали, что содержание насыщенных углеводородов (парафинов и нафтенов) в нефтях верхнеюр-



ских — нижнемеловых залежей месторождений Аквитанского бассейна Франции увеличивается с глубиной, составляя ~8 % на глубине 1400 м и 40 % на глубине 3400 м. Кроме того, наблюдается сдвиг от крупных молекул к молекулам меньшего размера; *н*-алканы характеризуются пиком C_{19} на глубине 2500 м и C_{17} — на глубине 3400 м. Возраставшая потребность в водороде, вероятно, удовлетворялась за счет асфальтеновой фракции нефти. Коннан воссоздал такое изменение в лаборатории путем прогревания неглубокозалегающей незрелой нефти из Аквитанского бассейна при 300°С в течение нескольких месяцев. Отношение ароматические УВ/насыщенные УВ в нефти изменилось за год с 3,6 до 1, и пик *н*-алканов сдвинулся от C_{18} до C_{16}. Содержание твердых битумов в нефти увеличилось от следов до ~40 %.

Твердые битумы в природных резервуарах. Образование жирного газа и конденсата при созревании нефти в резервуаре

вызывает естественную деасфальтизацию бедной водородом асфальтовой фракции. Пропановая деасфальтизация, широко используемая для выделения асфальтенов из остатков прямой перегонки нефти, уже рассматривались в гл. 3. Ее аналогом является деасфальтизация в природном резервуаре, которая, вероятно, происходит постепенно в течение длительного времени. Этот процесс должен приводить к выпадению твердого битума по мере его образования. Поскольку крупные молекулы ароматических соединений в нефти конденсируются с образованием асфальтенов, которые в свою очередь конденсируются до образования пиробитумов, отмечается постепенное увеличение количества твердой фазы до тех пор, пока в природном резервуаре не останется ничего, кроме конденсатов, газов и твердых битумов. Роджерс и др. [498] детально проанализировали и описали твердые битумы из нефтяных резервуаров Западно-Канадского бассейна. Они считают, что эти битумы, содержащиеся в резервуарах, имеют два источника: 1) термическое превращение нефтей в сухой газ и твердый битум и 2) деасфальтизация тяжелых нефтей после растворения большого количества жирного газа. Наличие этих двух процессов было установлено ими на основании изучения изменения $\delta^{13}C$ в битумах. На рис. 8-11 показаны эти два процесса на примере битумов, содержащихся в природных резервуарах Западно-Канадского бассейна. Нефть триасового возраста имеет значительно более высокое отношение H/C, чем соответствующий битум, но почти равное с ним значение $\delta^{13}C$. В результате термического крекинга, при котором образуется метан, происходит удаление углерода с бо́льшими отрицательными значениями $\delta^{13}C$ по сравнению со значениями, которыми обладает исходная нефть. Следовательно, с образованием метана из битума последний становится богаче ^{13}C; значение $\delta^{13}C$ меняется от —30,4 до —28,4 ‰. Резервуары триасового возраста западной части бассейна, находящиеся на более высокой стадии зрелости по сравнению с резервуарами восточной части, содержат сухой газ и битум, богатый ^{13}C.

Нефть формации Ледюк (девон) характеризуется значением $\delta^{13}C$, аналогичным значениям $\delta^{13}C$ битумов трех природных резервуаров этой формации. Упомянутые битумы имеют значения H/C от 0,8 до 0,48 при почти одинаковом содержании ^{13}C. Эти различные битумы были первоначально растворены в нефти, но затем, вследствие поступления газа, произошла деасфальтизация. Осажденные битумы характеризуются очень незначительными изменениями $\delta^{13}C$ при деасфальтизации.

Роджерс и др. [498] также интерпретировали термическую историю резервуара на основании таких свойств битума, как отношение H/C, растворимость в CS_2, и данных дискриминантного анализа. Последний основывался на ряде свойств битума,

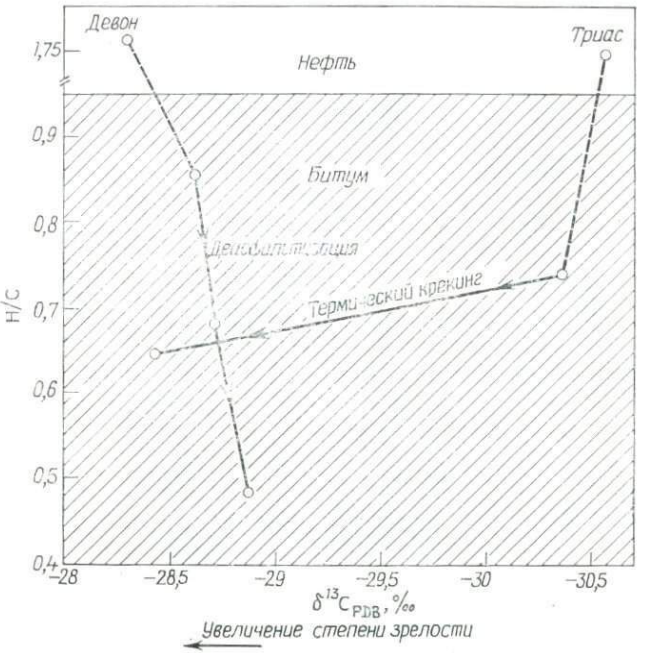


Рис. 8-11. Изменение свойств твердых битумов в природных резервуарах вследствие деасфальтизации и термического крекинга.

В результате крекинга образуется CH_4 с низким содержанием ^{13}C и битум с высоким содержанием ^{13}C. Деасфальтизация не влияет сколько-нибудь заметно на содержание ^{13}C в битумах. Данные взяты у Роджерса и др. [498].

в том числе и на элементном анализе. Эти исследователи установили, что зрелые нефти содержат битумы в природных резервуарах с отношениями H/C, превышающими 0,58, и с растворимостью в CS_2 больше 2 %. Битумы резервуаров, содержащих жирный газ, характеризуются отношением H/C от 0,53 до 0,58, а битумы областей высокотемпературного сухого газа — отношением H/C ниже 0,53. Отношение H/C битумов, содержащихся в природных резервуарах, в основном уменьшается в западном направлении к более глубоко погруженному, «горячему» предгорному поясу Западно-Канадского бассейна. В СССР газоконденсатный резервуар Шебелинского месторождения содержит пиробитум с отношением H/C = 0,54, что точно соответствует классификации Роджерса и др. (см. [679]).

Битумы природных резервуаров, осадившиеся из нефти, можно отличить от углистых частиц (см. рис. 8-29) по атомным отношениям H/C и (N+S)/O. Сообщалось о битумах в резервуарах с сухим газом в отложениях формации Элленбергер на месторождении Браун-Бассет в бассейне Делавэр—Вал-Верде

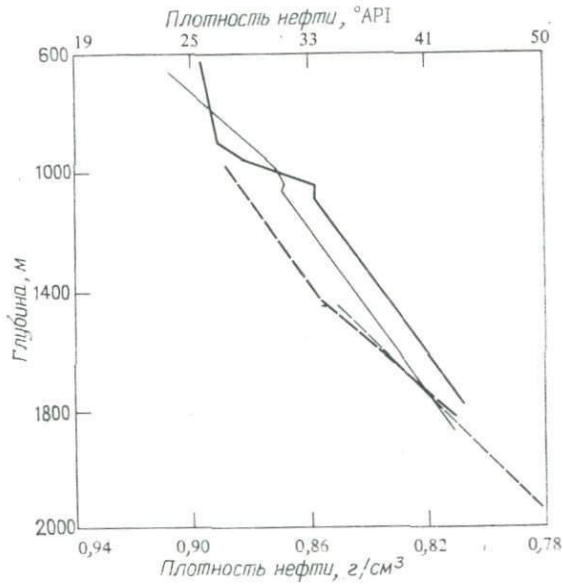


Рис. 8-12. Уменьшение плотности нефти с глубиной на Бахметьевском, Жирновском, Арчединском и Кленовском месторождениях Волгоградской области, СССР (по Габриэляну [211]).

[282]. Кроме того, они были описаны в юрских резервуарах формации Смаковер внутреннего Миссисипского соляного бассейна в виде неплавящегося асфальта с высоким содержанием связанного углерода [457]. Бóльшая часть неплавящихся пробитумов, ассоциирующихся с сухим газом, образуется в результате термического созревания, тогда как многие плавящиеся асфальты образуются в результате деасфальтизации нефти и конденсата. Беседы с полевыми геологами позволили сделать вывод, что битумы *в природных* резервуарах встречаются гораздо чаще, чем об этом сообщается в литературе.

Изменение плотности нефти с глубиной. Созревание нефти в резервуаре проявляется в уменьшении ее плотности (увеличении плотности в °API) с глубиной. Типичный пример представлен на рис. 8-12, на котором нанесены данные по четырем нефтяным месторождениям Волгоградской области, СССР. Габриэлян [211] *также* отметил, что содержание парафинов с глубиной увеличивается, а наиболее высокое содержание серы приурочено к наименее погруженным нефтям. Макаренко и Сергиенко [410] отмечали аналогичные изменения в восточном Предкавказье, где плотность нефти уменьшалась с 0,89 до 0,81 г/см³ (26—42° API) при повышении температуры с глуби-

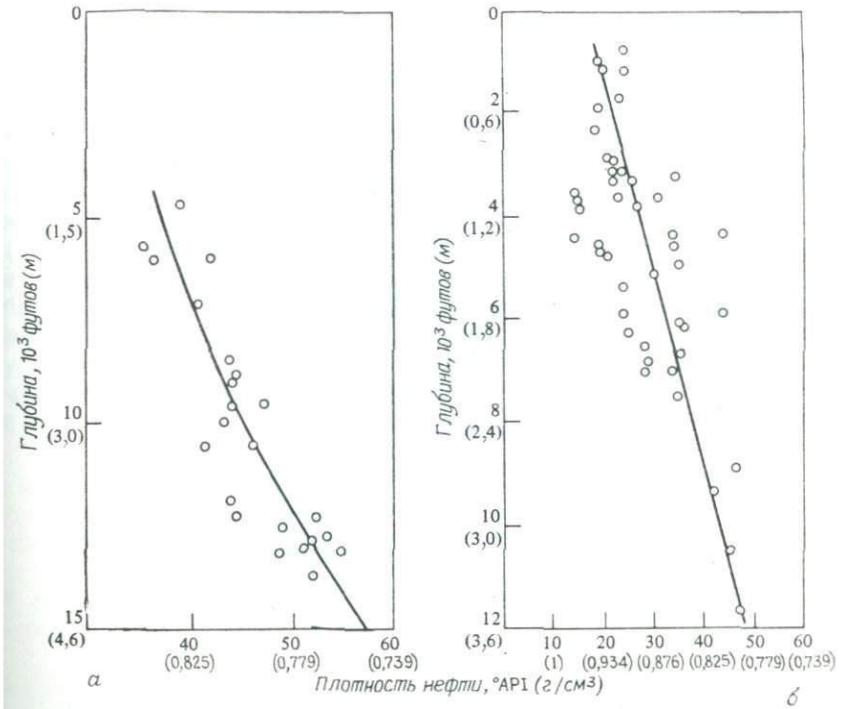


Рис. 8-13. Уменьшение плотности нефти в природных резервуарах с глубиной.
а — ордовик, формация Элленбергер, бассейн Делавэр — Вал-Верде [282]; *б* — пенсильваний, формация Тенслип, Вайоминг [288].

ной от 30 до 130°С. В этом же интервале отмечалось увеличение содержания парафиновых углеводородов в нефти с 35 до 56 %, уменьшение нафтенов с 47 до 31 % и уменьшение ароматических углеводородов с 18 до 13 %. В связи с этим происходит изменение отношения нафтены/парафины с 1,34 до 0,55.

Изменение плотности нефти с глубиной в природных резервуарах формаций Элленбергер ордовикского возраста и Тенслип пенсильванского возраста показано на рис. 8-13. Плотность нефтей в °API формации Элленбергер увеличивается примерно на 1° (уменьшается на 0,005 г/см³) на каждые 148 м. Для нефтей формации Тенслип и Волгоградской области (рис. 8-12) изменение плотности составляет 1° соответственно на 102 и на 66 м. В Западно-Канадском бассейне увеличение плотности нефтей на 1° API происходит при погружении на 82—152 м. Для большинства нефтей природных резервуаров увеличение плотности на 1° API происходит при погружении на глубину от 61 до 122 м.

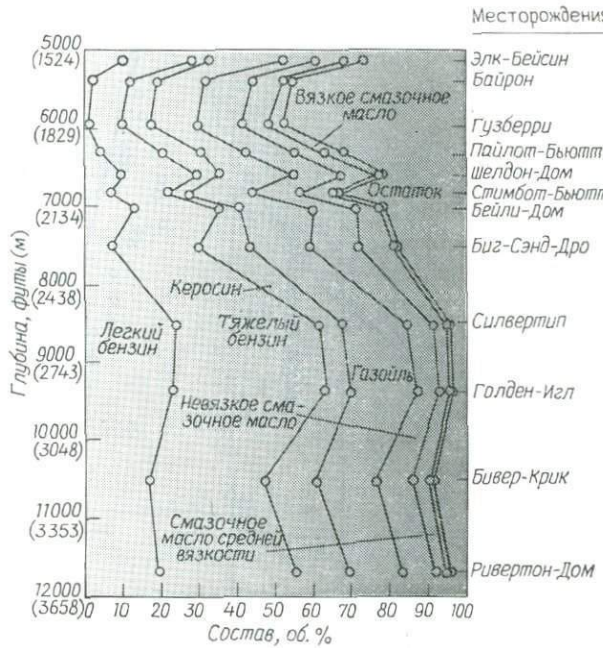


Рис. 8-14. Состав нефтей формации Тенслип, Вайоминг (по Ханту [288]).
На небольших глубинах некоторые нефти деградировали, тогда как на больших глубинах в результате созревания они превратились в легкие нефти.

Нефти формации Тенслип в Вайоминге представляют особый интерес в связи с тем, что по геологическим данным в течение примерно 100 млн. лет между пермским и меловым периодами все они находились в интервале 305 м на одной и той же глубине погружения. В начале мелового периода они, очевидно, были идентичны по плотности и составу. Ларамийский орогенез, приведший к интенсивным деформациям в Вайоминге, явился причиной погружения одних песчаных резервуаров формации Тенслип до 3350 м и воздымания других до глубины 305 м от поверхности. Основные различия в составе нефтей формации Тенслип, как показано на рис. 8-14, очевидно, связаны с этим орогенезом. Созревание в коллекторе привело к тому, что наиболее глубоко погруженные нефти стали самыми легкими. Они содержат более 50 % бензиновой фракции. Наибольшие изменения в содержании бензиновой фракции (от 10 до 60 %) отмечаются в интервале 1830—2745 м. Интересно отметить весьма незначительные различия в содержании керосина, газойля и смазочных масел с глубиной. Наибольшие изменения отмечены

в уменьшении содержания остатка и увеличении содержания бензина.

Два месторождения нефти в отложениях формации Тенслип, Ривертон-Дом и Пайлот-Бьютт, расположены в бассейне Уинд-Ривер, Вайоминг, всего лишь в 52 км друг от друга, причем первое — на 1640 м глубже второго. В табл. 8-4 показано различие в современном составе нефтей этих двух близкорасположенных природных резервуаров. Содержание всех фракций (в об.%) легче газойля, т. е. менее чем с 20 атомами углерода в молекуле, с глубиной увеличивается, тогда как содержание более тяжелых фракций уменьшается. Созревание нефтей формации Тенслип в природных резервуарах приводит к распаду углеводородов, содержащих более 20 атомов углерода, на более мелкие молекулы, которые становятся частью бензина, керосина и легкого газойля. Наибольший выход продуктов дает остаток.

Таблица 8-4

Различие в составе нефтей из глубоко и неглубоко погруженных частей формации Тенслип, Вайоминг [288]

Фракция	Различие между нефтями месторождений Ривертон-Дом (3570 м) и Пайлот-Бьютт (1860 м) в вес.%
Легкий бензин C_4—C_7	+16,3
Тяжелый бензин C_8—C_{10}	+20,0
Керосин C_{11}—C_{12}	+3,5
Газойль C_{13}—C_{20}	+2,6
Невязкие смазочные масла C_{21}—C_{30}	−3,1
Смазочные масла средней вязкости C_{31}—C_{35}	−5,0
Вязкие смазочные масла C_{36}—C_{40}	−5,3
Остаток $>C_{40}$	−29,0

Нефти формации Тенслип на глубине менее 915 м обладают плотностью ниже 25° API ($\sim$0,90 г/см^3). Многие из них находятся в контакте с атмосферными водами, что приводит к их окислению, микробному разложению и растворению наиболее легких компонентов. На более глубоко расположенные нефти формации Тенслип влияние вод не распространяется.

Необходимость учета важной роли созревания в природных резервуарах при поисках нефти стала очевидной после того,

как было установлено, что многие глубокие горизонты в прошлом не изучались, так как считалось, что они содержат непромышленную тяжелую по сравнению с неглубокими резервуарами нефть. Тенслип является примером формации, где испытания глубоких пластов не планировались, так как в результате открытия первых залежей было установлено, что они содержат тяжелую нефть. В настоящее время из формаций Тенслип и Фосфория нефти с плотностью менее 0,83 г/см^3 добываются из залежей, находящихся на глубине более 3050 м.

Максимальные глубины распространения нефти и газа. В 1967 г. Лэндс опубликовал статью о эометаморфизме (раннем метаморфизме) нафтидов. К этому времени превращение нефти с глубиной в конденсат и в конечном счете в метан было общепризнано, и для выявления нижней границы распространения нефти предлагались различные методы определения степени зрелости нефти, основанные главным образом на катагенезе углей. По материалам бурения Лэндс разработал схему глубины распространения нефтяной фазы для геотермических градиентов от 1,8 до 3,65°С/100 м. Он пришел к выводу, что нижняя граница распространения промышленных скоплений нефти находится в интервале глубин между 4267 м при геотермическом градиенте 3,65°С/100 м и 8382 м при градиенте 1,8°С/100 м.

Лэндс признавал, что время, как и температура, принимает участие в созревании нафтидов в природных резервуарах, поэтому для упрощения схемы в наиболее молодых отложениях он поместил зону завершения нефтегенерации на максимальную глубину. Рис. 8-15 представляет собой модифицированную схему Лэндса, на которой показана примерная глубина распространения нефти в отложениях кайнозойского, мезозойского и палеозойского возраста. Определение температур на глубинах исчезновения нефтяной фазы основано на материалах бурения, графике зависимости время—температура (рис. 4-17) и данных по созреванию нефти, представленных в гл. 7. Кривые на рис. 8-15 следует использовать в весьма общем плане для установления горизонтов, на которых происходит резкое увеличение отношения газ/нефть. Эти кривые дополнительно к схеме Лэндса учитывают время — параметр весьма грубый, но помогающий устанавливать наименьшие глубины исчезновения нефтяной фазы в палеозойских отложениях по сравнению с кайнозойскими. Кроме того, этот рисунок вновь сосредоточивает внимание исследователей на концепции поисков и разведки месторождений в молодых горячих или старых холодных бассейнах. Скважина, пробуренная на глубину 2440 м при геотермическом градиенте 1,8°С/100 м, может встретить нефть в палеозойских отложениях, тогда как при градиенте 5°С/100 м на этой

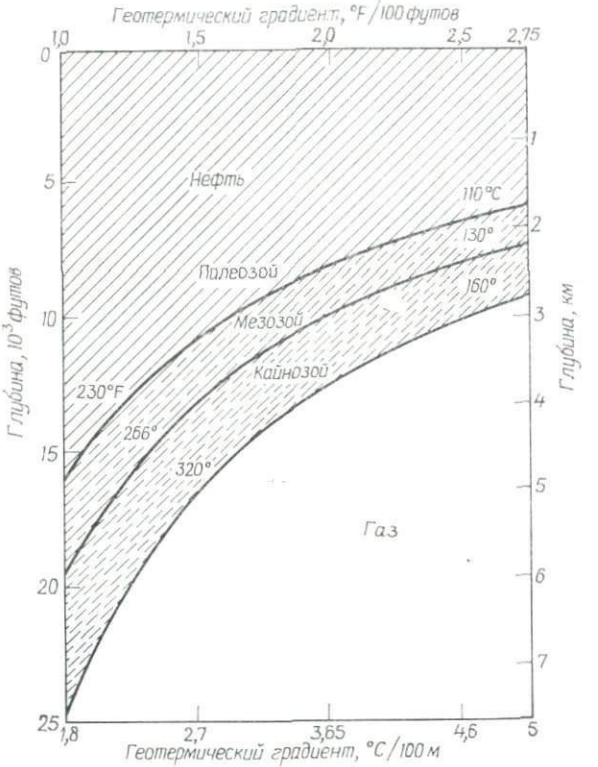


Рис. 8-15. Расчетные глубины распространения нефти в отложениях различного возраста и с различными геотермическими градиентами.

же глубине нефть может быть в основном в кайнозойских отложениях. В палеозойских резервуарах может быть лишь газ.

Схемы, подобные представленной на рис. 8-15, могут использоваться лишь для общей оценки распространения углеводородов в связи с тем, что они в отличие от методов Лопатина и Тиссо, рассмотренных в гл. 7, не учитывают геотермической истории углеводородов. Например, Тиссо и др. [609] представили доказательство позднего образования нефти в силурийских породах на месторождении Хасси-Мессауд, Алжир. Геохимические исследования подтвердили, что эта нефть образовалась в нижнесилурийских материнских породах и мигрировала в кембро-ордовикские коллекторы. Она обладает плотностью 49° API ($\sim$0,78 г/см^3) и добывается с глубины 3400 м. Геотермический градиент составляет здесь 3,35°C/100 м, что позволяет поместить этот природный резервуар на рис. 8-15 в зоне фазо-

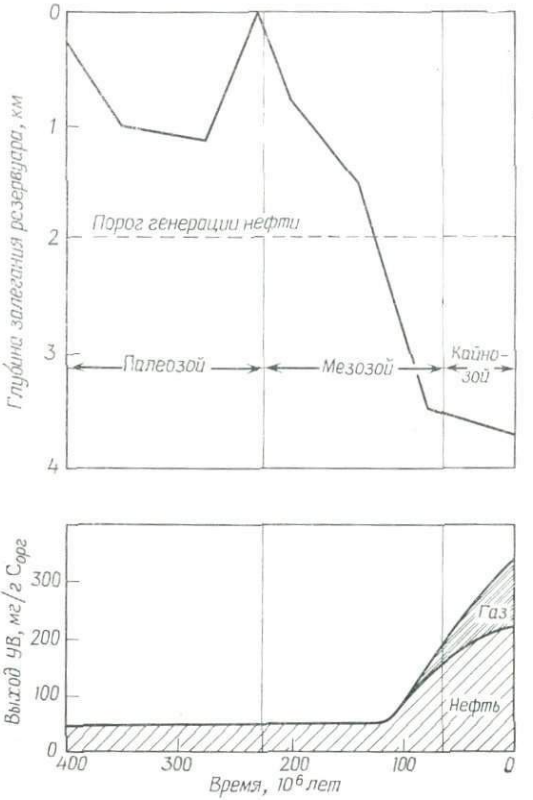


Рис. 8-16. Глубина погружения кембрийских и ордовикских природных резервуаров, а также количество углеводородов, образованных на протяжении геологического времени в силурийских материнских породах на месторождении Хасси-Мессауд, Алжир (по Тиссо и др. [609]).

вого перехода от нефти к газу в палеозойских отложениях. Ее положение в пределах нефтяной зоны можно объяснить только тем, что эта нефть образовалась в мезозое.

Доказательство Тиссо представлено на рис. 8-16, где показано изменение глубины залегания природного резервуара и количества генерированных нефти и газа в ходе геологического времени. В период 400 млн.—300 млн. лет назад резервуары Хасси-Мессауд не погружались глубже 1100 м — глубины, достаточной лишь для образования небольшого количества ранней биогенной асфальтовой нефти. В конце каменноугольного и в течение пермского периодов в этих природных резервуарах, вследствие их воздымания и обнажения на поверхности, проис-

ходило разрушение всех ранее образовавшихся биогенных углеводородов. Последующий период характеризовался отложением в этом районе эвапоритов, которые весьма эффективно запечатали незрелый кероген, еще содержавшийся в силурийских материнских пластах. Погружение этих пластов на глубины, превышающие 2 км, способствовало генерации большого количества нефти и газа, аккумулировавшихся в резервуарах Хасси-Мессауд. Эта генерация происходила в течение мелового периода и в более позднее время. Следовательно, хотя нефть и газ были генерированы в силурийских материнских пластах и накапливались в кембро-ордовикских отложениях, их формирование относится к меловому и более поздним периодам. Мезозойские эвапориты обладали великолепными экранирующими свойствами по отношению к вновь генерированным углеводородам. В наиболее глубоко погруженных частях бассейна, так же как и в синклинальных структурах, силурийские материнские пласты не подвергались эрозии в позднепалеозойское время.

Нижняя граница газовой фазы в материнских породах устанавливается по отсутствию газа в шламе. Положение нижней границы распространения газа в залежи определить труднее. В связи с тем, что метан не разлагается при температурах, отмечаемых в осадочных породах, некоторые геологи считают, что образование залежей метана в глубоких горизонтах контролируется лишь пористостью коллекторов. Если это так, то образование залежей газа должно быть ограничено трещинной пористостью и карбонатными породами, способными сохранять пористость на очень больших глубинах, тогда как пористость песчаников на глубоких горизонтах сильно уменьшается. Риттенхауз [495] отметил, что средняя пористость миоценовых песчаников в отложениях побережья Мексиканского залива на территории США уменьшается от 32 % на глубине 1830 м до 18 % на глубине 4880 м, т. е. с погружением на каждые 305 м пористость уменьшается на 1,4 %. Уменьшение пористости происходит вследствие перераспределения песчаных зерен, их видоизменения и растворения, а также в результате заполнения пор разнообразным кристаллическим материалом.

В некоторых районах нижняя граница распространения метана может быть обусловлена химическими реакциями. Орр [453] отметил, что сульфаты, например гипс или ангидрит, способны реагировать с сероводородом, образуя при этом элементарную серу. Сера и H_2S могут затем образовать полисульфиды, являющиеся сильными окислителями. Если в метановую залежь попадают сера и полисульфиды, то метан может быть разрушен с образованием H_2S и CO_2. Такая реакция наиболее вероятна в карбонатных резервуарах, которые часто содержат H_2S в глубокозалегающих отложениях бассейна в связи с отсут-

ствием железа (см. гл. 5). Однако любой резервуар на контакте с сульфатными рассолами или $CaSO_4$ характеризуется неограниченным поступлением серы для окисления углеводородов.

Метан и все его гомологи в результате обработки серой при повышенных температурах и давлениях в лаборатории образуют H_2S. Увеличение количества H_2S и серы при бурении глубоких скважин является неблагоприятным фактором при поисках метана [298].

Кроме того, метан может быть потерян в результате диффузии или миграции по глубинным трещинам и разломам. Таким образом, если принять во внимание все факторы, которые приводят к разрушению или удалению метана, а также уменьшение пористости, то можно прийти к выводу о маловероятности обнаружения крупных экономически выгодных скоплений метана на глубинах, превышающих 9140 м. Промышленные скопления, очевидно, могут быть обнаружены в районах с геотермическими градиентами, не превышающими 1,8°C/100 м. Более низкие температуры должны способствовать более длительному сохранению углеводородов, более позднему образованию H_2S в ближайших материнских пластах и замедлению некоторых процессов, снижающих пористость коллекторов.

Изменения изотопного состава углерода при созревании. В смеси газ—нефть газы обычно содержат на 11—22 ‰ меньше ^{13}C, чем жидкие углеводороды [547]; это объясняется тем, что при отщеплении метильной, этильной или пропильной группы от более крупных молекул отмечается тенденция к сохранению в остающейся фракции более тяжелого изотопа углерода ^{13}C. Силвермен определил величину $\delta^{13}C$ для ряда фракций нефти и установил, что газ и бензиновая фракция с температурой кипения до 93°C (до C_6) характеризуются дефицитом ^{13}C, тогда как во фракциях, кипящих при более высоких температурах, содержание ^{13}C почти соответствует его содержанию в нефти в целом. Тяжелые смазочные масла и остаток несколько перенасыщены ^{13}C, что указывает на отщепление легких углеводородов, образующих газ и бензин.

При рассмотрении рис. 5-11 отмечалось, что в результате низкотемпературного крекинга образуется метан с бо́льшим дефицитом ^{13}C, чем при более высоких температурах. Метан из углей и органического вещества континентальных отложений также обладает более высоким содержанием ^{13}C, чем метан из керогена морских отложений. Связь между материнским веществом, степенью зрелости и содержанием ^{13}C в метане представлена на рис. 8-17, на котором на оси абсцисс нанесена отражательная способность витринита (R^o) отложений, а на оси ординат — значения $\delta^{13}C$ для метана из этих отложений. Так, в отложениях с гумусовым органическим веществом, на-

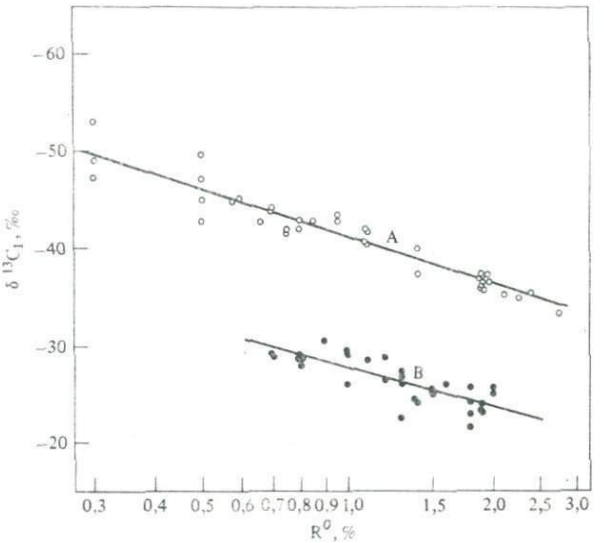


Рис. 8-17. Связь изменения $\delta^{13}C$ метана из газовых месторождений со степенью зрелости (отражательной способностью витринита) материнских пород (по Шталю [579]).

Точки, соответствующие метану из сапропелевых материнских пород, группируются вдоль линии *A*, из гумусовых — вдоль линии *B*. Светлые кружки — термокаталитические газы из сапропелевого материнского вещества; темные кружки — термокаталитические газы из гумусового материнского вещества.

ходящимся на стадии зрелости, которой соответствует $R^o = 0{,}8$ % (линия *B*), образуется метан с $\delta^{13}C$ около —30 ‰. В более погруженных отложениях с $R^o = 2$ % метан имеет $\delta^{13}C = -25$ ‰. Метан из отложений с сапропелевым органическим веществом (линия *A*) характеризуется аналогичными изменениями, но в общем для него характерен больший дефицит ^{13}C, примерно на 14 ‰, по сравнению с метаном из гумусового органического вещества [579].

Лабораторные эксперименты в основном точно воспроизводят изменения в ходе созревания, происходящие в природе. Например, при прогревании бензиновой фракции нефти при температуре 165°C в течение почти трех недель в результате крекинга образовался метан, в котором содержание ^{13}C на 10—11 ‰ ниже, чем в исходном бензине. В оставшемся бензине содержание ^{13}C увеличилось на 2 ‰.

Изменения отношений углеводородов с глубиной. Уменьшение отношения нафтены/парафины (N/P) в нефтях с течением времени и повышением температуры (глубины, рис. 8-9) сопровождается изменениями отношений других углеводородов. Молодые незрелые нефти содержат больше изоалканов, тогда

как старые зрелые нефти содержат больше гомологов *н*-алканов. Следовательно, отношения *i*-C_4/*н*-C_4 и *i*-C_5/*н*-C_5 уменьшаются с глубиной. Это связано с увеличением генерации *н*-алканов в глубокозалегающих горизонтах.

У нафтенов отношения метилциклопентана к циклогексану и метилциклопентана к метилциклогексану с глубиной уменьшаются. Фактически отношение всех циклопентанов к циклогексанам с глубиной в основном уменьшается. Содержание тетра-, пента- и гексациклических нафтенов, образованных из биологических структур, по отношению к моноциклическим нафтенам значительно уменьшается. Общее содержание нафтенов по сравнению с парафиновыми и ароматическими углеводородами уменьшается. Считается, что нафтены играют двойную роль в созревании: одни молекулы расщепляются, образуя парафины, тогда как другие отдают водород парафинам, образуя ароматические углеводороды. Тяжелая фракция более зрелых нефтей обычно содержит больше ароматических углеводородов, бóльшая часть которых образовалась в результате ароматизации нафтенов.

Содержание гетеросоединений, т. е. соединений, содержащих в своей молекулярной структуре азот, серу и кислород, с глубиной обычно уменьшается. Тяжелые незрелые нефти по сравнению с легкими зрелыми нефтями содержат больше таких соединений. Более детально сущность этих реакций и их подтверждение лабораторными экспериментами описаны в работе Андреева и др. [20].

Оптическая активность нефти. Способность фракций нефти вращать луч плоскополяризованного света обсуждалась в гл. 4 в связи с тем, что оптическая активность является одним из многих доказательств присутствия биологических предшественников в нефтяных молекулах. Оптическая активность нефти известна уже давно, однако лишь в 1930-х годах это свойство нашло практическое применение. Это было время быстрого развития автомобилестроения в США, и для двигателей с высокой рабочей характеристикой требовались хорошие смазочные масла. Наилучшие в стране смазочные масла получались из пенсильванской нефти в связи с ее высокой парафинистостью. Далее на запад нефти становились все более нафтеновыми и ароматическими; соответственно ухудшались и свойства смазочных масел, получаемых из них. В настоящее время для устранения этих различий используются присадки, а в те далекие годы пенсильванская нефть продавалась значительно дороже нефтей западного побережья. Отдельные предприниматели продавали банки смазочных масел из нефти западного побережья, снабжая их этикетками, указывающими на их пенсильванское происхождение.

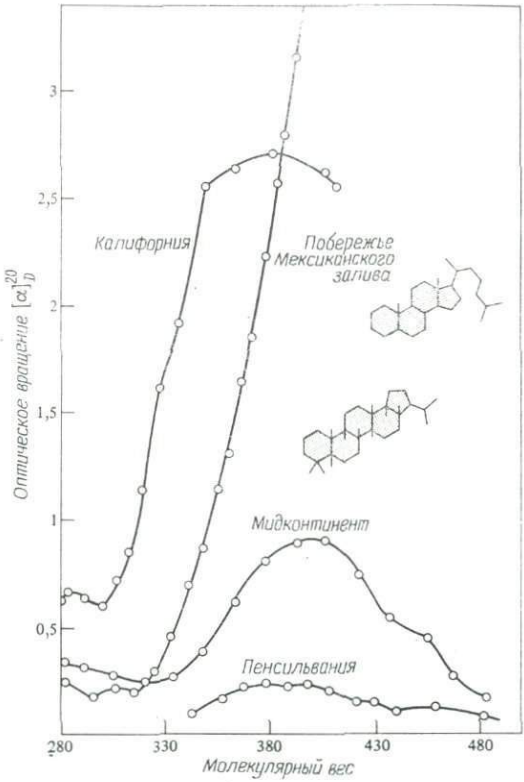


Рис. 8-18. Связь между оптическим вращением и молекулярным весом средней фракции смазочных масел различных нефтей США.

$[\alpha]_D^{20}$ означает вращение при 20°C линии D натрия. Холестаны (верхняя структура) и гопаны (нижняя структура) находятся среди углеводородных структур, стеранов и тритерпанов, обусловливающих оптическую активность. (Печатается с разрешения Фенске и др. [201].)

Пенсильванская ассоциация по качеству нефти (The Pennsylvania Grade Crude Oil Association) обратилась к проф. М. Р. Фенске (см. [201]) из Пенсильванского государственного университета с просьбой разработать метод легкого распознавания пенсильванских смазочных масел среди масел, выпускаемых в различных нефтедобывающих районах. Так как оптическая активность нефти связана с фракцией смазочных масел, то вполне естественно, что именно это свойство следовало применить для распознавания масел.

На рис. 8-18 показано изменение удельного вращения плоскости поляризации с изменением молекулярного веса средних фракций смазочных масел, вырабатываемых различными нефте-

перерабатывающими заводами США. Масло из Пенсильвании явно обладает самым низким удельным вращением плоскости поляризации света, а масла побережья Мексиканского залива и Калифорнии — самым высоким: Пенсильванская ассоциация по качеству нефти получила возможность использовать данные такого типа для возбуждения судебных дел в связи с неправильной маркировкой банок со смазочным маслом.

Оквуд и др. [448] смогли получить масла с высокими значениями удельного вращения плоскости поляризации, вплоть до +36,8. Они выяснили, что причиной вращения плоскости поляризации являются тетра- и пентациклические нафтеновые углеводороды. Позднее Уайтхед [660] и его коллеги с помощью масс-спектрометрии и ядерного магнитного резонанса установили, что оптическая активность нефти в этом высокомолекулярном диапазоне является следствием наличия смеси стеранов и тритерпанов. Холестан, структура которого представлена на рис. 8-18 вверху, принадлежит к стеранам, образованным из стеролов, широко распространенных во всех живых организмах. Структура, изображенная внизу, представляет собой типичный пентациклический тритерпан, образованный из естественных тритерпеноидов. В нефтях и в нефтематеринских породах были идентифицированы многие гомологи тритерпеноидов. Тритерпеноиды широко распространены в растениях.

Амосов [15] исследовал оптическое вращение фракции смазочных масел ряда нефтей СССР. Он пришел к выводу, что эта фракция из кайнозойских нефтей обладает оптическим вращением выше 1°, тогда как из мезозойских и палеозойских нефтей — ниже 1°. В более поздней работе (1955) Амосов сопоставил оптическое вращение нефтей, из которых удалены смолы, асфальтены и парафины. Эти значения оказались ниже, чем в узком диапазоне фракций смазочных масел, однако различия в них те же. В табл. 8-5 представлены результаты работы Амосова, которые ясно показывают на уменьшение оптического вращения с увеличением возраста нефтей. Метод определения оптического вращения является полезным инструментом при корреляции нефтей, так как он весьма прост, а оптическое вращение сильно варьирует главным образом в зависимости от содержания стеранов и пентациклических тритерпанов в нефти.

Изменения хемофоссилий в нефтях. Тяжелые незрелые нефти содержат большее количество изопреноидов, терпеноидов и других соединений биологического происхождения, чем легкие более зрелые нефти. Наивысшие концентрации пристана и фитана отмечаются в незрелой нефти. Нафтеновые нефти Румынии, имеющие плотность 0,95—0,91 г/см^3, содержат от 209 до

Таблица 8-5

Изменение оптического вращения нефтей с их возрастом (по Амосову, 1955)

Возраст нефтей	Количество нефтей	Оптическое вращение $+[\alpha]D$ *
Кайнозойский	86	0,63
Меловой	18	0,28
Юрский	20	0,20
Каменноугольный	23	0,24
Девонский	21	0,18
Силурийский	14	0,12

* $+[\alpha]D$ означает, что монохроматический свет линии D (589,3 мм) натрия вращается по часовой стрелке (+). $[\alpha]$ — удельное вращение плоскости поляризации.

325 млн$^{-1}$ адамантана [368]. Более глубокозалегающие нефти, имеющие плотность 0,85—0,79 г/см^3, не содержат адамантана. Хотя источник адамантана (рис. 8-19) недостаточно точно установлен, по своей структуре он близок к терпеноидам.

Бендорайтис [50] проанализировал группу нефтей из эоценовых отложений южного Техаса и установил, что они содержат ряд молекул би-, тетра- и пентациклических углеводородов. С помощью масс-спектрометрии идентифицированы некоторые пентаметилдекагидронафталины, изопреноидные алканы и ароматические тетра-и пентациклические углеводороды, предположительно образованные из тритерпенов. В качестве важной составляющей был идентифицирован сесквитерпен кадален. Бендорайтис предложил схему образования различных идентифицированных им углеводородов в ходе созревания; она представлена на рис. 8-19. β-Амирин должен потерять группы OH и CH_3 и водород, чтобы могли образоваться моноароматические пентациклические производные. Это должно привести к размыканию кольца и последующему расщеплению с образованием циклических соединений C_{13} и C_{15}, представленных в нижней части рисунка. Более зрелые нефти содержат больше циклических углеводородов C_{13} и C_{15}, тогда как в менее зрелых нефтях больше пентациклических тритерпанов. Структуры, подобные представленным на рис. 8-19, могут с успехом использоваться для точной корреляции различных нефтей и их материнских пород.

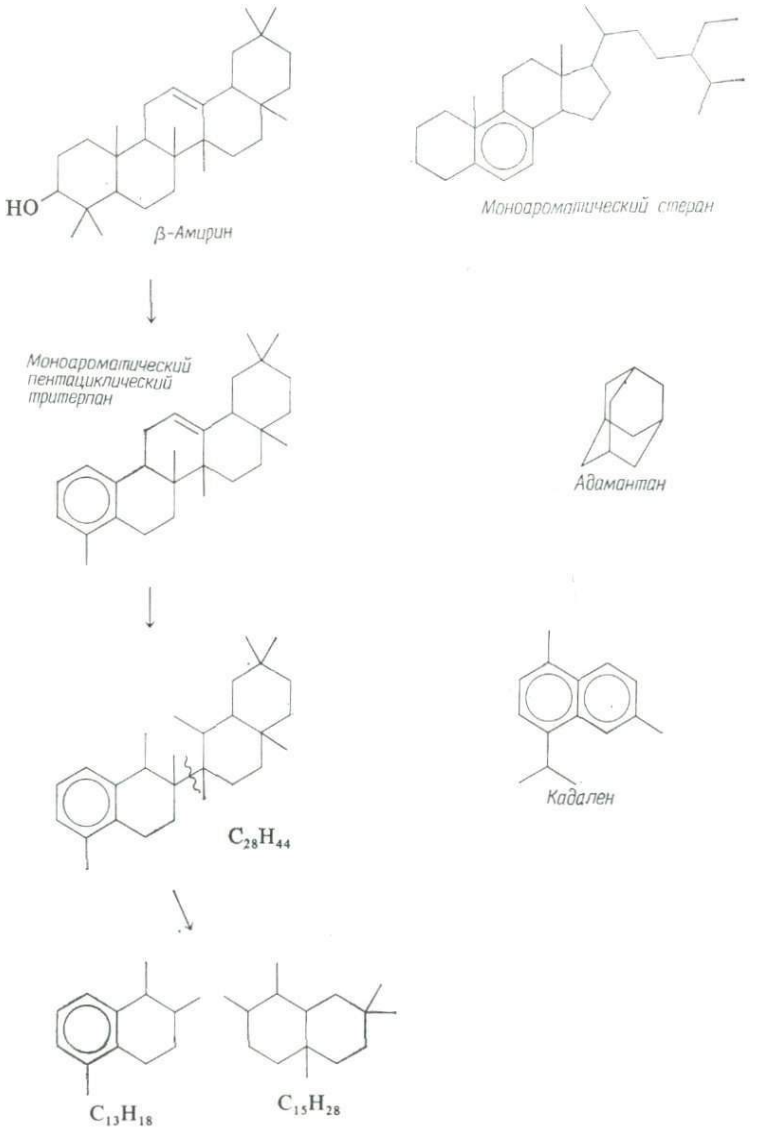


Рис. 8-19. Хемофоссилии в нефти и предполагаемый источник циклических соединений C_{13}, C_{14} и C_{15} (по Бендорайтису [50]).

ПРОЦЕССЫ ДЕГРАДАЦИИ

Термическое созревание приводит к улучшению свойств нефтей в залежах в результате повышения содержания в них легких углеводородов, парафинистости и понижения содержания асфальтовых соединений с азотом, серой и кислородом. Процессы деградации приводят к противоположным результатам. Они снижают промышленную ценность нефти в результате разрушения парафинов, удаления легких фракций и окисления остающихся фракций нефти. В исключительных случаях процессы деградации могут привести к полному разрушению нефтяной залежи. Если в ходе термического созревания плотность нефти уменьшается, то в результате деградации она увеличивается.

В двух случаях процессы деградации дают положительные результаты. Если воздымание отложений и последующая эрозия приводят к обнажению крупного нефтяного скопления на поверхности, то процессы деградации могут способствовать образованию асфальтовой запечатывающей покрышки, которая эффективно предохранит значительную часть нефти от разрушения. Асфальтовый изолирующий слой менее эффективен по сравнению с большинством типов покрышек. Поэтому в природе можно встретить широкий ряд примеров, от эффективных асфальтовых покрышек над залежами нефти до скоплений асфальтов или асфальтитов, являющихся единственными доказательствами былых нефтяных залежей.

Положительная роль деградации может заключаться также в мягкой биодеградации бензиновой фракции парафиновой нефти, приводящей к удалению *н*-парафинов. Парафины в бензиновых фракциях, как уже рассматривалось в гл. 3, снижают их октановое число — параметр, очень важный для двигателей внутреннего сгорания. Если бактерии разрушают эти *н*-парафины, то октановое число, а следовательно, и ценность бензинов повышаются.

Биодеградация. В осадках, почвах и водах содержатся разнообразные микроорганизмы, использующие углеводороды в качестве единственного источника энергии, необходимой для их метаболизма. Парафины, нафтены и ароматические углеводороды — газообразные, жидкие и твердые — подвержены микробному разложению. Существует более 30 родов и 100 видов различных бактерий, грибов и дрожжей, разрушающих один или несколько видов углеводородов. Кроме того, популяции микробов обладают легкой приспосабливаемостью и могут изменять метаболические процессы в зависимости от имеющихся углеводородов. Микробы широко распространены в природе.

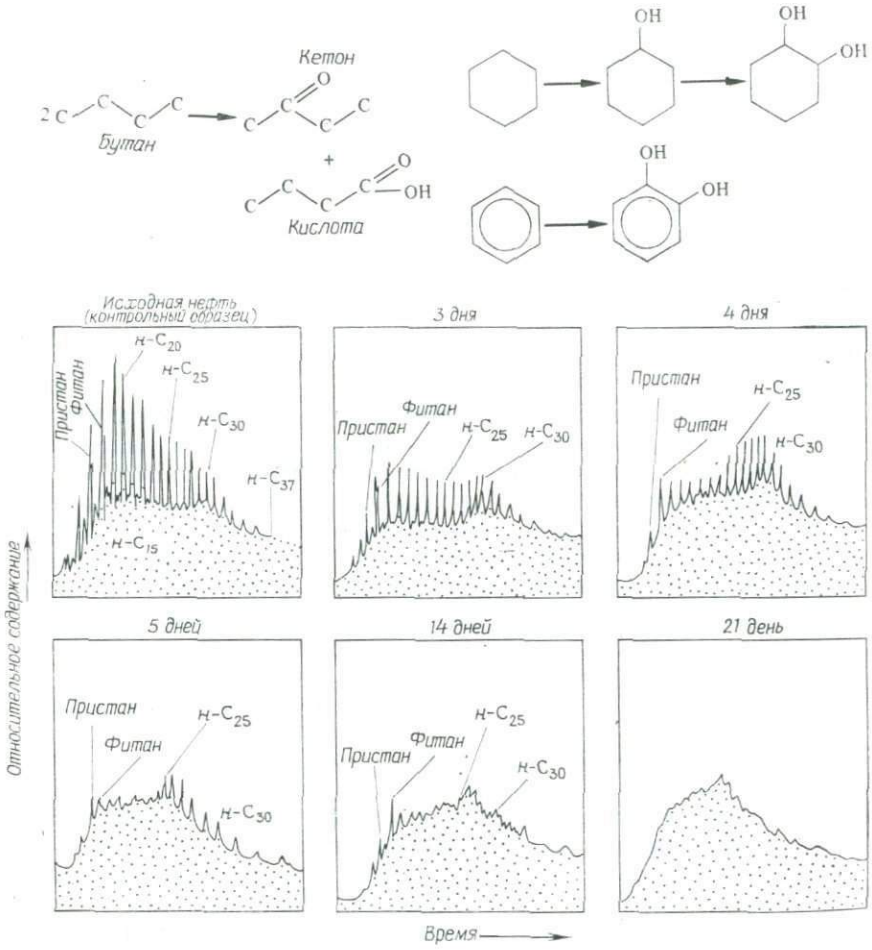


Рис. 8-20. Микробное окисление углеводородов (по Джобсону и др. [319]).

Показано превращение *н*-бутана в кетон и кислоту, *циклогексана и бензола — в спирты*. Сначала исчезают пики *н*-парафинов в диапазоне C_{16}—C_{25}, а позднее — во всем диапазоне. Нефть была помещена в смешанную микробную среду при температуре 30°С. Газохроматограммы показывают состав исходной нефти из месторождения Норт-Кантал, Саскачеван, и изменения, происходящие в ней в течение опыта.

Они могут относительно быстро уничтожить нефть из естественных нефтепроявлений. Они разрушают асфальтовые покрытия дорог, трубопроводов и загрязняют бензин и авиационное топливо. Известны случаи катастроф военных самолетов в результате засорения топливных систем продуктами микробного изменения топлива.

Биологическому окислению углеводородов был посвящен ряд обзоров [687, 401]. Общий механизм разложения бактериями показан на рис. 8-20. Углеводороды окисляются до спиртов, кетонов и кислот. Например, *н*-бутан окисляется до метилэтилкетона и масляной кислоты. *Pseudomonas methanica*, живущий за счет метана, может также окислять смесь этана, пропана и бутана с образованием соответствующих кислот. Длинноцепочечные парафины окисляются по концевым атомам углерода до двуосновных кислот. Нафтены и ароматические кольца окисляются до двуосновных спиртов по соседним атомам углерода, как показано на рис. 8-20. Последовательность, в которой происходит окисление углеводородов, зависит от множества факторов, но в общем небольшие молекулы до C_{20} подвергаются разложению скорее, чем более крупные молекулы, а углеводороды с одинаковым молекулярным весом обычно подвергаются распаду в следующем порядке: *н*-парафины, изопарафины, нафтены, ароматические углеводороды, полициклические ароматические углеводороды. Моноциклические нафтены и ароматические углеводороды подвергаются разложению раньше изопреноидов, стеранов и тритерпанов. Зейферт и Молдован [533] установили, что диастераны и трициклические терпаны сохраняются после сильной биодеградации, так что они могут служить в качестве «отпечатков пальцев» в биодеградированных нефтях.

Джобсон и др. [319] подвергали пробы нефти воздействию чистых и смешанных культур бактерий и наблюдали значительную деградацию, происходящую в течение 21-дневного инкубационного периода. Плотность исследуемой нефти месторождения Норт-Кантал, Саскачеван, увеличилась с 0,827 до 1,046 г/см^3. Тридцать процентов парафино-нафтеновой фракции и несколько процентов ароматических углеводородов были разрушены. На рис. 8-20 представлен ряд газовых хроматограмм, иллюстрирующих изменения, происходящие в нефти месторождения Норт-Кантал в течение 21-дневного периода. Следует обратить внимание на то, что за четыре дня нефть потеряла значительную часть *н*-парафинов с длиной цепи меньше C_{25}. За 5 дней разрушились и более длинные цепи, а за 14 дней большинство *н*-парафинов исчезло.

Подобные эксперименты, а также полевые наблюдения показывают, что после окисления *н*-алканов воздействию биодеградации подвергаются моноразветвленные алканы, а затем углеводороды с двумя ответвлениями. Нафтены с конденсированными кольцами, особенно гексациклические, подвергаются воздействию бактерий не сразу. В нефти происходит концентрация тиофенов и других соединений серы в связи с тем, что воздействие микробов на них не распространяется.

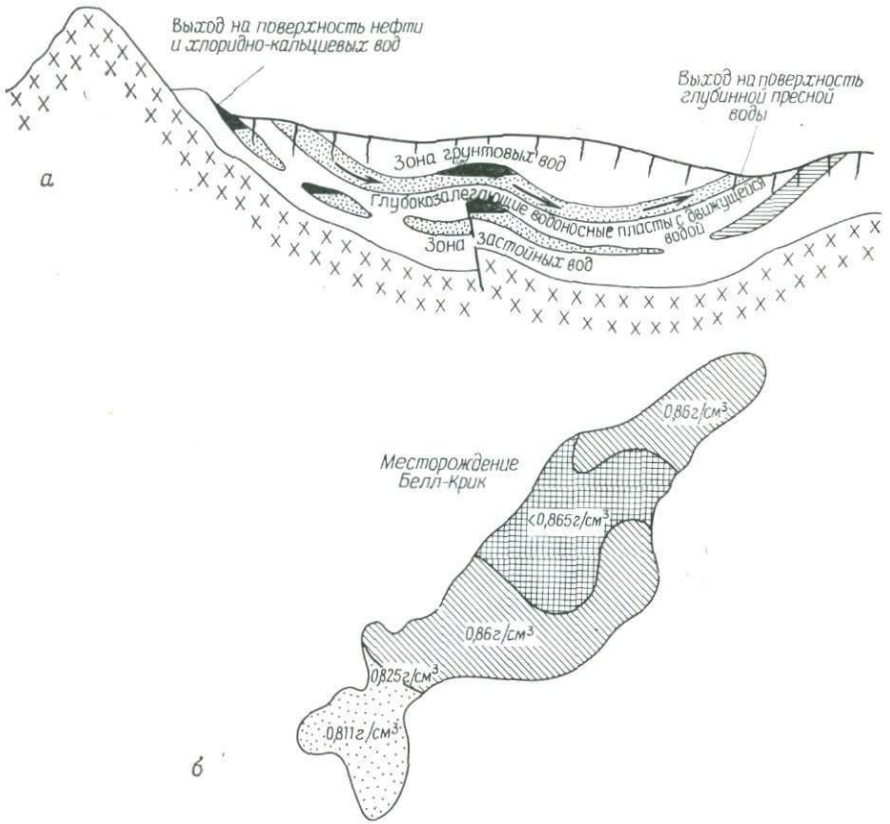


Рис. 8-21.

а — микробное превращение углеводородов происходит в районах выходов нефти на поверхность и в глубокозалегающих водоносных пластах, куда могут проникать микробы и растворенный кислород. В зонах застойных реликтовых вод углеводороды сохраняются (материал любезно предоставлен Р. А. Дикки); *б* — плотности нефтей месторождения Белл-Крик, Монтана. Атмосферная (2,2 Ом) вода в центре месторождения привела к деградации нефти, тогда как реликтовая вода (0,25 Ом) на южном окончании не повлияла на состав нефти (по Уинтерсу и Уильямсу [666]).

В природном резервуаре бактериальное изменение нефти происходит при температуре, не превышающей ~82°С, при наличии кислорода, небольшого количества неорганических питательных веществ и воды. Когда-то считалось, что кислород на глубине отсутствует, однако современные аналитические методы отмечают, что содержание растворенного кислорода от одной до нескольких миллионных долей не является необычным. Для этого необходима гидродинамическая связь подземных вод с поверхностью, как схематически показано на рис. 8-21, *а*. Высачивание нефти на поверхность в левой части разреза и нефтя-

ное скопление в глубоком водоносном пласте с движущейся водой могут быть подвержены бактериальной деградации. Нефть в ловушке в зоне застойных вод не может быть деградирована, если принять, что она не имела связи с поверхностью с самого начала образования скопления.

Примером месторождения, частично разрушенного атмосферными водами, является месторождение Белл-Крик в Монтане [666]. Плотность нефти этого месторождения варьирует от $<0{,}815$ до $>0{,}865$ г/см^3. Наиболее тяжелая нефть, как показано на рис. 8-21, *б*, приурочена к центральной части, где удельное сопротивление воды составляет 2,2 Ом. Вода здесь содержит около 8 млн$^{-1}$ кислорода, что вместе с внедрением микробов привело к полному исчезновению *н*-парафинов $>C_{25}$. Нефть с плотностью 0,86 г/см^3 на северном окончании месторождения потеряла *н*-парафины примерно до C_{17}, тогда как нефть с плотностью ниже 0,825 г/см^3 на южном окончании месторождения не была изменена. Пластовая температура залежи здесь составляет 35—41°С, что создает благоприятнейшие условия для микроорганизмов. Природный резервуар, расположенный у окраины бассейна, имеет среднюю глубину 1372 м. Измененные нефти из средней части месторождения и залегающие выше по восстанию пласта содержат в три раза больше азота, чем неизмененные нефти на юге. Это превышает расчетное увеличение содержания азотистых соединений вследствие извлечения парафинов. Азот вносится в нефть в результате микробной деятельности. Удельное оптическое вращение алифатической фракции измененных нефтей вдвое больше, чем неизмененных. Это приводит нас к выводу, что оптически активные соединения привносятся в нефть микроорганизмами.

Согласно Харвуду [256], для того чтобы аэробные бактерии окисляли основную часть нефтяного скопления, в подземных водах должно содержаться не менее 8 мг/л растворенного кислорода.

Филиппи [469] составил график, на одну ось которого он нанес отношение нормального гептана к сумме гептанов, а на другую — температуру природных резервуаров ряда нефтяных месторождений, имеющих признаки биодеградации. Величина такого отношения должна быть низкой в биодеградированных нефтях и относительно высокой в неизмененных нефтях в связи с предпочтительным потреблением бактериями нормальных алканов. В бассейне Лос-Анджелес, долине Сан-Хоакин и на луизианском побережье Мексиканского залива Филиппи [469] отметил резкое уменьшение упомянутого отношения от $\sim 0{,}5$ до 0,05 при температурах в природных резервуарах ниже ~ 77°С. В южной части Суматры и юго-восточной части Калимантана резкое уменьшение этого отношения происходит при

температуре около 54°С. В результате своих исследований Филиппи [469] пришел к выводу, что пределу биодеградации соответствует средняя температура 66°С и максимальная — около 82°С. Он также отметил увеличение оптической активности с увеличением биодеградации.

Если в пластовых водах содержится сульфат-ион, то окисление некоторых углеводородов анаэробными бактериями может происходить в отсутствие растворенного кислорода. Дейвис [133] провел детальное изучение биодеградации нефти в эоценовых песчаных резервуарах (формация Уилкокс) южного Техаса. Атмосферные воды перемещаются по этим пескам со скоростью 15—30 м/год. Насыщенные углеводороды нефтяного скопления, приуроченного к небольшой нарушенной структуре Карризо, содержат только 3,5 % парафинов, большая часть нефти представлена нафтенами и ароматическими углеводородами. Эта ситуация в какой-то мере аналогична представленной в верхней части рис. 8-21. Сульфат-ион обнаруживается по всему водоносному пласту, а метан, этан и сероводород отмечены только вниз по потоку от нефтяного скопления. Дейвис обнаружил в водоносном пласте как факультативные, так и сульфатредуцирующие бактерии. Способность последних окислять углеводороды была исследована в лаборатории с помощью радиоактивных метана и этана. Примерно через месяц в результате метаболизма бактерий образовалась двуокись углерода, а сами тела бактерий стали радиоактивными, что указывает на использование сульфатредуцирующими бактериями метана и/или этана. Другие исследования показали, что анаэробные сульфатредуцирующие бактерии могут изменять нефти аналогично аэробным, но в течение более длительного периода времени [30, 161].

На северо-восточной окраине бассейна Уиллистон, Саскачеван, в отложениях Мишен-Каньон миссисипского возраста содержится ряд залежей, нефти которых были изменены в результате биодеградации. В районе распространения пластовых вод с повышенной соленостью на юго-востоке Уиллистонского бассейна нефти имеют плотность около 0,845 г/см^3 и содержат 1 % серы, тогда как на северо-западе в районе с более пресными водами плотность нефти увеличивается до 0,966 г/см^3, а содержание серы — до 3 %. Сопоставление газовых хроматограмм насыщенных углеводородов нефтей месторождений Стотон (юго-восток) и Хай-Прейри (северо-запад) представлено на рис. 8-22. Нормальные парафины на месторождении Хай-Прейри были биодеградированы; остались лишь изопреноиды, пристан и фитан. Отношения пристан/*н*-C_{17} и фитан/*н*-C_{18} устойчиво увеличиваются от неизмененных нефтей на юго-востоке к измененным нефтям на северо-западе. Доля насыщенных углеводородов

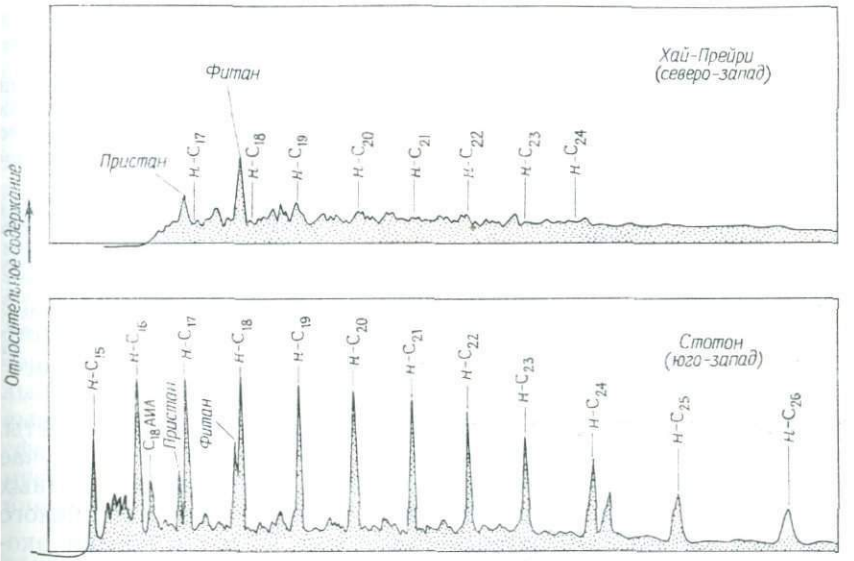


Рис. 8-22. Газовые хроматограммы насыщенной фракции нефтей отложений Мишен-Каньон (Уиллистонский бассейн) (по Бейли и др. [30]).

Проводится сопоставление биодеградированной нефти месторождения Хай-Прейри с неизмененной нефтью месторождения Стотон. C_{18} АИА — антеизопреноидный алкан с 18 атомами углерода [30].

уменьшается от 47 до 19 %, а азот-, серо- и кислородсодержащих компонентов увеличивается на 37 % и асфальтенов — на 100 %. Моно- и бициклические углеводороды легче усваиваются бактериями, чем более крупные полициклические углеводороды [30].

Были опубликованы данные по микробному изменению нефтей района дельты реки Мак-Кензи, месторождений Хакберри в Луизиане и Муни в Австралии. Они содержат указания на тысячи нефтяных скоплений, измененных бактериями. Подсчитано, что 10 % мировых запасов нефти было разрушено бактериями и еще 10 % — изменено. Если опубликованные аналитические данные указывают на превращение парафиновых нефтей в нафтеновые на контакте с атмосферными водами, можно говорить об их бактериальной деградации. Например, девонская нефть северо-западной Пенсильвании повсеместно парафиновая. Нефти третьего горизонта песчаников Франклин (рис. 8-23) характеризуются низким индексом корреляции (см. гл. 11). Две другие нефти из первого и второго горизонтов песчаников Франклин содержат большое количество нафтеновых углеводородов в низкокипящих фракциях, на что указывают индексы корреляции в диапазоне 35—50. Эти нефти ассоциируются

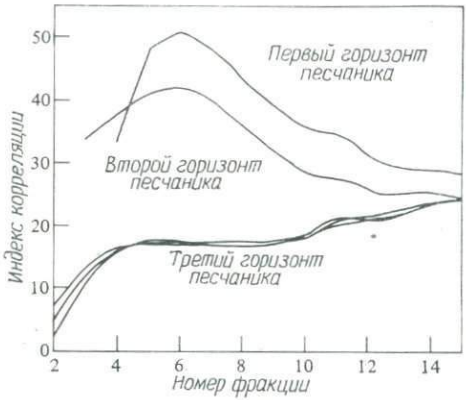


Рис. 8-23. Кривые индексов корреляции фракций Хемпела девонских нефтей, графство Венанго, Пенсильвания (по Дикки и др. [156]).

Низкомолекулярные парафины в результате биодеградации были удалены из нефтей первого и второго горизонтов песчаников, и в них остались нафтеновый высокооктановый бензин (фракция 2—6) и парафиновое смазочное масло (фракции >13). Нефть в третьем горизонте песчаника парафиновая во всем диапазоне (низкий индекс корреляции).

с относительно пресными водами, внедрившимися в пласты, в районе выхода песчаников на поверхность. В этом случае микробное изменение привело к улучшению антидетонационных свойств бензиновых углеводородов в результате селективного удаления низкомолекулярных *н*-алканов. С точки зрения экономической ценности нефти первого и второго горизонтов песчаников являются идеальными для получения высокооктанового (низкое содержание *н*-парафинов) бензина и высоковязкого (высокое содержание *н*-парафинов) смазочного масла.

Следует отметить, что нефти в неглубоких низкотемпературных природных резервуарах не всегда подвергаются микробному изменению. В графстве Кайова, Оклахома, неизмененная нефть добывается с глубины 91 м из гранитной брекчии в приразломной зоне. Очевидно, нефть мигрировала вверх по разлому из известняков Вайола и не подверглась изменениям в процессе миграции. Филиппи [469] отметил, что в исследованных им бассейнах многие нефти в природных резервуарах с температурой менее 80°С не были биодеградированы.

Химическое и физическое изменение нефтей. Нефть в природном резервуаре может быть изменена в результате вымывания водой, загустевания, окисления и воздействия других факторов. Асфальтовые коры (seals) поверхностных нефтепроявлений и окисленная нефть (asphalt mat) в зоне раздела нефть—вода в залежах на контакте с атмосферными водами (рис. 8-21) образуются в результате совместного воздействия этих процессов и микробного изменения.

Асфальтовые запечатывающие коры играют более важную роль, чем считают многие геологи. В бассейне Сан-Хоакин, Калифорния, гигантские месторождения Коалинга с запасами извлекаемой нефти около 100 млн. т и Керн-Ривер с запасами, превышающими 100 млн. т, запечатаны мощной асфальтовой

корой. Гигантское месторождение Лагунильяс в Венесуэле с запасами в несколько сотен миллионов тонн с поверхности запечатано асфальтовой покрышкой. Совместное влияние микробного и других процессов деградации приводит к изменению плотности нефти, как показано на рис. 8-24. Пресная вода покрывает пояс шириной 5—10 км от поверхности до самых неглубоких залежей нефти с плотностью 0,986 г/см^3. Вниз по падению пластов нефть становится легче и в 1500 м от поверхности имеет плотность ~0,934 г/см^3. В наиболее глубоко погруженных участках плотность нефти составляет 0,845 г/см^3. В пределах эоценовых и олигоцен-миоценовых формаций прибрежных месторождений Боливар тяжелые и средней плотности нефти чередуются в последовательно залегающих песчаниках. Тяжелые нефти отмечены близ подошвенных или краевых вод и около вышележащих водоносных горизонтов с пресными водами атмосферного происхождения. Пластовые воды в отдельных частях месторождений Боливар настолько пресные, что после истощения нефтяных залежей их используют для водоснабжения.

В северной части Южно-Суматранского бассейна у выхода отложений формации Палембанг на поверхность имеется асфальтовая покрышка. Вниз по падению пласта на глубине 100 м содержится тяжелая асфальтовая нефть, в которой 70 % составляет остаток, а бензиновая фракция отсутствует. На глубине 250 м нефти содержат 17 % бензиновых фракций и 49 % остатка, а на глубине 500 м — 63 % бензиновых фракций и 14 % остатка. Наиболее глубокозалегающая нефть имеет плотность от 0,780 до 0,825 г/см^3, а нефть близ поверхности — от 1,0 до 1,014 г/см^3. Совершенно ясно, что здесь имеет место вымывание водой, биодеградация и потеря газовых и легких фракций у выхода пласта на поверхность [172].

Месторождение Серна на острове Калимантан с извлекаемыми запасами, превышающими 150 млн. т, содержит асфальтовую, биодеградированную непарафинистую нефть на глубине около 300 м, непарафинистую нефть промежуточного состава на глубине 600 м и легкую, парафинистую неизмененную нефть на глубине 2000—3000 м. Плотность этих нефтей соответственно 0,945; 0,898; 0,840 г/см^3. В группе месторождений Баликпапан на востоке Калимантана не содержащая бензина нефть найдена на небольшой глубине, а более легкая парафинистая нефть, богатая бензином,— на более глубоких уровнях. На месторождении Ла-Бреа-Паринас, Перу, одна скважина может пройти через горизонт низкокипящей непарафинистой нефти, затем через горизонт высококипящей парафинистой нефти и снова через горизонт непарафинистой нефти. В этих случаях, когда каждое песчаное тело играет роль индивидуального природного резервуара, биодеградация может изменить нефть

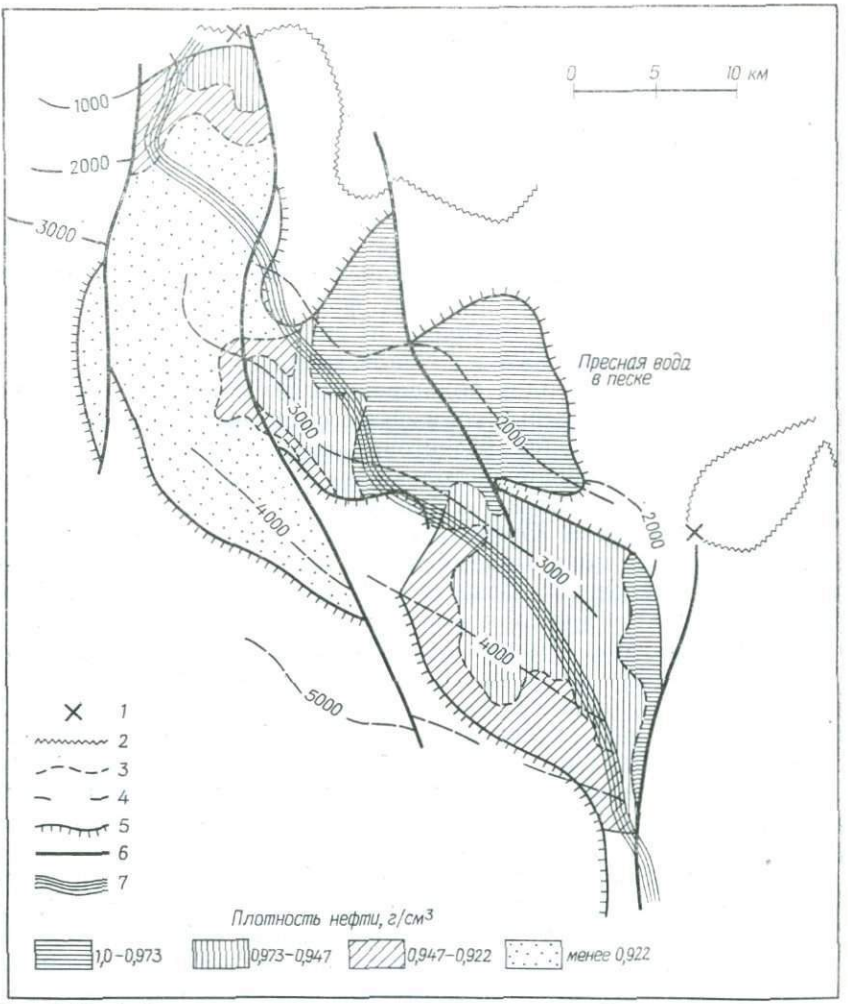


Рис. 8-24. Асфальтовая покрышка на месторождении Лагунильяс, Венесуэла (по Дикки и Ханту [153]).

Пресная вода залегает над тяжелой нефтью, плотность которой с глубиной уменьшается. Водонефтяной контакт в юго-западной части опущен более чем на 300 м на расстоянии 20 км в связи с изменением наклона пласта в постмиоценовое время.
1 — выход асфальта на поверхность; *2* — граница эоценовых отложений; *3* — линии равных плотностей нефти; *4* — стратоизогипсы поверхности несогласия; *5* — контуры нефтяной залежи и водонефтяной контакт; *6* — сброс; *7* — береговая линия.

одной залежи в результате внедрения атмосферных вод и не затронуть нефти других залежей. Так как низкокипящие и высококипящие нефти соседствуют, то биодеградация представляется очевидной причиной этого явления.

Пластовые воды, движущиеся в природном нефтяном резервуаре, в результате растворения будут удалять углеводороды до C_{15}, а возможно, и более высокомолекулярные в зависимости от длительности этого процесса. Если одновременно с этим происходит окисление сульфат-ионом или растворенным кислородом, то в зоне водонефтяного контакта образуется окисленная нефть. Амосов и Козина [16] отмечали, что нефти Сахалина с приближением к контакту нефть—вода становятся тяжелее. Они установили прямую связь между плотностью нефти и содержанием бикарбоната в пластовых водах. Нефти становятся легче в направлении от нижней части залежи к ее своду, но лишь примерно на $^1/_4$ такое распределение объясняется гравитационным разделением. Основной же причиной является деградационный эффект воздействия пластовых вод на контакте нефть—вода. На нефтяных месторождениях пермского возраста в Предуральском прогибе Яруллин [669] отметил на контакте нефть—вода зону окисленных нефтей мощностью от 30 до 80 м. Он считает, что они образовались в результате окисления пластовыми водами с высоким содержанием сульфат-ионов.

На месторождениях Бурган в Кувейте и Хокинс в восточном Техасе на контакте нефть—вода также имеется зона окисленной нефти. Плотность нефти в залежах увеличивается вверх, в направлении сводовой части, или вниз, в направлении контакта нефть—вода в зависимости от того, где происходит деградация нефти в результате контакта с атмосферными водами.

Залежи тяжелой нефти месторождения Атабаска в восточной Альберте, Канада, очевидно, представляют собой наиболее крупные в мире скопления биодеградированной нефти. По современным данным, эта нефть образовалась в средне- или позднемеловое время и мигрировала вверх по восстанию пластов с образованием на поверхности обширной площади битуминозных песчаников. Детальные газохроматографические — масс-спектрометрические исследования нижнемеловых нефтей Альберты и тяжелой нефти Атабаски позволили достаточно точно установить, что последние являются результатом интенсивной биодеградации и вымывания водой обычной нефти [144, 300, 506].

Может ли нефть, претерпевшая физическое и химическое превращение и биодеградацию у поверхности, в результате последующего повторного погружения на большие глубины подвергнуться термическому созреванию с образованием легкой нефти? Коннан и др. [124] провели лабораторные эксперименты, нагревая образцы как биодеградированной, так и неизмененной незрелой нефти в инертной атмосфере при 300°С в течение продолжительных периодов времени. Незрелая неизмененная нефть

претерпела нормальное созревание, результатом которого явилось увеличение содержания насыщенных углеводородов на 10—30 %. Образование водорода произошло за счет реакций диспропорционирования и привело к постепенному увеличению содержания в нефти нерастворимых пиробитумов от следов до ~30 % за более чем 12-месячный период. Биодеградированная нефть не подверглась сколько-нибудь значительным изменениям за четырехнедельный период, после чего около половины нефти было преобразовано в нерастворимый пиробитум; в оставшейся нефти отмечено уменьшение содержания насыщенных углеводородов и соответствующее увеличение содержания ароматических углеводородов. Такое различие объясняется отсутствием в биодеградированных нефтях парафинов, представленных в левой части рис. 8-10. Полициклические нафтены и ароматические кольца в биодеградированной нефти будут стремиться к непосредственному преобразованию в пиробитумы, а также в моно- и бициклические ароматические кольца. Анализ полученных результатов приводит к выводу, что если нефть подверглась интенсивной биодеградации, она не может быть преобразована в нормальную нефть в результате термического превращения без добавления парафиновых углеводородов из соседних материнских отложений.

Сульфурация и десульфурация нефти и газа. Начало интенсивной генерации сероводорода H_2S в результате разложения органических соединений серы в материнских породах приходится на диапазон 130—150°С. Небольшие количества H_2S образуются раньше при более низкой температуре из относительно неустойчивых соединений. Этот H_2S характеризуется очень высокой растворимостью как в воде, так и в нефти. Гончаров и др. [234] установили, что в условиях, соответствующих глубинам 2—3 км, растворимость H_2S в пресной воде при парциальном давлении 50 кг/см^2 достигает 50 м^3 газа/м^3 воды.

Сероводород является катализатором при восстановлении сульфатов органическими соединениями, например углеводородами. Толанд [615] показал, что сульфат-ион будет быстро окислять углеводороды в присутствии H_2S. Например, в результате реакции (1), представленной на рис. 8-25, при температуре 325°С в течение одного часа 89—100 % *м*-ксилола преобразуется в изофталевую кислоту. В результате реакции (2) 90 % метана при температуре 325°С за 70 мин преобразуется в CO_2. Хотя эти реакции происходят в лабораториях при более высоких температурах, чем в естественных условиях, скорости реакций при температурах 130—150°С в природных резервуарах, вероятно, будут достаточно высокими для значительного окисления углеводородов в течение относительно коротких в геологическом плане периодов времени.

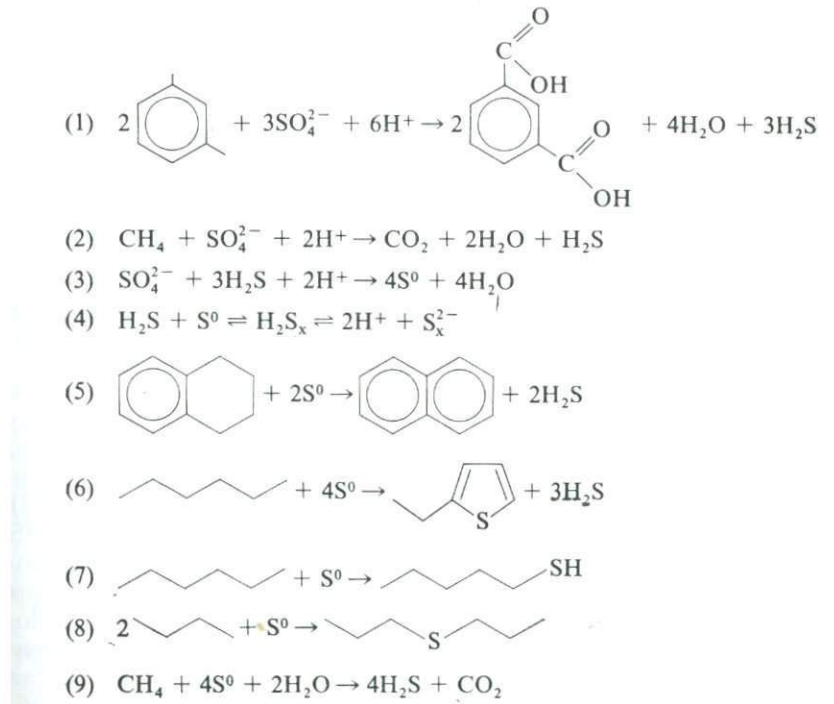


Рис. 8-25. Химическая деградация, включающая окисление, сульфурацию и дегидрогенизацию углеводородов, в том числе метана, в реакциях с сульфат-ионом, свободной серой, полисульфидами и сероводородом в природном резервуаре.

Элементная сера была установлена во многих нефтях и отмечалась в природных резервуарах на глубине до 9144 м. В результате реакции элементной серы с H_2S (см. уравнение (4) на рис. 8-25) образуются полисульфиды H_2S_x. Полисульфиды являются сильными окислителями, которые могут полностью преобразовать насыщенные углеводороды в двуокись углерода при повышенных температурах. Умеренные условия, типичные для нефтяных природных резервуаров, благоприятствуют сульфурации углеводородов. Реакции (5)—(9) на рис. 8-25 характеризуют различные преобразования, которые будут происходить в присутствии H_2S, серы и полисульфидов. Реакция (5) приводит к преобразованию тетралина в нафталин. В результате реакции (6) образуется тиофен, реакции (7) — тиол и реакции (8) — сульфид. Реакция (8) приводит к превращению

метана в CO_2. Все это — химические реакции деградации, уменьшающие содержание углеводородов в нефтяных залежах и увеличивающие содержание сернистых соединений, многие из которых растворимы в воде. Исключением является ароматизация нафтенового кольца (реакция (5)).

Все эти реакции были проведены в лаборатории, и аналогичные типы продуктов были идентифицированы в нефти. Доказательство того, что такие реакции происходят в природных резервуарах, основывается на изучении изотопов серы [453]. Сера растворенного сульфата в природном резервуаре примерно на 15 ‰ изотопически тяжелее серы незрелых нефтей. В результате этих реакций сульфатная сера становится частью серы нефти и связанного с ней H_2S. Отсюда сера нефти и H_2S становится тяжелее в более зрелых нефтях, подвергавшихся воздействию более высоких температур, в конечном счете приближаясь к изотопному составу растворенного сульфата, как к своему пределу. Изотопно тяжелая сера предпочтительно входит в состав низкокипящих соединений, таких, как тиофен, тиолы и сульфиды, образованные в результате реакций (6)—(8) на рис. 8-25. В ходе созревания нефти тяжелый изотоп серы ^{34}S входит в состав всей нефти, но быстрее всего в состав ее низкокипящих фракций. Орр подсчитал, что 64 % органической серы в нефти месторождения Мандерсон бассейна Биг-Хорн, Вайоминг, образовалось из сульфатной серы пластовых вод. Основным выводом из работы Орра является то, что значительная часть органических соединений серы в зрелых нефтях палеозойского возраста в Вайоминге образовалась после того, как сформировалась залежь.

Имеются доказательства, основанные на экспериментах Валитова [626], что карбонатные породы играют роль катализаторов в этих реакциях. Он установил, что при нагревании бензина и серы при температуре 175°С сероводород появляется через 2 ч. 40 мин. Однако в присутствии известняка сероводород образуется через 35 мин.

Химические реакции, которые могут привести к сокращению области распространения метана, представлены уравнениями (2) и (9) на рис. 8-25. Вне сомнения, часть метана окисляется в природном резервуаре серой, но роль этих реакций в сокращении области распространения метана не может быть оценена до тех пор, пока не будет получена дополнительная информация о скоростях реакций и каталитических эффектах в течение геологического времени.

ВОЗРАСТ НЕФТИ В ПРИРОДНОМ РЕЗЕРВУАРЕ

Геологов и геохимиков всегда интересовала проблема возраста нефти. Ее решение позволило бы упростить установление возможных материнских пород, в частности, для нефтей, мигрировавших на большие расстояния. К сожалению, нефти не содержат атомных часов, которые были успешно использованы для определения возраста пород. Временами для этой цели предлагались споры и пыльца, но их диаметр, в основном превышающий 15 мкм, препятствует их миграции с жидкими или газовыми углеводородами. Частицы такого размера не способны мигрировать через уплотненные глины или алевролиты, хотя они могут быть высвобождены в результате перекристаллизации карбонатных пород или растворения эвапоритов.

Точные аналитические методы, такие, как газовая хроматография—масс-спектрометрия, в комплексе с компьютерными считывающими системами сделали возможным определения возраста нефтей, основанные на изменениях в ходе созревания некоторых углеводородных структур. В 1967 г. Резников сообщал о методе оценки возраста нефтяных скоплений, основанном на изменениях процентного содержания нафтенов, парафинов и ароматических углеводородов в бензинах. Ранее упоминалось, что нафтены, очевидно, подвергаются диспропорционированию с образованием парафинов и ароматических углеводородов. Резников [492] установил линейную зависимость между углеводородным составом нефтей и температурой и возрастом нефтей в природном резервуаре. Для калибровки он использовал набор нефтей, которые считались автохтонными по отношению к резервуарам, в которых они были найдены. Возраст исследуемой нефти устанавливался путем определения ее углеводородного состава, измерения температуры в залежи и решения соответствующего уравнения.

Янг и др. [675] усовершенствовали метод Резникова, используя более сложный подход к оценке термической истории пластов. Они также использовали углеводороды C_{15+} для подтверждения возраста, полученного по другому диапазону углеводородов. В диапазоне легких бензинов (C_5—C_7) они измеряли концентрации десяти нафтенов, семнадцати парафинов и двух ароматических углеводородов. Основная реакция диспропорционирования Резникова: 4 нафтеновых УВ=3 парафиновых УВ+ 1 ароматический УВ. Возраст нефти определяется по количеству парафинов и ароматических углеводородов, образовавшихся из нафтенов. Для определения возраста по углеводородам C_{15+} анализируются только нафтены. Основное уравнение: бициклические нафтены + трициклические нафтены = моноциклические нафтены. Возраст определяется по степени преобладания последних над первыми.

Возраст, рассчитанный с помощью изучения углеводородов по методу Янга и др., в основном соответствует геологическим интерпретациям возраста нефтей. Это соответствие более четко проявлено для нефтей из терригенных природных резервуаров, чем из карбонатных. Такая ситуация может быть объяснена тем, что среди стандартов нефтей, используемых в данном методе, недостаточно автохтонных нефтей из кайнозойских карбонатных резервуаров. Кроме того, имеются трудности в оценке палеогеотермических градиентов, подсчете срезанных разломами частей разреза и оценке резких изменений в скорости осадконакопления. Нефти в резервуарах, сложенных одновозрастными породами, но погружавшихся на разные глубины, не могут иметь одинакового возраста. Для конденсатов необходима отдельная калибровка, так как они могут представлять собой фазовое разделение некоторых углеводородов на различных стадиях погружения.

Несмотря на эти проблемы, метод представляется многообещающим и уже был успешно использован в решении давно возникших вопросов, связанных с происхождением нефтей различных природных резервуаров. Например, некоторые геологи считали, что нефти миоценовых резервуаров месторождений Боливар в бассейне Маракайбо, Венесуэла, не являются автохтонными, а мигрировали из эоценовых материнских отложений по зоне несогласия. Расчеты показали, что большинство этих нефтей имеют эоценовый возраст и подтвердили правильность концепции. Некоторые нефти в отложениях миоценового и мелового возраста бассейна Маракайбо были определены этим методом как автохтонные.

Даннингтон [176] долгое время считал, что некоторые нефти Ближнего Востока, заполнившие резервуары в миоцене, образовались в материнских отложениях мелового и юрского возраста. Расчеты возраста этих нефтей подтвердили его гипотезу. На рис. 8-26 представлен расчетный возраст нефти по углеводородам C_5—C_7 для ряда месторождений района Персидского залива. Более детальные данные по этим и ряду других месторождений включены в табл. 8-6. Месторождения Хашме-Хаш, Марун, Агаджари и Раг-и-Сафид содержат нефть мелового возраста, заполнившую ловушки в миоцене. На месторождении Марун миоценовый резервуар находится на глубине 3261 м и меловой — на глубине 3536 м. Возраст нефтей обоих резервуаров, согласно подсчетам, около 106 млн. лет. Нефти месторождения Абу-Даби, в нижнем правом углу на рис. 8-26, имеют позднеюрский расчетный возраст, а нефти Саудовской Аравии — от ранне- до среднеюрского.

Разрез позднекайнозойских отложений Мексиканского залива у берегов Луизианы вызывал многочисленные споры отно-

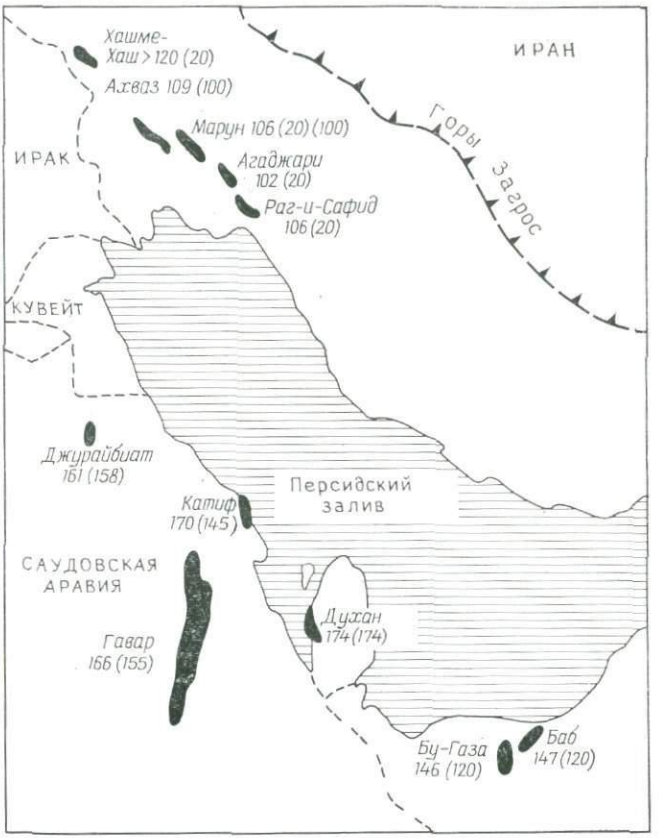


Рис. 8-26. Возраст нефтей (в млн. лет) района Персидского залива, рассчитанный по углеводородам бензинового ряда C_5—C_7 (по Янгу и др. [675]).
Возраст резервуаров указан в скобках.

сительно происхождения плиоцен-плейстоценовых нефтей. Расчеты с использованием данных химического состава ясно показали, что эти нефти образовались в более древних отложениях. Например, нефть в природном резервуаре плейстоценового возраста месторождения Юджин-Айленд (блок 208, табл. 8-6), согласно расчетам, имеет среднемиоценовый возраст. На том же месторождении нефть в плиоценовом резервуаре имеет раннемиоценовый расчетный возраст. Другие нефти в плиоценовых резервуарах, включенных в табл. 8-6, также имеют миоценовый расчетный возраст. Янг и др. [675] подсчитали, что средняя разница между возрастом резервуара и рассчитанным по фрак-

Таблица 8-6

Расчетный возраст углеводородов на нефтяных месторождениях Ближнего Востока и Мексиканского залива у берегов Луизианы

Месторождение	Глубина залежи, м	Температура в залежи, °С	Возраст резервуара, млн. лет	Расчетный возраст нефти, млн. лет	
				C_5-C_7	C_{15+}
Ближний Восток					
Хашме-Хаш	3444	129	20	>120	
Марун	3261	129	20	106	
Агаджари	2652	110	20	102	
Раг-и-Сафид	2545	113	20	106	
Ахваз	3383	127	100	109	
Марун	3536	135	100	107	
Бу-Газа	2377	110	120	146	
Баб	2560	122	120	147	
Гавар-D	2256	102	155	166	
Духан	2195	104	174	174	
Катиф-D	2248	108	145	170	
Джурайбиат-С	2606	121	158	161	
Луизиана					
Мейн-Пасс, блок 290	2033	66	6	9,1	10,7
Саут-Пасс, блок 62	2409	75	3,6	12,3	11,6
Уэст-Дельта, блок 30	943	38	2,0	5,2	2,2
Уэст-Дельта, блок 30	3763	117	9	12,7	14,2
Шип-Шол, Блок 72	2762	103	4,3	17,4	18
Юджин-Айленд, блок 208	1538	51	1,3	15,5	10,7
Юджин-Айленд, блок 18	2850	96	4,3	19,8	18,7
Саут-Марш-Айленд, блок 6	2777	94	3,4	11,2	8,3
Вермильон, блок 164	2062	69	2,7	14,1	20,0

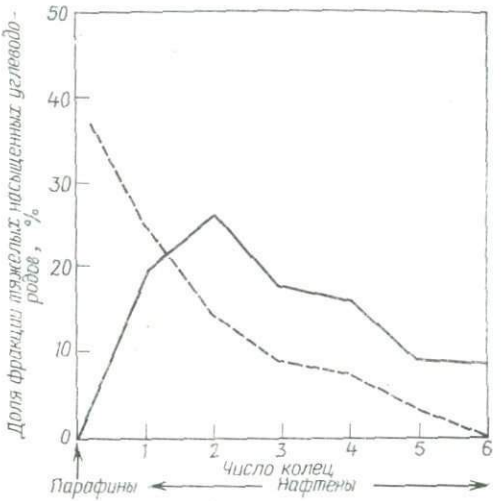


Рис. 8-27. Относительное содержание парафинов и моно- и полициклических (до гексациклических) нафтенов в нефтях двух залежей морского месторождения Уэст-Дельта, блок 30, Луизиана (по Янгу и др. [675]).

Пунктир — проба из позднемиоценового природного резервуара, глубина 3764 м; сплошная линия — проба из плейстоценового природного резервуара, глубина 943 м.

ции C_5—C_7 возрастом нефти составляет 8,7 млн. лет. Для 70 нефтей месторождений части Мексиканского залива, прилегающей к Луизиане, возраст которых рассчитан по фракции C_{15+}, эта разница составляет 5,3 млн. лет. Они также установили, что эти нефти образовались на глубинах от 1829 до 3353 м, глубже их современного положения в природных резервуарах. Интересно отметить, что возраст нефтей, полученный с помощью химических исследований, подтверждает выводы, сделанные на основе данных по отражательной способности витринита (рис. 7-43). Янг и др. признают, что в районе Мексиканского залива имела место значительная вертикальная миграция углеводородов и что нефти в отложениях моложе миоценовых редко бывают автохтонными.

Возраст углеводородов, рассчитанный с помощью фракции C_{15+}, иногда бывает несколько заниженным вследствие биодеградации. Примером этого является месторождение Уэст-Дельта, блок 30, на глубине 943 м. Рассчитанный возраст нефти (2,2 млн. лет) ниже действительного, так как содержание моноциклических нафтенов, которое должно было увеличиваться со временем, фактически уменьшилось вместе с парафинами вследствие микробного окисления.

На рис. 8-27 показано распределение парафинов и нафтенов в нефтях месторождения Уэст-Дельта, блок 30, с глубин 943 и 3763 м. Нефть с глубины 3763 м, которая залегает слишком глубоко, чтобы быть измененной, содержит 40 % парафинов, тогда как в нефти с малой глубины парафинов нет. В нефти с глубины 943 м значительно уменьшено содержание моноциклических нафтенов. В тех случаях, когда аналогичные процессы, проходящие без воздействия температур, приводят к изменению нефти, для определения ее возраста данная методика не может быть применена. Отсюда следует, что использование этого метода должно сопровождаться геологическими и геохимическими исследованиями для оценки причин изменения состава.

ПРИРОДНЫЕ АСФАЛЬТЫ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ ОБРАЗОВАНИЯ

Породы-коллекторы как на глубине, так и в обнажениях на поверхности часто содержат интервалы, представленные твердыми битумами, сравнимыми по мощности с многими нефтяными природными резервуарами. Некоторые из этих битумов образовались в результате физической, химической и биологической деградации нормальных нефтей, другие являются незрелыми тяжелыми асфальтами, которые, вероятно, не претерпели превращения в легкие нефти. Иногда незрелые асфальты выполняют трещины в породах вблизи поверхности. Примером может служить гильсонит в верхней части формации Грин-Ривер в бассейне Юинта, Юта [307]. Вероятно, этот гильсонит заполнил трещины, будучи тяжелой незрелой жидкостью, затем застыл и отвердел в течение геологического времени, так как отложения формации претерпели воздымание и были обнажены на поверхности. Максимальная глубина его погружения, видимо, не превышала 1500 м, т. е. была недостаточна для генерации легкой нефти. Первые исследования в бассейне Юинта выявили жидкий гильсонит и жидкий вурцилит (ливерит). Эти асфальты найдены в жилах, которые заканчиваются непосредственно в материнских пластах. Для битумов материнские пласты с трещинной пористостью иногда являются одновременно и природными резервуарами. Масс-спектрометрический анализ жидкого гильсонита представлен в табл. 8-7. Примерно на 70 % он состоит из конденсированных полиядерных ароматических и гетероциклических соединений. Столь высокая ароматичность типична для незрелых нефтей; кроме того, в отдельных случаях такое распределение типов углеводородов может быть связано с озерно-водорослевым генезисом вещества керогена формации Грин-Ривер. Оно существенно отличается от распределения в озокерите, образованном из керогена низов формации Грин-Ривер — верхов

Таблица 8-7

Состав жидкого гильсонита бассейна Юинта

Соединения		Содержание, вес. %
Парафиновые углеводороды		3
Нафтеновые углеводороды		
Неконденсированные		6,4
Конденсированные	бициклические	4,6
	трициклические	2,7
	тетрациклические	1,1
	пентациклические	0,2
Ароматические углеводороды		
Алкилбензолы		11,1
Инданы		8,1
Индены		5,0
Нафталины		8,5
Аценафтены		8,0
Аценафтилены		4,1
Трициклические ароматические углеводороды		3,2
N, S и O-содержащие соединения		34
		100

Сравнение составов (в вес. %) нефтяных остатков с составом жидкого гильсонита и озокерита

Соединения	Нефтепроявление на месторождении Дюшесн, глубина 914 м	Жидкий гильсонит	Нефть месторождения Дюшесн с глубины 2315 м	Озокерит
Парафиновые и нафтеновые углеводороды	30	18	82	81
Ароматические углеводороды	36	48	11	10
N, S и O-содержащие соединения	34	34	7	9

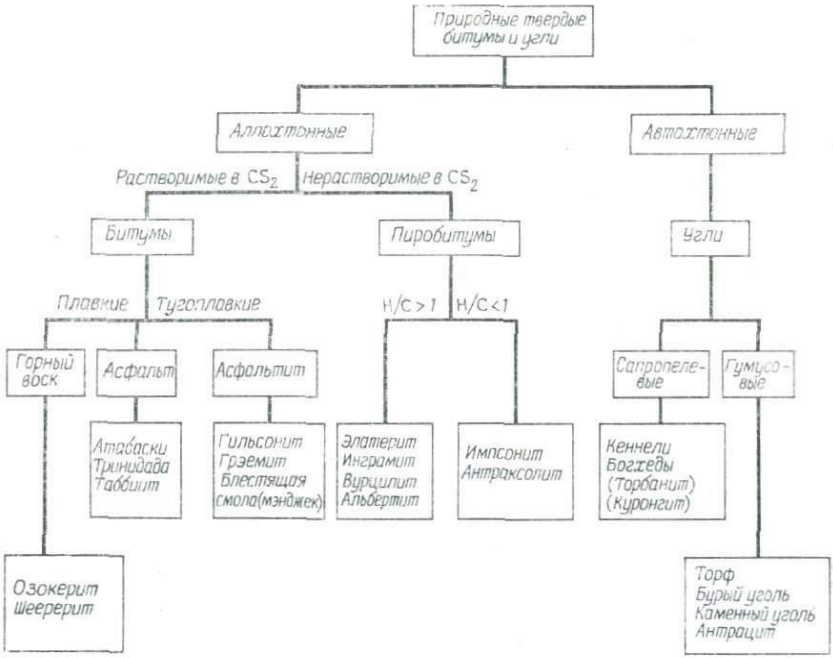


Рис. 8-28. Классификация природных твердых битумов и углей.
Битумы по сравнению с углями обычно содержат больше азота и серы и меньше кислорода.

формации Уосач. Последние представляют собой аллювиальные прибрежно-озерные осадки с травянистым и древесным органическим веществом, характеризующимся высоким содержанием парафина. Эти отложения залегают на глубине 3000 м и больше, что достаточно для генерирования высокопарафинистой нефти, которая в настоящее время добывается на месторождении Дюшесн. При бурении на месторождении Дюшесн из верхней части формации Грин-Ривер был получен приток нефти, в общем аналогичной жидкому гильсониту и отличающейся от озокерита (табл. 8-7). Озокерит, обнаруженный в обнажениях формации Уосач, очень похож на остаток парафинистой нефти из месторождения Дюшесн.

Твердые относительно чистые битумы, встреченные при бурении или в обнажениях, были охарактеризованы и классифицированы на основании их физических и химических свойств. На рис. 8-28 представлена классификация, основанная на работах Абрахама [2], Ханта [291] и Кинга и др. [345]. Автохтонные угли, сформировавшиеся in situ, отличаются от аллохтонных битумов и пиробитумов, которые мигрировали из материн-

ских отложений подобно нефти. Дальнейшая классификация битумов основана на их растворимости в органических растворителях, например в CS_2 (пиробитумы наименее растворимы). Битумы далее разделяются по способности плавиться (*асфальтиты наиболее тугоплавки*). *Пиробитумы включают* неметаморфизованные сильно полимеризованные соединения с относительно высокими значениями отношения H/C и метаморфизованные остатки с очень низкими значениями H/C. Угли разделяются на сапропелевые, образовавшиеся в основном из планктона, и гумусовые, образовавшиеся из высших наземных растений.

На рассматриваемой схеме слева направо происходит уменьшение растворимости, выхода летучих веществ и содержания водорода и увеличение температуры плавления, показателя преломления и молекулярного веса вещества. Асфальты наиболее часто ассоциируются с активными нефтепроявлениями. Асфальтиты и пиробитумы представляют собой карбонизированные остатки уже высохших проявлений. Антраксолит представляет последнюю стадию превращения битумов, он сопоставим с антрацитом в ряду углей.

Химические составы битумов и углей различаются в основном по содержанию азота, серы и кислорода. Угли, образованные из гумусового и сапропелевого материала, обычно богаче кислородом, чем азотом и серой [303]. Битумы, обязанные своим происхождением органическому веществу тонкозернистых пород, обычно содержат больше азота и серы, чем кислорода. Это отчетливо видно на рис. 8-29, где сопоставляется отношение H/C с отношением (N+S)/O для углей, битумов, пиробитумов, нефтяных асфальтенов и битумов природных резервуаров. Хотя угли и битумы перекрывают друг друга по значениям отношения H/C, они характеризуются различными значениями отношения (N+S)/O. Сапропелевые угли сопоставимы с асфальтами, асфальтитами и асфальтенами по значению отношения H/C, но имеют значительно более низкие отношения (N+S)/O. Гумусовые угли по значению отношения H/C сопоставимы с битумами природных резервуаров Западно-Канадского бассейна, о которых сообщали Роджерс и др. [498], но они также имеют более низкое значение отношения (N+S)/O. Только импсонит и антраксолит сопоставимы с гумусовыми углями по обоим параметрам. Их можно различить по другим свойствам. Как импсонит, так и антраксолит теряют летучие компоненты при более низких температурах, чем угли соответствующей степени превращенности. Импсонит, подобно большинству битумов, содержит больше ванадия и никеля, чем угли.

На рис. 8-29 также показано, что природные асфальтиты, такие, как гильсонит, грэмит и блестящая смола, имеют сходные

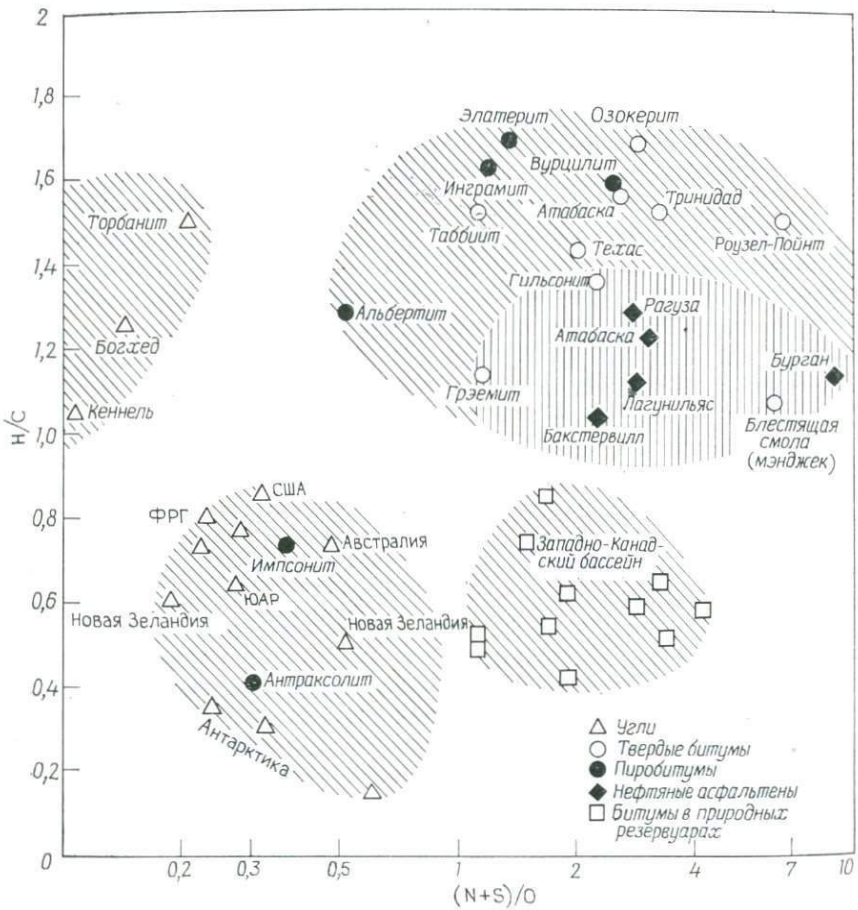


Рис. 8-29. Атомные отношения H/C и (N+S)/O в твердых битумах и углях (по Ханту [303]).

значения отношений H/C и (N+S)/O с асфальтенами нефти. Это позволяет предположить, что превращение асфальта в асфальтиты, происходящее в естественных условиях, аналогично процессу коагуляции асфальтена после удаления из нефти масел.

Горный воск. Озокерит является наиболее распространенным природным воском. Он встречается в Галисии, бассейне Юинта, штат Юта, США, Румынии, ряде районов СССР, Иордании, Уэльсе (гатчетит) и Швейцарии (шеерерит). Отношение H/C озокеритов изменяется от ~ 17 до 1,99, т. е. они являются почти чистой смесью парафинов и нафтенов.

Озокериты в основном представляют собой естественные остатки высокопарафинистых нефтей, обнаженных на поверхности. Хотя озокериты наиболее часто находят в битуминозных континентальных уплотненных глинах или в слоях, связанных с кеннелями или бурыми углями, вполне вероятно, что они образуются в результате сгущения почти любой высокопарафинистой нефти.

Асфальты и асфальтиты. Месторождения асфальта встречаются во многих частях мира, главным образом в районах структурных поднятий, где обнажаются нефтеносные песчаники или трещиноватые слои. Размытые и трещиноватые природные резервуары часто являются источниками залежей асфальта. Общие мировые запасы асфальта в неглубокозалегающих песках и в чистом состоянии неизвестны, но они, очевидно, составляют около $3 \cdot 10^5$ млн. т. Огромную часть этих запасов составляют асфальтовые пески Альберты ($8 \cdot 10^4$ млн. т) и восточной Венесуэлы ($9{,}3 \cdot 10^4$ млн. т). Крупные залежи битума в пермских отложениях Татарии были описаны Акишевым и др. [4].

Не известно, сколько асфальта из общих запасов в $3 \times \times 10^5$ млн. т образовалось из тяжелой и легкой нефти, но если предположить, что весь он образовался из нефти со средней плотностью 0,85 г/см^3, то запасы нефти должны были составлять $15 \cdot 10^5$ млн. т. Эта цифра в 1,5 раза превышает известные запасы нефти ($10 \cdot 10^5$ млн. т) во всех природных резервуарах земной коры. Очевидно, что в течение геологической истории огромные количества нефти были потеряны вследствие тектонической деятельности и отсутствия соответствующих покрышек. Оклахома является одним из основных нефтедобывающих штатов в США, однако вдоль поднятий Арбакл и Уичито на юге происходило высачивание нефти из песчаных коллекторов Оклахомы. По всей территории южной части Оклахомы распространены залежи асфальта как в жидкой, так и твердой форме в виде источников, высачиваний и пропитанных асфальтом пород. Все они связаны с отложениями, которые на глубине являются нефтеносными.

Асфальтиты — это природные битумы с температурой плавления, превышающей 110°С. На схеме (рис. 8-29) асфальтиты группируются с нефтяными асфальтенами. Одни асфальтиты являются отвердевшими битумами, образовавшимися вследствие полимеризации и желатинирования асфальтовых компонентов, тогда как другие представляют собой продукты термического превращения в результате повышения температуры. В большинстве районов, где были найдены асфальтиты, также отмечались залежи асфальта. Примерами могут служить жидкий гильсонит и гильсонит бассейна Юинта и грэемит и асфальт южной Оклахомы, Перу, Аргентины, Кубы, Тринидада и Мексики. В районе Веракрус, Мексика, залежи чистого асфальта сменяются блестящей смолой (glance pitch), а жилы блестящей смолы обнажаются на поверхности в виде грэемита. Асфальт, блестящая смола и грэемит также встречаются на Кубе. Асфальт и блестящая смола встречены в районе Мертвого моря. Асфальт и асфальтит часто встречаются во многих районах СССР, например на Южном Урале, и в Джунгарской депрессии, КНР.

Пиробитумы. Пиробитумы по сравнению с асфальтами и асфальтитами — вещества неплавкие и относительно нерастворимые. Они разделяются на три группы: 1) битумные полимеры — элатерит и вурцилит; 2) метаморфизованные битумы — импсонит и антраксолит; 3) группа, представляющая собой более отвердевшие формы асфальтов и асфальтитов — инграмит и альбертит.

Элатерит и вурцилит являются продуктами в высшей степени ненасыщенного, неустойчивого органического вещества. Олефиновые структуры, часто встречающиеся в живых организмах (рис. 3-5), при погружении на большую глубину обычно подвергаются диагенетическим преобразованиям, приводящим к гидрированию олефинов в насыщенные парафиновые углеводороды. В отдельных случаях этот процесс задерживается, и неустойчивые олефины полимеризуются с исчезновением их двойных связей. Примером может служить образование каучука из изопрена. Многие древесные смолы являются олефиновыми, и на воздухе они твердеют. Изучение происхождения различных элатеритов [623] показало, что первоначально они представляли собой вязкие ненасыщенные битумы, которые быстро поляризуются в каучукоподобный элатерит под воздействием атмосферных вод или поверхностного выветривания. Успенский упоминал элатерит мирзаанит из Грузии, который ассоциировался с густой тяжелой нефтью, тянувшейся в нити между пальцами. Аналогичное свойство наблюдалось и у элатерита из Дербишира, Великобритания. Успенский считает, что все элатериты, найденные до настоящего времени, образовались под непосредственным воздействием поверхностных агентов либо в неглубоких приповерхно-

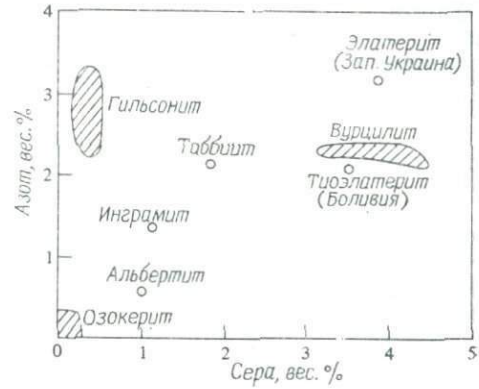


Рис. 8-30. Содержание азота и серы в твердых битумах и пиробитумах.

Все образцы, за исключением элатеритов, из бассейна Юинта, Юта. Элатериты и вурцилиты обладают свойствами вулканизированного каучука.

стных слоях, либо в полостях минеральных жил, подвергающихся воздействию поверхностных вод.

Вурцилит представляет собой более твердый полимер, его происхождение аналогично происхождению элатерита. Структуры этих соединений можно интерпретировать, основываясь на ливерите — жидкой форме вурцилита, найденной в бассейне Юинта. Фракция насыщенных углеводородов ливерита содержит только 1 % парафина, 35 % неконденсированных нафтеновых колец, остальное приходится на конденсированные нафтены, содержащие структуры от би- до гексациклических. Вурцилиты и ряд элатеритов бассейна Юинта заметно отличаются от других битумов и пиробитумов высоким содержанием серы и азота (рис. 8-30). Определения содержания серы проводятся после удаления пирита и элементной серы, которая имеется в ряде образцов. Успенский и Горская [623] сообщали об элатерите, найденном в Западной Украине, который может подвергаться вулканизации путем обработки с применением элементной серы аналогично естественному каучуку. На основании этого они пришли к выводу, что различия в растворимости и плавкости элатеритов зависят от их способности подвергаться вулканизации серой, увеличивающейся в следующем порядке: элатерит → тиоэлатерит — вурцилит. Это аналогично ряду: сырой каучук → вулканизированный каучук → эбонит. К аналогичному выводу пришел Хант [291], предположив, что вурцилит состоит из многих нафтеновых колец, связанных поперечными мостиками серы.

Импсонит и антраксолит представляют заключительную стадию затвердевания битумов. Импсониты и антраксолиты из метаморфизованных пород Квебека, очевидно, достигли этой стадии под воздействием температуры и давления. Кинг [344] установил, что около половины образцов из этого района характери-

зуются кристаллической структурой, что отличает их от импсонитов, связанных с менее метаморфизованными породами, например от импсонитов южной Оклахомы.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. В 1971 г. средняя глубина залежей на известных гигантских месторождениях с запасами извлекаемой нефти >70 млн. т составляла примерно 2130 м. В классических бассейнах на границе платформ и складчатых областей около $^2/_3$ гигантских месторождений находится на пологих бортах бассейнов. Гигантские месторождения содержат около 85 % мировых запасов.

2. Созревание нефти в материнских отложениях и в коллекторах приводит к постепенному уменьшению с глубиной числа нефтяных и увеличению числа газовых месторождений. Ниже глубины 3700—4300 м менее $^1/_4$ природных резервуаров содержат нефть, а ниже глубины 6100 м почти все резервуары содержат газ.

3. Термодинамические расчеты позволили установить, что *н*-парафины являются наиболее устойчивыми углеводородами в газовой фазе при температурах, характерных для осадочных бассейнов. Их стабильность увеличивается с уменьшением числа атомов углерода в молекуле; наиболее устойчив метан.

4. Считается, что при созревании нефти в природном резервуаре происходит несколько реакций диспропорционирования водорода и крекинга, при которых крупные молекулы отдают водород, что приводит к увеличению содержания низкомолекулярных парафинов. Крупные молекулы конденсируются в полициклические ароматические углеводороды, которые в конечном счете образуют в природном резервуаре асфальтиты или пиробитумы.

5. Термическое созревание в природном резервуаре приводит к тому, что с глубиной плотность нефтей уменьшается на 0,005 г/см^3 (увеличивается на 1° API) на каждые 60—120 м. При созревании в природном резервуаре происходит расщепление углеводородов, содержащих более 20 атомов углерода, на более мелкие молекулы, которые становятся частью бензиновой фракции.

6. Нижняя граница распространения нефти может колебаться по глубине между 1700 и 7600 м в зависимости от геотермического градиента, темпа осадконакопления и времени нефтеобразования. В большинстве бассейнов нижняя граница распространения газа связана либо с уменьшением пористости резервуара, либо с химической деструкцией углеводородов или их миграцией в менее глубокие горизонты.

7. При созревании нефтей процентное содержание нафтенов уменьшается по отношению к суммарному содержанию парафинов и ароматических углеводородов, причем уменьшается содержание тетра-, пента- и гексациклических нафтенов при увеличении содержания моноциклических нафтенов. Уменьшение содержания стеранов и тритерпанов в процессе созревания приводит к заметному уменьшению оптической активности нефти.

8. Бактерии вызывают деградацию нефти, окисляя углеводороды. Бактериальная деградация нефти может происходить, если температура в природном резервуаре не превышает $\sim 80°C$, при наличии кислорода, следов неорганических питательных веществ и воды. Анаэробные сульфатредуцирующие бактерии могут воздействовать на нефть подобно аэробным, но для этого требуется больше времени. Было подсчитано, что 10 % мировых запасов нефти было изменено микробами.

9. Асфальтовые коры в районе высачивания нефти на поверхность, а также зоны окисленной нефти на разделе нефть—вода, где имеется контакт с атмосферными водами, образуются вследствие совместного действия вымывания водой, загустевания, химического и микробного окисления.

10. Лабораторные эксперименты показали, что нефть, подверженная физическому и химическому изменению и биодеградации, не может быть преобразована в нормальную нефть при термическом созревании в природном резервуаре без добавления парафинов из материнских пластов.

11. С помощью лабораторных экспериментов установлено, что как сульфаты, так и элементная сера в присутствии H_2S способны окислять углеводороды, в том числе и метан.

12. При изучении изотопов серы установлено, что значительная доля соединений органической серы в зрелых палеозойских нефтях Вайоминга образовалась за счет серы растворенных в пластовых водах сульфатов после формирования залежи.

13. Разработан метод определения возраста нефти в природном резервуаре, основанный на отношении содержания нафтенов к суммарному содержанию парафинов и ароматических углеводородов в бензиновой фракции и на отношении три- и тетрациклических нафтенов к моноциклическим нафтенам во фракции C_{15+}.

14. Пиробитумы и асфальтены отличаются от углей более высоким отношением $(N+S)/O$ и обычно более высоким содержанием ванадия и никеля.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Andreev P. F., Bogomolov A. I., Dobryanskii A. F., Kartsev A. A. Transformation of petroleum in nature. London: Pergamon Press, 466 p., 1968.

Levorsen A. I. Geology of petroleum: The reservoir and reservoir dynamics. pp. 47—494. San Francisco: W. H. Freeman, 724 p., 1967.

Van Nes K., Van Westen H. A. Aspects of the constitution of mineral oils: Genesis of mineral oils. pp. 14—66. New York: Elsevier, 484 p., 1951.

Часть
IV

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Глава

9

НЕФТЕГАЗОПРОЯВЛЕНИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОИСКИ

Для образования залежей нефти и газа необходимы: 1) нефтематеринские пласты; 2) коллекторы соответствующей пористости и проницаемости; 3) ловушки; 4) непроницаемые перекрывающие отложения во время и после образования залежи. Проявления нефти и газа на поверхности играют важную роль в поисках, так как их наличие указывает на выполнение первого условия, а может быть, и остальных, если это проявление достаточно мощное. Многие крупные нефтегазопроявления являются результатом третичной миграции, т. е. миграции из залежей вследствие изменения наклона пластов, изменения глубины залегания или образования новых путей выхода на поверхность, например системы разрывов и трещин.

Нефтегазопроявления на земной поверхности можно считать очевидными доказательствами современного или прошлого истечения нафтидов из глубины. Это не относится к микропроявлениям и невидимым проявлениям, которые в основном считаются результатом первичной миграции (диффузии или растворения в подземных флюидах). Они рассмотрены отдельно при обсуждении геохимических поисков.

НЕФТЕ- И ГАЗОПРОЯВЛЕНИЯ

В наше время все возрастающего применения сложного оборудования и сокращения наземных поисков отмечается тенденция к сведению до минимума роли нефтегазопроявлений в поисковых исследованиях. Тем не менее многие, если не большинство, важные нефтедобывающие районы мира были открыты благодаря поверхностным нефтегазопроявлениям.

Выходы нефти на поверхность отмечались уже в ранней истории человечества. Использование асфальта, получаемого из нефтепроявлений на Ближнем Востоке в качестве строительного материала, датируется 3000 г. до н. э. В 1875 г. до н. э. шла торговля нефтью, и уже тогда сетовали на ее недостаток [454]. Колодцы с горящим газом существовали в районе Баку за несколько столетий до нашей эры.

Многие исследователи, которые пересекли США в начале девятнадцатого столетия, сообщали о многочисленных нефтепроявлениях. Например, В. П. Блейк [59], сотрудник Геологической службы США, писал в своем отчете о путешествии через Калифорнию в 1853 г.: «Интересным фактом, который, как я полагаю, известен недостаточно широко, является наличие в районе прибрежных гор в югу от Сан-Франциско многочисленных мест, где нефть высачивается из земли и в огромном количестве растекается по поверхности. Эти места известны как смоляные источники (tar springs), они наиболее многочисленны в окрестностях Лос-Анджелеса». Далее он продолжает: «Я был информирован лейтенантом Троубриджем из Инженерной службы США, что пролив между Санта-Барбара и островами иногда покрывается пленкой минерального масла, которая придает поверхности живописную радужную окраску, подобную той, которая образуется, если масло вылить в воду». Сейчас, более чем через сто лет, реакция общественности на нефть в воде резко отличается от реакции исследователей тех лет.

Скважина Дрейка, пробуренная в 1859 г. в Пенсильвании, а также скважина, законченная в том же году в Онтарио, Канада, были заложены в зоне нефтепроявлений. Первая успешная скважина в Техасе была пробурена в 1865 г. около нефтепроявления. До 1949 г. каждое нефтяное месторождение, открытое в Иране, было связано с поверхностными нефте- или газопроявлениями [384].

Выветривание нефтепроявлений. Когда нефть и газ выходят на поверхность, они подвергаются воздействию ряда химических и физических факторов, которые значительно изменяют их внешний вид и состав. Газовые или конденсатные проявления установить трудно, если они не находятся под водой, из которой выделяются в виде пузырьков. Большинство легких углеводородов испаряется в атмосферу и быстро рассеивается при циркуляции воздуха. Имеется косвенный показатель наличия газопроявлений, известный под названием «парафиновая грязь», которая встречается в ассоциации с выходами газа в Луизиане и Техасе на побережье Мексиканского залива. Парафиновая грязь — это желтое эластичное вещество, напоминающее искусственный каучук по цвету и внешнему виду. Название это неправильное, так как парафиновая грязь практически не содержит углеводородов. Она состоит почти целиком из микробных клеток с большим количеством полисахаридов. В образцах парафиновой грязи присутствует значительное количество метан-, этан-, пропан- и бутанокисляющих бактерий. Это вещество считается побочным продуктом биодеградации газов, выходящих на поверхность. Радиоуглеродный анализ показал, что около 85 % органического

вещества парафиновой грязи представлено углеродом, поступающим на поверхность из недр [133].

Нефть, вытекающая на поверхность, изменяется под влиянием следующих действующих одновременно процессов:

1. *Испарение более летучих углеводородов.* В течение первых двух недель после выхода на поверхность нефть теряет углеводороды примерно до C_{15}, что эквивалентно кипению при температуре до 250°С. В последующие месяцы теряются другие углеводороды, вплоть до C_{24}.

2. *Вынос водорастворимых соединений.* Наиболее растворимые соединения азота, серы и кислорода вместе с некоторыми легкими ароматическими соединениями могут выноситься грунтовыми водами.

3. *Микробная деградация.* Как уже отмечалось в гл. 8, углеводороды, выходящие на поверхность, подвергаются воздействию микробов. *н*-Парафины, некоторые изопарафины и нафтены окисляются в различной степени в зависимости от условий, определяющих активность микроорганизмов.

4. *Полимеризация.* Средние и более крупные молекулы объединяются, образуя очень крупные сложные структуры после удаления воды, двуокиси углерода или водорода.

5. *Самоокисление.* Многие компоненты нефти поглощают солнечный свет и кислород с образованием окисленных полимеров. Нафтиды могут принять в свой состав до 6 % кислорода при длительном воздействии воздуха и солнечного света.

6. *Желатинизация.* Нефть некоторых проявлений с течением времени может приобрести жесткую гелевую структуру.

Все эти реакции приводят к загустению или отвердению исходной нефти. Нефть из жидкого состояния постепенно переходит в асфальт, асфальтит и в конечном счете в пиробитум. Следовательно, если нефтепроявление не имеет постоянного притока свежей нефти, в конце концов нефть в нем затвердевает и образуется залежь черного твердого битума. В табл. 9-1 дается характеристика нескольких образцов, отобранных около озера Маракайбо. Образец 1 представляет собой текучую нефть из активного нефтепроявления. Образцы 2 и 3 — более выветрелые битуминозные вещества — взяты соответственно дальше от активного проявления, а образец 4 взят на наибольшем удалении [153]. Очевидно, что уменьшение растворимости этих образцов в органических растворителях совпадает с увеличением содержания связанного (fixed) углерода и уменьшением содержания водорода.

Увеличение содержания кислорода в нескольких образцах гильсонита из бассейна Юинта показано на рис. 9-1. Здесь сопоставлены образцы жидкого гильсонита из глубокой части разработок, а также свежие невыветрелые и сильно выветрелые твер-

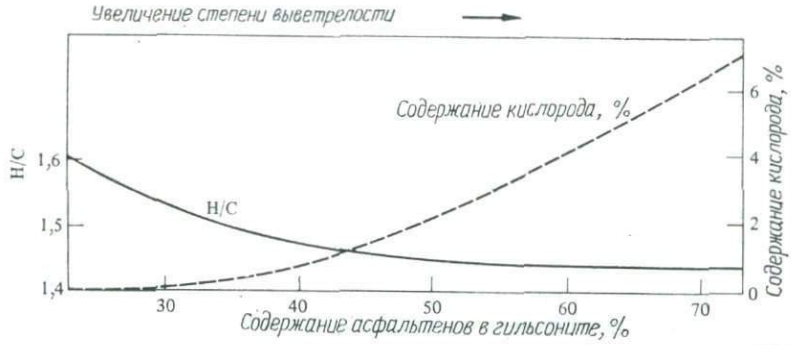


Рис. 9-1. Выветривание гильсонита из бассейна Юинта, Юта (по Ханту [291]).
На примере десяти образцов от жидкого гильсонита (слева) до сильно выветрелого гильсонита (справа) показано повышение содержания кислорода с увеличением степени выветрелости гильсонита.

дые разновидности гильсонита. Более выветрелые образцы содержат меньше водорода, больше кислорода и еще больше асфальтенов. Содержание азота и серы во всех образцах одинаково [291]. Эти общие наблюдения выветривания нефти позволяют надлежащим образом оценить связь поверхностного проявления с вероятными скоплениями нефти на глубине.

Классификация нефте- и газопроявлений. Для практического применения в полевых исследованиях нефтегазопроявления можно разделить на три группы: 1) активные, или живые, проявления, которые могут быть представлены газом, легкой и тяжелой нефтью или буграми липкого черного асфальта; 2) неактивные, или мертвые, проявления, представленные глав-

Таблица 9-1

Выветривание нефти проявлений в Мене-Гранде, Венесуэла

Номера образцов *	1	2	3	4
Растворимость в *н*-гептане (вес. %)	78	43	5	0
Растворимость в CS_2 (вес. %)	99	78	52	0
Углеродный коэффициент **	6	10	28	82
Н/С, атомное отношение	1,63	1,52	1,36	0,6

* Номера образцов даны в порядке удаления от активного нефтепроявления и соответствуют увеличению степени выветривания.

** Отношение содержания нелетучего органического углерода к общему содержанию органического углерода.

ным образом асфальтитами или пиробитумами, не связанные с каким-либо жидким материалом; 3) ложные проявления, внешне напоминающие активные или неактивные проявления, но фактически никак не связанные с подземными углеводородными скоплениями.

Активные нефтегазопроявления имеют важное значение в районах бурения поисковых скважин; на площади их развития следует провести детальные поверхностные и глубинные исследования для установления связи нефтегазопроявлений с литологией, стратиграфией и строением района. В активных проявлениях должны быть исследованы диапазон состава углеводородов, содержание *н*-парафинов, асфальтенов, кислорода и отношение H/C. Это позволит установить степень выветрелости и наличие или отсутствие связи углеводородов с подземным природным резервуаром. Детальный хроматографический — масс-спектрометрический анализ поможет сопоставить углеводороды из нефтегазопроявления с известными нефтями или битумоидами из материнских пород изучаемого района.

Неактивные проявления обычно характеризуются присутствием асфальта, который со временем дозревает до асфальтитов (таких, как грэемит) или до пиробитумов (таких, как импсонит и антраксолит).

Наиболее крупная из известных жил грэемита находится около Ташкахома, Оклахома, и приурочена к разлому, пересекающему глинистый песчаник. Длина жилы — более 1,5 км, а ширина достигает 7,6 м. В асфальтите содержатся обломки вмещающих пород, которые попали в него еще до отвердения. Эта и другие залежи грэемита представляют собой древние нефтепроявления, давно ставшие неактивными. Все они расположены вдоль структурных поднятий в южной Оклахоме, где нефтеносные пески выходят на поверхность и часты активные нефтегазопроявления. В Оклахоме также находят импсонит, заполняющий трещины вокруг структурных поднятий.

Оценка нефте- и газопроявлений. Из нефтегазопроявлений следует отбирать невыветрелые образцы и отсылать их для изучения в аналитическую лабораторию. Некоторые сведения, полученные при полевых наблюдениях, рекомендуется пересылать в лабораторию вместе с образцами. Например, имеются ли признаки жидкого материала, связанного с твердыми битумами? Плавится ли данное вещество под солнцем или становится липким? Много ли битума растворяется в более легкой жидкости, влияя на изменение ее окраски? Если нет, то, очевидно, это пиробитум или уголь.

Образцы нафтидов из проявлений, предназначенные для лабораторных исследований, необходимо отбирать в стеклянные или пластиковые бутылки, а не в металлические сосуды, так как

из последних в пробу могут быть внесены микроэлементы, играющие важную роль в определении ценности данного нефтегазопроявления. Кроме того, сильно минерализованная вода, отобранная из активного нефтегазопроявления, часто корродирует металлические банки и приводит к их продырявливанию. Отбор пузырьков газа, проходящих через воду, может производиться в перевернутую бутылку, заполненную водой, которую вытесняет входящий газ.

Лабораторные исследования позволяют классифицировать пробы в соответствии с категориями, представленными на рис. 8-28. Асфальты более растворимы и характеризуются более низкой температурой плавления, чем асфальтиты. Пиробитумы можно отличить от углей по более низкому содержанию кислорода, более высокому суммарному содержанию азота и серы, а также ванадия и никеля.

За нефтепроявления ошибочно могут быть приняты породы, окрашенные в черный цвет двуокисью марганца или сульфидами металлов. Арнолд [24] сообщал об окрашенном двуокисью марганца конгломерате в графстве Керн, Калифорния, который был неправильно принят за нефтяной песок. Он упоминал также о других типах ложных нефтепроявлений, в том числе о разнообразной изменчивой пятнистой окраске пород веществами неорганического и органического происхождения.

Нефтепродукты из захороненных и проржавевших емкостей могут быть ошибочно приняты за нефтепроявления. Нефть с плотностью 0,916 г/см^3 из предполагаемого нефтепроявления в Миссури была представлена на анализ. Она не содержала ни углеводородов, вплоть до фракции смазочных масел, ни остатка. Если начальные фракции могли быть потеряны вследствие испарения, то совершенно необычным было отсутствие остатка. Анализ показал, что нефть содержит 400 млн$^{-1}$ железа и 40 млн$^{-1}$ цинка, тогда как типичные концентрации этих элементов в нефтях данного региона соответственно составляют 4 млн$^{-1}$ и 0. Так было установлено, что это — смазочное масло, полученное после перегонки нефти.

Особенно необычным был образец из «нефтепроявления», обладающий вязкостью керосина, но плотностью 0,985 г/см^3. Было установлено, что это пикриновая кислота (взрывчатое вещество), растворенная в керосине. Другое ложное нефтепроявление оказалось керосином с растворенным в нем ДДТ. Так как керосин широко используется в качестве растворителя инсектицидов и различных органических соединений, то его часто можно встретить высачивающимся из заброшенных емкостей.

Имеются проявления легкой нефти, не содержащей остатка. Много лет назад на Кубе было открыто естественное нефтепроявление, содержащее только бензин-керосиновую фракцию. Эту

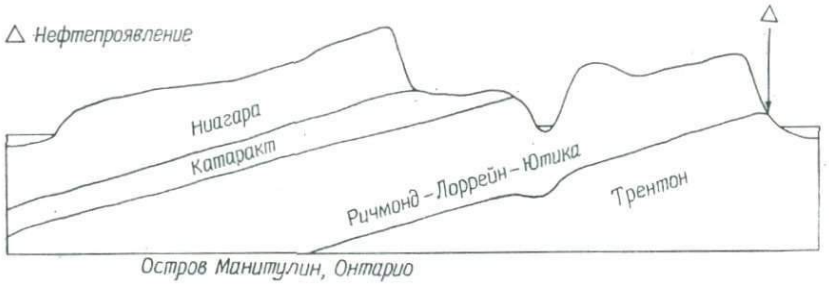


Рис. 9-2. Нефтепроявление первого типа (по Линку [384]).
Нефтеносный трентонский известняк обнажается на северном борту бассейна Мичиган.

нефть можно было использовать в двигателях автомобилей без предварительной обработки.

Геология нефте- и газопроявлений. Нефтегазопроявления наиболее многочисленны по окраинам бассейнов и в отложениях, смятых в складки, эродированных и нарушенных разрывами. Линк [384] разделил нефтегазопроявления по их происхождению на пять типов:

1. Нефтегазопроявления из моноклинальных пластов, обнажающихся на поверхности.

2. Нефтепроявления, связанные с теми же пластами и формациями, в которых нефть была образована.

3. Нефтепроявления из крупных скоплений, вскрытых эрозией или нарушенных вследствие образования складок и разрывных нарушений.

4. Нефтегазопроявления в зонах выхода несогласий на поверхность.

5. Нефтегазопроявления, связанные с грязевыми вулканами, интрузиями магматических пород и соляными диапирами.

Нефтегазопроявления первого типа, представленные на рис. 9-2, обычно малы по объему, но активность их весьма устойчива. В погруженных частях Мичиганского бассейна из известняка Трентон ордовикского возраста производится добыча нефти.

Пример нефтепроявлений второго типа представляют битуминозные песчаники и жилы в отложениях формации Грин-Ривер бассейна Юинта, Юта, схематически показанные на рис. 9-3. Тяжелая асфальтовая нефть, образовавшаяся в плотных глинах Грин-Ривер, проникает в трещины, рассекающие небольшие структуры, а также в песчаники, переслаивающиеся с глинами. Ко второму типу Линк относит нефтепроявление в Коста-Рике, где насыщенная нефтью плотная глина разбита и раздроблена в результате образования складок и разрывных нарушений, при-

Рис. 9-3. Нефтепроявление второго типа (по Ханту [291]).
Нафтиды находятся на контакте с материнскими отложениями. Это типично для асфальтовых песков и жильных битумов отложений формации Грин-Ривер, бассейн Юинта, Юта.

ведших к высвобождению автохтонной нефти и последующей ее аккумуляции в трещинах, выходящих на поверхность.

Огромные количества нефти были потеряны в течение геологического времени в результате эрозии природных резервуаров, приуроченных к антиклиналям, как показано на рис. 9-4 (нефтепроявления третьего типа). Такие нефтепроявления указывают на хорошие перспективы обнаружения нефти в соседних антиклиналях, где эти отложения не были эродированы. Нефтегазопроявления, расположенные вдоль разломов, рассматривались в гл. 6 (рис. 6-28). Сообщалось о связи между разломами и газопроявлениями, отмечаемой в ряде районов.

Месторождение Месджеде-Солейман в Иране (рис. 9-5) связано с антиклинальной складкой, не разбитой крупными разломами. В зоне перегиба свода структуры, где небольшая трещиноватость покрышки и перекрывающих отложений способствовала вертикальной миграции нефти из природного резервуара,

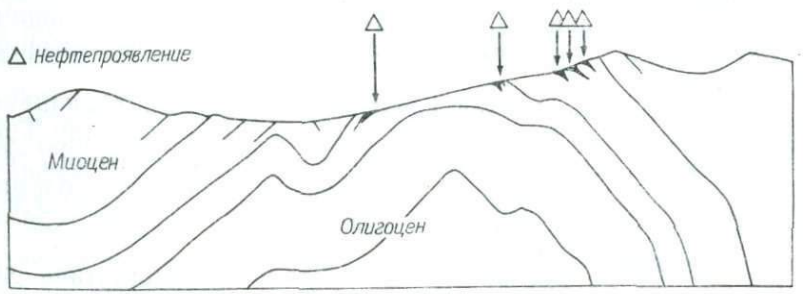


Рис. 9-4. Нефтепроявление третьего типа (по Линку [384]).
Высачивания нефти в своде эродированной антиклинальной складки, Хомбре-Пинтадо, Венесуэла.

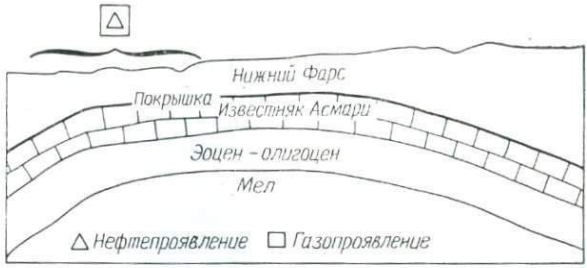


Рис. 9-5. Нефте- и газопроявление третьего типа (по Линку [384]).
Нефть мигрирует вверх из известняка Асмари, месторождение Месджеде-Солейман, Иран.

сложенного известняками Асмари, отмечаются нефтепроявления.

Линк [384] пишет, что некоторые нефтегазопроявления в бассейне Юинта, Юта, приурочены к несогласиям (проявления четвертого типа). Нефтяные пески Атабаска, очевидно, представляют самое крупное в мире нефтепроявление, связанное с выходом несогласия на поверхность.

Многочисленные нефте- и газопроявления, связанные с соляными диапирами, в районе побережья Мексиканского залива относятся к пятому типу. Они были известны индейцам и первым белым поселенцам. Богатое месторождение Спиндлтоп было открыто в 1901 г. в результате бурения у нефтегазопроявления, приуроченного к соляному куполу. Обилие нефтегазопроявлений в районах заливов и стариц на побережье Луизианы частично объясняется легкостью их обнаружения в воде. На многих газопроявлениях, связанных с соляными куполами, в состав выделяющегося газа входит H_2S. Залежи промышленной серы, образованные в результате окисления H_2S, встречены в кепроках нескольких куполов, в том числе и на месторождении Спиндлтоп. Внедрение соли сопровождается деформацией как окружающих, так и перекрывающих отложений, с образованием в них трещин и разломов. Это приводит к значительному локализованному выходу нефти и газа, особенно вокруг неглубоко расположенных куполов.

Нефте- и газопроявления, связанные с грязевыми вулканами, как уже говорилось в гл. 6, также относятся к пятому типу. Грязевые вулканы обычно располагаются в районах сложного геологического строения, где на поверхность выносятся обломки пород, часто значительно более древних и залегающих гораздо глубже окружающих пород.

На рис. 9-6 представлено нефтепроявление пятого типа, являющееся следствием интрузии магматического тела в осадочные отложения, богатые органическим веществом. Такие нефтепроявления могут быть непосредственно не связанными с нефтя-

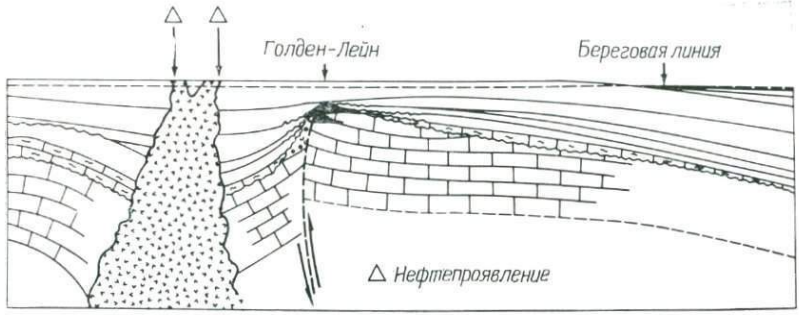


Рис. 9-6. Нефтепроявление пятого типа, образовавшееся, вероятно, в результате прогрева материнских пород прорывающей их дайкой магматических пород, Голден-Лейн, Мексика (по Линку [384]).

ными скоплениями, а являться результатом воздействия высоких температур интрузии на органическое вещество материнских отложений. Эти нефтепроявления указывают на наличие хороших материнских пород; в данном случае нефтегазоносность богатого района Голден-Лейн в Мексике обязана тем же материнским отложениям, которые рассечены дайкой магматических пород.

Наибольшее количество нефтегазопроявлений связано с молодыми отложениями в тектонически активных районах. Небольшие кайнозойские бассейны Калифорнии характеризуются сотнями нефтепроявлений. Большое количество нефтегазопроявлений также отмечено в небольших межгорных бассейнах, таких, как Магдалена в Колумбии, Маракайбо и бассейны Индонезии. Нефтегазопроявления многочисленны на складчатых бортах бассейнов, таких, как Месопотамский, Монагас в восточной Венесуэле, и бассейнов в восточных предгорьях Анд от Колумбии до мыса Горн. Очень много нефтегазопроявлений вдоль окраин бассейнов, где зоны несогласия и нефтеносные отложения выходят на поверхность. Типичным примером, как показано на рис. 9-7, является Оклахома. Несколько нефтепроявлений находится в центральной и западной части штата над продуктивными отложениями, перекрытыми мощными непродуктивными толщами. Нефтепроявления часты в северо-восточной Оклахоме, где нефтеносные отложения выходят на поверхность на склонах поднятия Озарк и в южной Оклахоме, где нефтеносные пески резко поднимаются на поднятиях Арбакл и Уичито. Возраст этих отложений палеозойский, так что было достаточно времени и тепла для преобразования части асфальта в асфальтит, грэмит и пиробитум импсонит.

Другим примером нефтепроявлений, расположенных по окраинам бассейнов или там, где структурные поднятия выводят

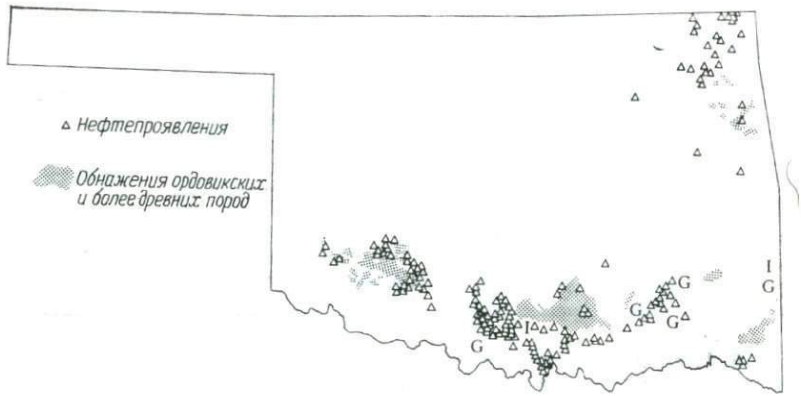


Рис. 9-7. Нефтепроявления и асфальтовые пески в Оклахоме (по Дикки и Ханту [153]).
G — асфальтит (грэмит); I — пиробитум (импсонит); оба представляют поздние стадии изменения асфальта.

на поверхность нефтеносные стратиграфические комплексы, является бассейн Маракайбо, представленный на рис. 9-8. В западной Венесуэле известно более 200 нефтяных и газовых проявлений, многие из которых расположены вдоль склонов гор Кордильера-де-Мерида и Сьерра-де-Периха. Размеры нефтепроявлений здесь от нескольких баррелей нефти до асфальтовых озер, занимающих площадь в несколько квадратных километров. Вдоль северо-западного склона Кордильера-де-Мерида нефть небольших проявлений выходит из трещиноватых пород, перекрывающих в центральных частях бассейна кайнозойские или меловые отложения. Месторождения Мене-Гранде, Эль-Мене, Ла-Пас и группы Боливар были открыты благодаря нефтепроявлениям. Обращает на себя внимание отсутствие нефтепроявлений в центральной, выполненной мощной толщей осадочных отложений части бассейна к юго-западу от группы месторождений Боливар, несмотря на то что в центральной части озера Маракайбо были открыты богатые залежи нефти.

Дробление пород-покрышек и выходы нефти по небольшим трещинам и разломам весьма часты в районах, подверженных землетрясениям, вдоль окраин литосферных плит, где происходит столкновение континентов. Например, на Ближнем Востоке (рис. 9-9) столкновение Аравийской и Евразиатской плит постоянно «встряхивает» Иран и Ирак, в результате чего на границе плит появляются новые нефтегазопроявления. Такие границы являются районами сейсмической активности, приводящей к образованию трещин и разломов, по которым происходит вертикальное истечение нефти и газа из природных резервуаров мелового

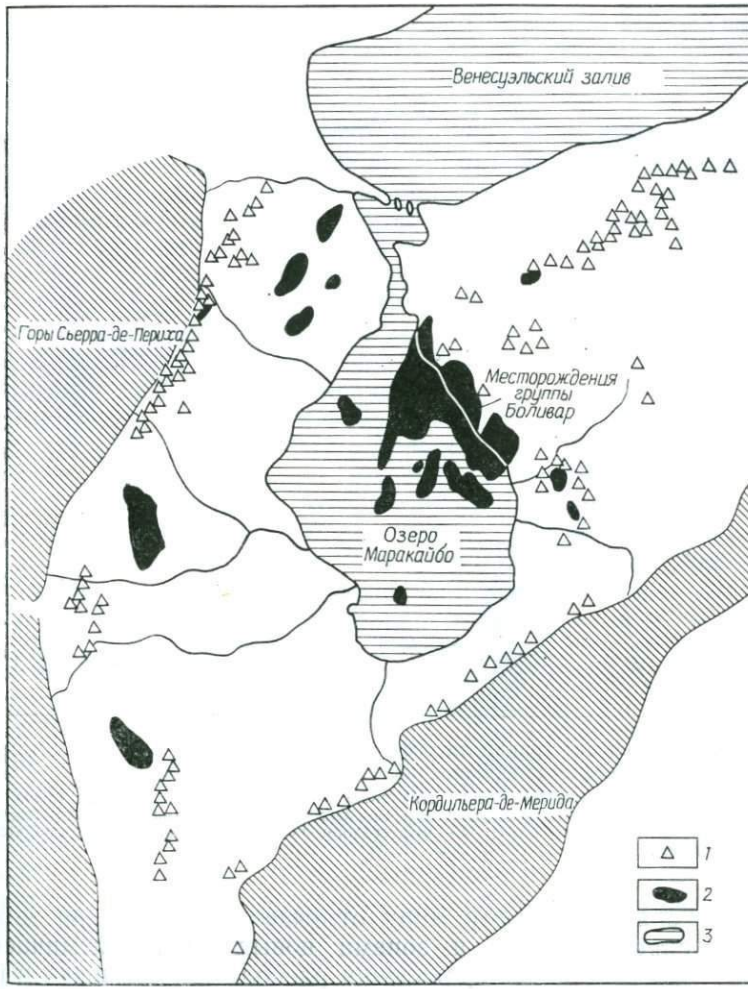


Рис. 9-8. Нефтепроявления в бассейне Маракайбо, Венесуэла (по Линку [384]).
1 — нефтепроявление; *2* — месторождение нефти; *3* — вода.

возраста. Возможно, что большая часть этой нефти накопилась в природных резервуарах под непроницаемыми кепроками 65 млн. лет назад, до столкновения Африканско-Аравийской плиты с Евразиатской. В южной и западной частях Саудовской Аравии, где практически не бывает землетрясений, нефтегазопроявлений мало, несмотря на то что здесь находятся некоторые из крупнейших месторождений Ближнего Востока, например

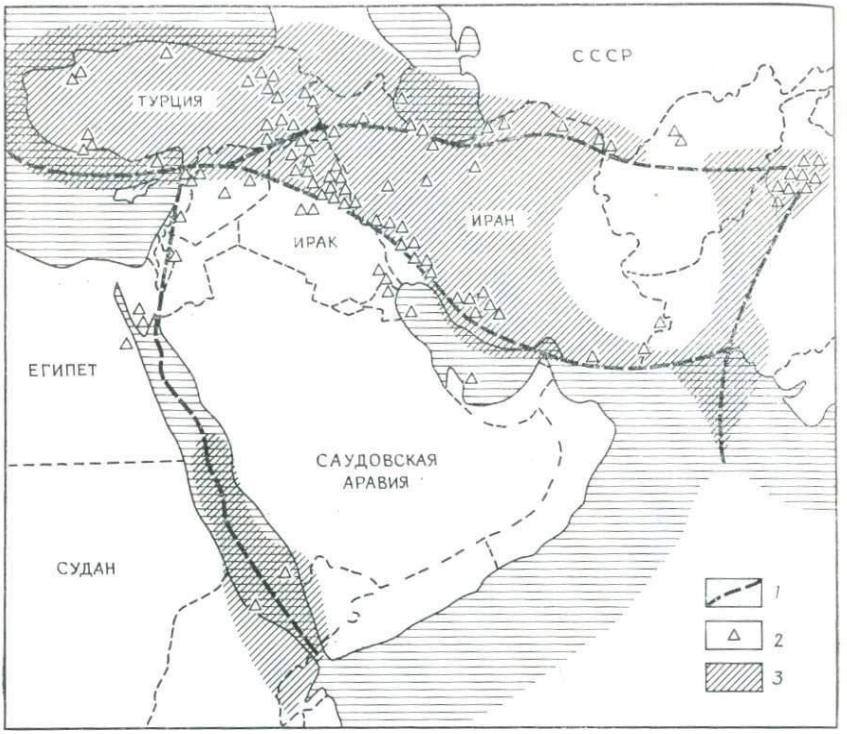


Рис. 9-9. Соотношение границ литосферных плит, районов активных землетрясений и районов нефтегазопроявлений на Ближнем Востоке.

Нефтегазопроявления третьего типа, связанные с вертикальной миграцией через нарушенные породы-покрышки, обычны в нефтеносных районах у границ литосферных плит. *1* — границы литосферных плит; *2* — нефтегазопроявления; *3* — районы, подверженные землетрясениям.

Абкайк-Гавар. По всему миру отмечается корреляция между нефтегазопроявлениями и зонами повышенной сейсмичности, причем основная часть проявлений располагается близко к границам литосферных плит, где сейсмоактивность максимальна. Например, на западном побережье Южной Америки нефтегазопроявления в Эквадоре, Перу и Чили концентрируются вдоль сейсмического пояса, являющегося следствием субдукции плиты Наска под Южную Америку. Тринидад, южная Калифорния, южная Аляска, Филиппины, Индонезия и Бирма — это также районы, где многочисленные нефтегазопроявления связаны с сейсмической активностью по границам плит. Колодцы на нефтяных месторождениях Бирмы, из которых нефть добывалась почти за столетие до того, как Дрейком была пробурена скважина, расположены на нефтепроявлениях близ границы Индо-

Австралийской и Евразиатской плит. В районах, примыкающих к границам литосферных плит, где имеются нефтегазопроявления, следует проводить поисково-разведочные работы на нефть и газ.

Имеются сообщения о нефтепроявлениях в каменноугольных шахтах Англии, Австралии и других районах. Углеводороды нефтяного ряда генерируются в небольших количествах во время созревания угля, так что некоторые нефтепроявления могут быть связаны с угольными пластами. Однако образование промышленных скоплений нефти при этом маловероятно, если рядом с пластами угля не залегают пласты богатых органическим веществом тонкозернистых материнских пород. Угли могут генерировать промышленные скопления метана и лишь незначительные количества высших углеводородов.

Подводные нефте- и газопроявления. Активные нефтепроявления часто обнаруживаются в море на континентальном шельфе и связаны с отложениями, являющимися нефтеносными на суше. В морской части нефтеносного бассейна Вентура в южной Калифорнии расположен богатый нефтепроявлениями район Кол-Ойл-Пойнт, в пределах которого, как считают, за сутки выделяется от 8 до 11 т нефти. Эти нефтепроявления отмечались первыми испанскими исследователями и постоянно загрязняли побережье в районе южной Калифорнии. Вернон и Слейтер [638] установили источник нефтепроявлений в Санта-Барбаре с помощью картирования асфальтовых бугров на морском дне, которые особенно многочисленны около мыса Консепшен. Асфальтовые бугры достигают в поперечнике 31 м и высоты 2,4 м. Они неравномерно распределены, концентрируясь вдоль широтных нарушенных антиклиналей. В связи с потерей газа и легких углеводородов и накоплением материала осадков асфальт становится плотнее морской воды. Часть изливающегося асфальта выходит на поверхность, но в основном из него образуются бугры, покрытые морскими организмами.

Лэндс [370] опубликовал сводку, основанную на отчетах по морским нефтегазопроявлениям, в которую включены такие районы, как полуостров Гаспе в Квебеке, побережье Мексиканского залива в США, залив Пария у Тринидада, Суэцкий залив, Красное море, Арктическое побережье Аляски и Канады и Южно-Китайское море.

Подводные нефтяные и асфальтовые проявления могут быть легко установлены аквалангистами или с помощью подводных камер с дистанционным управлением. Гораздо сложнее установить газовые проявления: всегда возникает вопрос, не является ли этот газ биогенным по происхождению. В конце 1950-х годов в Atlantic Refining Company был разработан газовый детектор (sniffer) для обнаружения газопроявлений в районах, покрытых

водой. В основном эта система аналогична газовому каротажу, только здесь на содержание углеводородов исследуется морская вода, а не буровой раствор; чувствительность прибора в этом случае выше. Во время движения исследовательского судна с разной глубины через приемную линию производится засасывание морской воды. Затем производится отделение углеводородов, а вода выливается обратно в море. Углеводородные газы в токе гелия направляются в газовый хроматограф. Чувствительность системы зависит от точности прибора; большинство систем способно установить содержание индивидуальных углеводородов в морской воде в 0,5 частей на миллиард.

Данлап и Хатчинсон [174] провели статистическое сопоставление известных нефтегазопроявлений и нефтяных скоплений в южной Луизиане с целью подчеркнуть значение морских нефтегазопроявлений. Их данные показали, что в южной Луизиане поисковая скважина, расположенная недалеко от нефтегазопроявления, с большей вероятностью встретит залежь, чем скважина, место заложения которой основано только на геологических и геофизических данных. Они также пришли к заключению, что месторождения, обнаруженные в радиусе 6,5 км от нефтегазопроявления, будут на $^1/_3$ крупнее, чем месторождения, расположенные на большем удалении. Они предположили, что системы разломов и трещин представляют собой пути миграции нефти и газа из основных зон накопления на поверхность, и отметили, что в районе побережья Мексиканского залива имеется большое количество разломов с углами падения 60° и больше, горизонтальная амплитуда которых на глубине 3050 м составляет всего лишь около 1,6 км. В связи с тем, что средний диаметр месторождения в южной Луизиане составляет примерно 2,4 км, здесь вполне возможно открытие залежи при бурении непосредственно на нефтегазопроявлении.

Несмотря на обширную рекламу, сопровождавшую использование газового детектора, имеется немало проблем, связанных с определением положения донного газопроявления на основе анализа углеводородов, содержащихся в морской воде над ним. Например, концентрация углеводородов в прибрежных водах не постоянна. В некоторых районах вода перенасыщена метаном и газ уходит в атмосферу, в других местах она недосыщена и действует в качестве растворителя атмосферного метана. Распределение углеводородов в океанах по вертикали обычно характеризуется максимумом в зоне термоклина. Концентрации метана варьируют в зависимости от плотности морской воды, солености, содержания кислорода и биологической активности. Сезонные изменения положения термоклина приводят к изменениям глубины максимума содержания метана.

Сообщалось, что содержание более тяжелых углеводородов, таких, как бутан, в районах интенсивного судоходства в тысячи раз превосходит их содержание в открытом океане [84]. Аномальные концентрации этих углеводородов также отмечаются в районах впадения рек в океан. Пробы морской воды, отобранные в 5 км от западного побережья Африки в районе устья реки Конго, показали увеличение содержания пропана от 0,01 млн$^{-1}$ до 0,3 млн$^{-1}$ и метана от <1 млн$^{-1}$ до 60 млн$^{-1}$.

Несмотря на эти проблемы, некоторые компании установили детекторные системы для определения подводных газопроявлений на свои геофизические суда. В 1970 г. Джеффри и Зарелла [317] сообщали о применении детектора на судне «Галфрекс». Они утверждали, что с помощью этой системы можно установить нефте- и газопроявления даже в районах с высоким фоновым содержанием углеводородов из посторонних источников. Как правило, они производят оценку нефтегазопроявления после повторного опробования через некоторое время. В 1974 г. Gulf Oil Corporation спустила на воду «Холлис Хедберг», научно-исследовательское судно для геофизических и геохимических поисков. Судно имеет три газовых детектора, которые вначале были установлены у поверхности на глубинах 61 и 183 м. Углеводороды ряда метан—бутан определяются одновременно тремя газовыми хроматографами. В результате измерений содержания углеводородов и обработки данных с помощью компьютера строятся карты углеводородных аномалий, позволяющие определить положение газопроявления на морском дне.

Все нефтяные компании и лаборатории, использующие газовые детекторы, сообщают об определенной корреляции нефтегазопроявлений с разломами. У побережья Западной Африки концентрации метана и более тяжелых углеводородов возрастают до нескольких сотен млн$^{-1}$ в пределах 20—30-метровой зоны над разломом и снижаются до фоновых значений в 100 м от нее. Большинство исследований проводится с использованием геофизического и геохимического оборудования, что позволяет коррелировать углеводородные аномалии, связанные с нефтегазопроявлениями с сейсмическими аномалиями.

Скопления пузырьков газа, поднимающиеся с морского дна, могут быть обнаружены с помощью акустического метода на частоте 3,5 и 12 кГц. Пузырьки отражают импульс и регистрируются в виде темной вертикальной линии на четком фоне морской воды. Сик [544] сопоставил эти цепочки пузырьков с содержащими газ осадочными конусами под морским дном. Эти насыщенные газом конусы, распространяющиеся на глубину нескольких сотен футов, создают на дне моря вулканоподобные бугры, через которые происходит выход газа в воду. С помощью

совместного использования нескольких сейсмических систем, таких, как боковой сканирующий сонар, эхолот, резонансный преобразователь, а также искровой или пневматический излучатель упругих колебаний, могут быть получены достаточно точные данные о газопроявлениях.

Важный вопрос, на который не может дать ответа вся эта подводная техника, заключается в том, является ли этот газ биогенным или термокаталитическим. Биогенный газ имеет незначительную ценность, если нет причин считать, что в данном районе имеются промышленные залежи такого газа. Показателями нефтяного происхождения газа обычно считаются высокие концентрации пропана и бутана. Однако, чтобы определить, какие концентрации следует считать высокими, необходим опыт, так как в современных отложениях также образуется некоторое количество пропана и бутана. Более точные результаты можно получить с помощью данных о составе газа и данных изотопного анализа углерода, если есть возможность отобрать достаточный объем газа для проведения подобных исследований. Брукс и др. [85] отобрали газ из двух газопроявлений на дне Мексиканского залива с глубины 40 и 50 м и установили, что значение $\delta^{13}C$ в обоих случаях составляет примерно —60 ‰. Считается, что это значение попадает в диапазон, соответствующий биогенному газу. Позднее Сэкетт [512] сообщал, что газы, отобранные из 16 газовых проявлений на возвышенных участках дна Мексиканского залива с глубины 90—180 м, характеризовались величиной $\delta^{13}C$ от —40 до —65 ‰. Газ из четырех эксплуатационных скважин в заливе имеет значения $\delta^{13}C$ от —42 до —50 ‰. Сэкетт пришел к выводу, что в одних из рассмотренных выше газопроявлений газ биогенный, в других — нефтяной. Позднее Бернард, Брукс и Сэкетт [52] сообщали, что из этих 16 газопроявлений лишь одно наверняка связано с местонахождением газа. На основании этого можно сделать вывод, что газовые детекторы, по всей вероятности, «видят» в Мексиканском заливе огромное количество биогенного газа.

Другой прямой метод определения вероятного источника подводного газопроявления заключается в анализе проб донных осадков на содержание газов. Карлайл и др. [95] анализировали образцы донных осадков в районе, в котором геофизические исследования показали наличие пузырьков газа в воде и позволили установить глубинный разлом. Результаты этих анализов представлены на рис. 9-10. Над одним из газопроявлений в районе разлома концентрации углеводородов C_2—C_4 превышают концентрации метана, а содержание углеводородов C_5—C_7 в десять раз превышает фоновое содержание. Значительная концентрация этих более тяжелых углеводородов указывает на то, что газо-

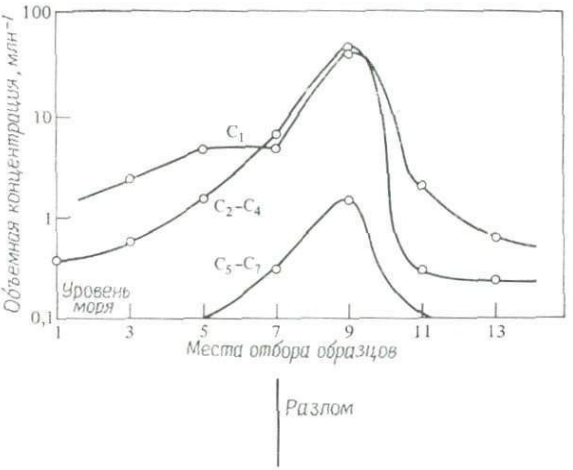


Рис. 9-10. Углеводородные газы в образцах донных осадков из Мексиканского залива у берегов Техаса и Луизианы, взятых вблизи от газопроявления и разлома (по Карлайлу и др. [95]).

проявление связано с залежью. Высокая концентрация газов в донных осадках объясняется миграцией газа вверх по разлому с последующим распределением в осадках.

Бернард и др. [53] разработали геохимическую модель, позволяющую различать биогенные газы и газы нефтяных и газовых залежей. Их модель учитывает возможное изменение состава нефтяных газов во время миграции через осадки и в результате смешения с биогенным газом. Они считают, что для газа нефтяного происхождения характерно отношение $C_1/(C_2+C_3)$, равное 10, и значение $\delta^{13}C$ в диапазоне от —35 до —50 ‰. В результате миграции отношение $C_1/(C_2+C_3)$ может возрасти до 10^3. У биогенных газов значения $\delta^{13}C$ изменяются в диапазоне от —55 до —85 ‰, а отношение $C_1/(C_2+C_3)$ — от 10^3 до 10^5. Газы с отношением $C_1/(C_2+C_3)$ ниже 10^3 и с величиной $\delta^{13}C$ менее —50 ‰ рассматривались как смесь газов биогенного и нефтяного происхождения.

Обнаружение газа в столбе морской воды с последующим анализом осадка, отобранного на аномальных участках, может быть весьма эффективным при картировании подводных газопроявлений. Для достижения наилучших результатов такие исследования следует проводить с учетом геологических и геофизических данных (о глубинных структурах, разломах и т. д.) по исследуемому району. Если имеется возможность получить достаточное количество газа, следует изучить изотопный состав углерода, что очень важно для определения его источника.

Все методы, описанные выше, направлены на обнаружение и установление происхождения источников видимых нефтегазопроявлений. Так называемые невидимые проявления, или микропроявления, интерпретировать и использовать в качестве поискового метода значительно труднее.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОИСКИ

Геохимическими поисками называют прямой метод обнаружения нафтидов, основанный на предположении, что часть углеводородов мигрирует из нефтяных и газовых скоплений на поверхность непосредственно над природным резервуаром. Методика поисков заключается в отборе образцов почвы с определенной глубины по сетке и анализе углеводородов или других веществ, на которые может влиять присутствие углеводородов. Этот метод предназначен для установления невидимых нефтегазопроявлений, являющихся, например, результатом диффузии углеводородов к поверхности. Исследования включают: 1) анализ свободных углеводородных газов в порах почв; 2) анализ углеводородных газов, адсорбированных на частицах почв; 3) флуоресценцию образцов почв, связанную с наличием в них высокомолекулярных углеводородов; 4) анализ почвенных бактерий, живущих за счет определенных типов углеводородов; 5) анализ следов металлов и радиоактивных элементов в почве, адсорбция которых происходит при наличии углеводородов.

Если вертикальная миграция происходит в результате диффузии, максимум содержания углеводородов должен наблюдаться над месторождением, причем, как и в случае гравитационных аномалий, более широкие аномалии связаны с более глубокими залежами. Некоторые аномалии характеризуются максимумом, но большинство представляют собой кольцевой ореол вокруг месторождения. Относительно условий формирования ореолов были высказаны различные гипотезы. На рис. 9-11 представлена одна из них. Если газы мигрируют вертикально вверх, этан и более тяжелые углеводороды должны происходить в основном из нефти, а метан — из газовой шапки. Вследствие этого ореол этана и более тяжелых углеводородов будет повторять конфигурацию нефтяной залежи. Бактерии, окисляющие только гептан, также создадут ореол. Аналогичным образом ореол может быть образован никелем и радиоактивными элементами. Другая гипотеза заключается в том, что бактерии используют углеводороды в зоне более высокой их концентрации на центральном участке; деятельность бактерий по краям слабее. Ни одно из этих объяснений не внушает большого доверия. Более вероятно, что ореолы

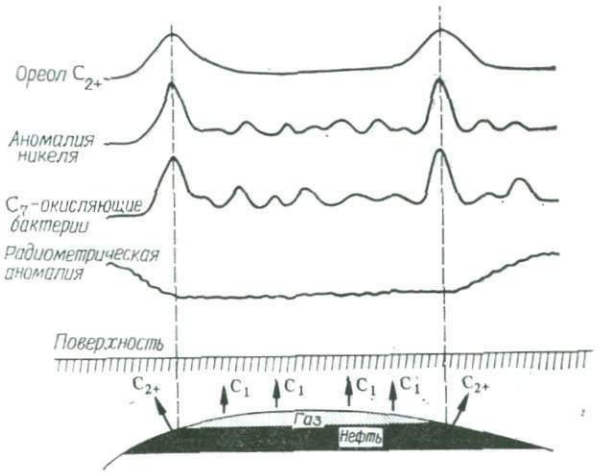


Рис. 9-11. Геохимические аномалии над нефтяным месторождением, образующиеся предположительно вследствие вертикальной миграции углеводородов

отражают рельеф и особенности геологического строения поверхности [1].

В конце 1930-х годов некоторые компании начали использовать геохимические поиски для непосредственного обнаружения нефти. Исследование почвы способствовало выявлению большого числа аномалий, часть которых была разбурена, что позволило сторонникам этого метода ссылаться на конкретные открытия, сделанные с помощью геохимических поисков. Методика поисков была разработана полностью на эмпирической основе, и неудачи объяснялись применением неподходящих методов или неправильной оценкой геологических факторов. Со временем она была усовершенствована рядом ведущих нефтяных компаний. Некоторые геохимики провели теоретический анализ используемых принципов.

В 1958 г. Бакли и др. [86] опубликовали анализы газов пластовых вод из 300 скважин, расположенных на побережье Мексиканского залива в США. Газы отбирались с помощью устройства для отбора керна с сохранением давления. Целью этого исследования являлось установление возможности насыщения

[1] Хедберг (личное сообщение) считает, что ореол часто может быть следствием уменьшения проницаемости непосредственно над сводовой залежью из-за цементации пород. Цементация обусловлена тем, что движущиеся вверх воды способствуют не только переносу углеводородов в ловушку, но и минерализации перекрывающих отложений, через которые при образовании нефтяного скопления вода (но не нефть) должна была уходить, как в случае наличия «кепрока».

углеводородами песчаников, перекрывающих скопления нефти и газа, в результате вертикальной диффузии.

Было выявлено, что там, где имела место диффузия, отложения, расположенные близко к нефтяным или газовым скоплениям, обогащены углеводородами, тогда как перекрывающие их слои иногда недосыщены газом. В толще водоносных песков, залегающих над сводом Хокинс в восточном Техасе, верхние водоносные песчаники Накатош содержали больше растворенных углеводородов, чем песчаник, залегающий ниже, непосредственно над продуктивной зоной. Это указывает на то, что на своде Хокинс вертикальная миграция углеводородов вследствие диффузии не происходила, так как в ином случае нижние горизонты песчаников Накатош должны были бы обладать более высокими концентрациями углеводородов, чем верхние.

Юранек [325] указывал, что время, необходимое для достижения установившейся диффузии, пропорционально квадрату глубины, так что углеводородные газы в приповерхностных отложениях играют более важную роль в образовании аномалий, чем газы в более глубокозалегающих отложениях, даже если первые содержатся в значительно меньших концентрациях. Он пришел к выводу, что геохимические методы способствуют выявлению структур, но не являются прямым способом обнаружения нефти. Каваи [335] рассчитал диффузию метана из газового резервуара в южной части бассейна Канто, Япония. Он пришел к выводу, что миграция в результате диффузии настолько мала, что японские месторождения за последние несколько миллионов лет потеряли очень мало газа. Миграция в потоке грунтовых вод или вследствие всплывания пузырьков газа значительно превышает диффузионную миграцию. Сараф [515] подсчитал, что для диффузии 1 % метана из залежи, находящейся на глубине 3000 м, вверх до глубины 150 м необходимо 285 млн. лет. Для миграции 1 % метана из залежи, находящейся на глубине 300 м, до глубины 15 м потребуется 11 млн. лет. Эти расчеты предполагают, что во время миграции происходит адсорбция части метана. Метод поверхностных геохимических поисков основывается на адсорбции углеводородов у поверхности, поэтому следует ожидать, что адсорбция газов происходит и на глубине.

Смит и др. [557] рассчитали потери углеводородов в результате установившейся диффузии из залежи с запасами в $2{,}8 \cdot 10^8$ м^3 газа на глубине 1740 м. Другие факторы для этих расчетов брались по известным природным резервуарам США. Данные Смита и др., представленные в табл. 9-2, показывают, что метану для достижения поверхности необходимо 140 млн. лет, а этану — 170 млн. лет. Для большинства районов с восстановительными условиями скорость потери метана и тяжелых углеводородов на поверхности должна быть меньше скорости новооб-

разования углеводородов при диагенезе приповерхностных отложений (см. гл. 5). В этих расчетах принимается, что потери в результате диффузии восполняются и таким образом залежь сохраняет постоянный размер и состав. Новообразования углеводородов может не происходить, следовательно, количество мигрирующего на поверхность газа должно быть еще меньше. Смит и др. также подсчитали, что трехметровый водоносный пласт, находящийся на глубине 870 м (т. е. между поверхностью и залежью) и характеризующийся скоростью горизонтального перемещения воды 1 м/год, может переместить вертикально диффундирующие газы на 190 км. Если предположить далее, что 150-метровая покрышка над данной залежью обладает пористостью всего лишь 4,5 %, а в остальной части разреза пористость составляет 15,7 %, то скорость миграции газа к поверхности уменьшится на 50 %.

Модель Смита и его коллег показала, что в вертикальных насыщенных водой трещинах и разломах коэффициенты диффузии различных газов будут увеличиваться примерно в 39 раз. Этим можно объяснить наличие углеводородных аномалий над разломами, хотя не исключено, что углеводороды попадают в разломы из приповерхностных материнских пластов.

Очевидно, что вертикальная диффузия углеводородов из залежей, находящихся на глубинах около 1700 м, не может образовывать поверхностные геохимические аномалии. Более вероятной причиной этих аномалий является диффузия газов, образующихся при разложении органического вещества, захороненного в отложениях на глубине первых десятков метров, а также углеводороды, мигрирующие под действием других факторов.

Таблица 9-2

Потери газа из природного резервуара вследствие вертикальной диффузии

Углеводороды	Относительный молярный состав	Время достижения поверхности, 10^6 лет	Скорость потерь на поверхности, $см^3 (м^2 \cdot г)$
Метан	100	140	2
Этан	7,5	170	0,16
Пропан	4,3	230	0,06
Бутан	2,1	270	0,02

Примечание. Рассчитано Смитом и др. [557] для установившейся диффузии из залежи с запасами $2{,}8 \cdot 10^8$ $м^3$, находящейся на глубине 1740 м при температуре 70 °С и давлении 172 атм. Средняя пористость перекрывающих отложений принята равной 15,7 %.

В. А. Соколов, которого считают основоположником геохимических поисков, полагал, что причинами наиболее интенсивной миграции газов являются фильтрация и всплывание, а также другие механизмы перемещения газов по разломам, трещинам и иным проницаемым каналам. Диффузия дополняет эти процессы. Однако эти другие механизмы могут обусловить поверхностное распределение газов, не соответствующее контурам залежи. Это значит, что поверхностные поиски можно успешно использовать в качестве регионального метода там, где происходит вертикальная миграция, например в прибрежных районах Мексиканского залива в США, где плиоценовые и плейстоценовые отложения содержат углеводороды, мигрировавшие с больших глубин. Эта методика не позволяет оконтуривать месторождения. Даже при региональных поисках необходим значительный опыт, чтобы разобраться в различиях непостоянного фонового содержания углеводородов близ поверхности. Хитчон [271] подчеркивал, что понимание состава и характера перемещений приповерхностных флюидов является важным моментом, который редко учитывается при геохимических поисках на поверхности.

Периодически публикуются статьи о бесперспективности поверхностных геохимических поисков. Они были отвергнуты из-за недостаточно хороших результатов, из-за отсутствия координации с геологическими и геофизическими исследованиями и неудачного использования современного сложного аналитического оборудования. Огромные средства были истрачены большинством основных нефтяных компаний, привлекавших лучшие научные кадры к проблеме совершенствования геохимических поисков, но безуспешно. Многие правительственные геологические службы и нефтяные компании пытались обнаружить нефтяные местонахождения с поверхности; результаты были разочаровывающими. В связи с отсутствием научной основы концепции прямой вертикальной миграции неудивительно, что с помощью поверхностных поисков нельзя выявить контуры залежей.

Здесь будут рассмотрены некоторые из многочисленных исследований. Компания Humble Oil активно использовала метод Блау, назначенного позже руководителем геофизических исследований. Было обнаружено, что некоторые химические реагенты, например перекись натрия, будучи добавленными в образцы почвы, дают цветовые реакции, на основе которых можно оконтурить нефтяные залежи. В дальнейшем было установлено, что цветовые реакции объяснялись различным содержанием гуминовых и фульвовых кислот в поверхностных отложениях. Наиболее значительным вкладом компании Humble Oil явилась разработка устройства для отбора керна с сохранением давления, с помощью которого было доказано, что многие пластовые воды, находящиеся выше нефтяных и газовых скоплений, в значитель-

ной степени недосыщены газовыми углеводородами [86]. Исследовательские лаборатории компаний Humble и Carter занимались поверхностными геохимическими методами около десяти лет и пришли к выводу об отсутствии корреляции между углеводородными аномалиями на поверхности и скоплениями нефти и газа на глубине.

Сотрудники компании Imperial Oil отобрали и проанализировали более 9000 образцов почв и убедились, что углеводороды не создают на поверхности ореола вокруг нефтяных месторождений. Фактически не было установлено общей диффузии углеводородов из природных резервуаров к поверхности. Они отметили, что максимумы флуоресценции тесно связаны с линеаментами, выявленными по аэрофотоснимкам. Более тысячи образцов почв из Миддл-Магдалена-Валли, Колумбия, были исследованы компанией International Petroleum. Была установлена определенная зависимость флуоресценции почв от наличия разломов в породах под верхнемеловым несогласием. Образцы, взятые с поверхности в пределах 300-метровых интервалов вдоль направлений разломов, прослеженных с помощью сейсмических методов на поверхности несогласия, характеризовались значительно более высокой флуоресценцией, чем образцы, отобранные на остальной площади. Creole Petroleum Corporation провела крупномасштабные исследования с целью установить, нельзя ли аномалии тона на аэрофотоснимках косвенно связать с залежами углеводородов. В результате было установлено, что аномалии связаны с особенностями состава или структуры почв или растительного покрова, отличающими эти участки от окружающей местности.

Компания Pan American (Amoco) пробурила тысячу скважин глубиной 2,75 м в бассейне Паудер-Ривер, Вайоминг, с целью проведения поверхностных геохимических исследований. Предварительные эксперименты показали, что с их помощью можно картировать некоторые из разрабатываемых месторождений. Однако выполнение этой программы не дало существенных результатов: при бурении поисковых скважин не было отмечено значительного увеличения коэффициента удачи.

Д. Б. Сикка [545] провел радиометрические исследования на нефтяном месторождении Редуотер в Альберте и в других районах Канады. Он пришел к выводу, что радиометрия может быть с успехом использована для прослеживания системы разломов и трещин. Например, при пересечении реки Святого Лаврентия около Ассампшена, Квебек, были обнаружены радиометрические максимумы, связанные с разломами. Позднее компания Imperial Oil проводила радиометрические поиски в Западной Канаде на площади 10 360 км^2, охватывающей 28 месторождений, находящихся на различных стадиях разработки. Была установлена

великолепная корреляция радиометрических аномалий с типами почв. Песчаные почвы и болота характеризуются радиометрическими минимумами, тогда как суглинки определяются по относительно высоким значениям. Результаты радиометрических исследований не были постоянными в течение года; они зависели от содержания влаги в почве. Карты радиометрических исследований не отразили связи аномалий с нефтяными месторождениями. Районы с низкой и высокой радиоактивностью обладали примерно одинаковым количеством залежей. Статистическая обработка полученных данных показала, что радиометрические аномалии примерно соответствуют тому, что можно ожидать в результате оконтуривания случайных чисел.

На протяжении ряда лет компания Mobil Oil развивала геохимические методы поисков, объединяя изучение образцов почв с микробиологическими анализами. Исследователи пришли к выводу, что микропроявления занимают относительно небольшую площадь и весьма редки, что не позволяет оконтуривать по ним нефтяные залежи [583]. Компания провела детальные исследования в известных нефтегазоносных районах нескольких бассейнов, в результате которых было установлено, что лишь небольшая часть образцов почвенного газа содержит этан и более высокомолекулярные углеводороды в количествах, превышающих фоновые. В бассейне Денвер на шести площадях были проведены анализы почв по сетке, около скважин-открывательниц, до завершения бурения остальных скважин. Никакой связи между концентрациями этана и положением залежи установлено не было.

На Третьей международной геохимической конференции, проходившей в 1962 г. в Будапеште, польские, чехословацкие и венгерские геохимики-нефтяники сообщали, что применявшиеся ими различные методы геохимических поисков не привели к открытию нефтяных месторождений. В Прикарпатском регионе Польши была установлена связь между углеводородными аномалиями и зонами разломов. Участники конференции пришли к выводу, что в районах со сложным тектоническим строением, где имеются разломы и надвиги, поверхностные геохимические поиски не дают надежных результатов, так как зоны разломов являются предпочтительными путями миграции. Другое осложнение, на которое указывал Могилевский [427], заключается в том, что наземные геохимические аномалии часто коррелируются с биологической активностью, которая зависит от содержания питательных веществ в почве.

Отдельные районы, где углеводороды на поверхности в какой-то мере связаны с глубинными скоплениями, характеризуются благоприятным сочетанием сухого климата и высокопроницаемых отложений, перекрывающих залежь. Примером может

служить бассейн Форт-Полиньяк в Сахаре, где полное отсутствие растительности, низкий уровень грунтовых вод и хорошо проницаемые отложения способствовали миграции части углеводородов в приповерхностную структуру, последующее разбуривание которой позволило установить природный газовый резервуар на глубине 2250 м [474]. Даже в этом случае данные поверхностной съемки не помогли выявить очертания залежи.

В СССР под руководством В. А. Соколова геохимические поиски проводились в большем масштабе, чем в какой-либо другой стране. В 1962 г. около 10 % полевых геохимических партий были заняты наземными геохимическими поисками. Связь аномалий со скоплениями углеводородов на глубине в большинстве случаев отмечалась в аридных районах Апшерона и Туркмении. Помимо почвы на содержание рассеянных углеводородов исследовались воды из источников и неглубоких скважин. Несмотря на многие годы научных поисков, советские исследователи еще не пришли к единому мнению о значении опробования почвы. Сам Соколов признавал, что на поверхности отмечалось больше углеводородов, чем можно было объяснить одной лишь простой диффузией. Он считал, что эти избыточные углеводороды поступают из глубокозалегающих отложений не только за счет диффузии, но и в результате действия ряда других механизмов миграции, например 1) фильтрации газа и нефти под действием разности давлений во взаимосвязанных порах и трещинах пород, 2) всплывания газа и нефти в воде, содержащейся в пористых и трещиноватых породах, 3) переноса свободного и растворенного газа и нефти подземными водами и 4) выжимания газа и нефти вместе с водой из пластов [573]. Очень трудно оценить интенсивность вертикальной миграции под действием любого из этих механизмов. В этих процессах углеводороды будут поступать к поверхности различными миграционными путями, не связанными с конфигурацией нефтяных и газовых залежей. В СССР была проведена работа по изучению содержания газа и микроорганизмов в почвах и воде над искусственным газохранилищем до и после заполнения резервуара. За несколько месяцев содержание газа в насыщенном водой песке, залегающем в 300 м выше резервуара, увеличилось в 10 раз; концентрация бактерий, окисляющих углеводороды, также значительно увеличилась. Все это произошло слишком быстро, если принимать во внимание только диффузию. Полагаю, что причиной такого явления было наличие над резервуаром либо разлома, либо зоны трещиноватости.

Представляется бесспорным, что в результате диффузии и других процессов миграции происходит увеличение концентрации углеводородов в породах, залегающих в непосредственной близости от скоплений нефти и газа. Изучение концентраций

углеводородов и отношений различных индивидуальных углеводородов в первых нескольких десятках метров осадочных пород над скоплениями часто выявляет аномальные значения этих величин, причиной которых являются процессы миграции. Однако во многих случаях мигрирующие углеводороды не достигают поверхности в концентрациях, достаточно высоких, чтобы противостоять влиянию углеводородов, генерируемых из органического вещества неглубокозалегающих приповерхностных отложений. Кроме того, наиболее быстрая миграция к поверхности происходит по различным каналам, не отображая формы скоплений на глубине. Другими словами, наземные геохимические поиски могут быть использованы в качестве метода региональных исследований для выделения района, в котором имеются нефтяные или газовые скопления, при наличии информации о геологии, влиянии приповерхностных диагенетических углеводородов, локальной и региональной системах перемещения флюидов в отложениях. Однако, за исключением очень редких случаев, с помощью геохимических поисков нельзя оконтурить залежь и определить точки заложения скважин.

Применение поверхностных геохимических поисков, вероятно, будет наиболее полезным при выявлении источников нефтегазопроявлений, связанных с разломами, трещинами, несогласиями, соляными и глиняными диапирами и магматическими интрузиями. Все это рассматривалось в предыдущем разделе о видимых нефтегазопроявлениях, но в этих случаях могут иметь место и невидимые проявления. Пониженные участки рельефа, которые могут служить в качестве основных зон разгрузки флюидов, могут нести следы углеводородов из скоплений, залегающих на глубине. Пласты мела и континентальные отложения, например красноцветные, иногда обладают проницаемостью, достаточной для вертикального движения поровых флюидов, несущих углеводороды. Некоторые геологи считают, что микротрещины, способствующие увеличению вертикальной проницаемости, имеются во многих относительно непроницаемых породах. Несмотря на существующие расхождения во мнениях относительно протяженности и роли микротрещин, ясно, что углеводороды мигрируют вверх с глубинными поровыми водами в самых различных концентрациях, от видимых до невидимых, в различных геологических ситуациях.

Если геохимические поиски рассматривать не в качестве прямого метода обнаружения залежей нефти и газа, с помощью которого можно оконтурить месторождение, а в качестве вспомогательного метода, применяемого совместно с обычными геологическими и геофизическими методами поисков, то они вполне заслуживают внимания. Такое применение геохимических поисков потребует, однако, знания режима активных потоков грунтовых

вод и связей между нефтегазопроявлениями и гидродинамическими системами, рассмотренных Хитчоном [271]. В этом случае рассматриваемый метод будет способствовать выделению перспективных структур и районов, содержащих углеводороды. Он может быть полезным вспомогательным методом, но не универсальным средством для обнаружения нефти и газа.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Видимые нефте- и газопроявления весьма важны при поисках, так как они указывают на наличие нефтематеринских пород или нефти и газа в залежи. Большинство крупных нефтеносных районов мира было открыто благодаря видимым нефте- и газопроявлениям.

2. Если нефть выходит на поверхность, она претерпевает испарение наиболее летучих углеводородов, вынос части компонентов в водных растворах, микробную деградацию, полимеризацию, самоокисление и желатинизацию. Эти реакции приводят к загустению или отвердению нефти. Жидкая нефть постепенно превращается в асфальт, асфальтит и в конечном результате в пиробитум.

3. При полевых работах среди нефтегазопроявлений могут быть выделены: 1) активные или живые; 2) неактивные или мертвые; 3) ложные. Нефтегазопроявления в районах бурения поисковых скважин должны быть детально проанализированы; необходимо установить их связь с литологией, стратиграфией и тектоническим строением района.

4. Нефтегазопроявления наиболее многочисленны по окраинам бассейнов и в отложениях, подвергшихся складкообразованию, дизъюнктивным дислокациям и эрозии. По происхождению и в связи с геологической обстановкой выделяют пять типов нефтегазопроявлений: 1) из моноклинально залегающих пластов; 2) непосредственно из материнских пластов; 3) из природных резервуаров, вскрытых в результате эрозии, образования разломов или складок; 4) в зонах несогласий; 5) связанные с грязевыми вулканами, интрузиями магматических пород и соляными диапирами.

5. Повсеместно отмечается корреляция между нефтегазопроявлениями и сейсмической активностью, причем большое количество нефтегазопроявлений приурочено к границам литосферных плит, где эта активность наибольшая.

6. Подводные нефтегазопроявления могут быть установлены аквалангистами, подводными камерами или с помощью газовых детекторов (sniffers). При применении газовых детекторов отбирается придонная вода, и в ней определяется содержание и состав углеводородов. Такая методика требует значительного

опыта, так как в морской воде имеется много углеводородов из посторонних источников, не связанных с залежами. Многие подводные газопроявления имеют биогенное происхождение.

7. Вертикальная диффузия углеводородов из скоплений нефти и газа на глубине не является механизмом образования углеводородных аномалий на поверхности. Эти аномалии, очевидно, связаны с диффузией газов из разлагающегося органического вещества, находящегося на глубине нескольких первых десятков метров, и с углеводородами, мигрирующими на поверхность под действием иных механизмов, наиболее вероятным из которых является всплывание.

8. Поверхностные геохимические поиски не могут помочь оконтурить скопления нефти и газа на глубине, за исключением редких случаев. Они могут успешно использоваться в качестве вспомогательного метода, если имеются данные о геологическом строении глубоких горизонтов, приповерхностных углеводородах и системах флюидных потоков в отложениях. Они наиболее применимы там, где имеются интрузии, системы разломов или трещин или проницаемые пласты, представляющие собой пути вертикальной миграции. В таких районах геохимические поиски будут способствовать выявлению структур и районов, содержащих углеводороды.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Hitchon B. Application of geochemistry to the search for crude oil and natural gas. In: *Levinson A. A.* (ed.), Introduction to exploration geochemistry. Calgary, Canada, pp. 509—545, 1974.

Hobson G. D., Tiratsoo E. D. Surface exploration for petroleum. In: Introduction to petroleum geology. Beaconsfield, England: Scientific Press, pp. 123—149, 1975.

Карцев А. А., Табасаранский З. А., Суббота М. И., Могилевский Г. А. Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений.— М.: Гостоптехиздат, 431 стр., 1954.

Глава

10

ГЛУБИННЫЕ ПОИСКИ

Слишком часто безрезультатная скважина цементируется, ликвидируется и забывается, причем почти не делается попыток выяснить, почему же скважина оказалась сухой. Если учесть, что стоимость поисковых скважин в настоящее время достигает миллионов долларов, то настоятельно рекомендуется еще до начала бурения выделять определенные суммы на тщательную оценку геологических и геохимических параметров изучаемого осадочного комплекса. В последние десятилетия в практику основных компаний вошло бурение опорных скважин в новых районах, в первую очередь для получения информации о глубинном строении. Программа прибрежно-морского стратиграфического опорного бурения (COST—Coastal Offshore Stratigraphic Test) является примером стратиграфических исследований с проведением детального геологического и геохимического изучения образцов. Аналогичные скважины бурятся в СССР.

В этой главе рассматриваются виды геохимических анализов образцов из глубоких горизонтов и их значение в поисках нефти и газа. В этих методиках используется различный подход к решению вопроса, генерировались ли нефть или газ в количествах, достаточных для образования промышленных залежей. Некоторые из них столь сходны, что нет необходимости использовать их все при бурении поисковой скважины. В то же время опасно доверяться только одной методике, так как любые геохимические исследования, так же как и геологические, могут столкнуться с аномальными ситуациями. Глубинные геохимические данные нельзя интерпретировать в отрыве от геологической информации. Геохимия — это не «черный ящик», поэтому для достижения положительных результатов геологи и геохимики должны вместе интерпретировать полученные данные. Глубинные методы дают наилучшие результаты там, где геологи решают проблемы и возникшие вопросы совместно с геохимиками, которые могут предложить наилучшие способы их решения.

ГАЗ И БЕНЗИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В одних районах отложения на глубине насыщены углеводородами, признаки нефти или газа отмечаются в ряде проницаемых пластов, в циркулирующем буровом растворе растут фоновые концентрации газа. В других же районах газовый каротаж не показывает даже признаков газа, и опробования испытателем пластов не выявляют ни малейших свидетельств наличия углеводородов. Вслед за выделением районов «живых» и «мертвых» в отношении углеводородов рекомендуется картировать содержания углеводородов по данным газового каротажа.

Газовый каротаж. Большая часть углеводородных газов на глубине находится в свободном состоянии; они растворены в пластовых водах или адсорбированы на частицах породы. Каротаж углеводородных газов в промышленных масштабах впервые был применен в нефтяной промышленности в 1939 г. для определения продуктивных горизонтов при роторном бурении. В результате разрушения породы содержащийся в ней газ попадает в буровой раствор. Как только буровой раствор поднимается на поверхность, часть его направляется в дегазатор, представляющий собой простой цилиндр с перегородками, по которым растекается раствор, или емкость, в которой происходит перемешивание бурового раствора и высвобождение газа. Газовоздушная смесь затем направляется в газовый хроматограф, где анализируются индивидуальные углеводороды, от метана до пентана. В некоторых системах, использующих детектор теплопроводности, производятся только два замера — содержания метана и фракции тяжелых углеводородов, представленной этаном и остальными газовыми углеводородами.

Этот метод был разработан специально для исследования при бурении содержания углеводородов в коллекторах. Хотя в некоторых районах еще практикуется проведение газового каротажа только при разбуривании перспективных горизонтов, большинство компаний проводят непрерывный каротаж.

В Советском Союзе производится непрерывный газовый каротаж и периодический отбор керна как из коллекторов, так и из неколлекторов. После извлечения образцы керна герметично запечатываются, и затем в лаборатории газ десорбируется путем нагревания до 70°С. Получаемые газокаротажные диаграммы представляют собой комбинацию данных анализа бурового раствора и керна. Это позволяет советским геохимикам изучать по всему осадочному разрезу не только коллекторы, но и тонкозернистые материнские породы. В конце пятидесятых годов В. А. Соколов и Б. П. Ясенев отметили, что в осадочных породах, непосредственно перекрывающих залежи нефти или газа,

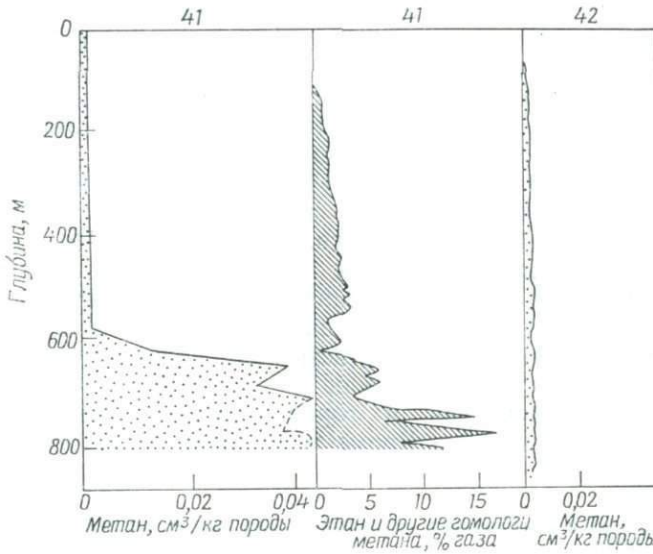


Рис. 10-1. Газокаротажные диаграммы двух скважин района Кум-Даг, СССР (заимствовано у Ясенева [671]).

В скв. 41 содержание метана и тяжелых углеводородов увеличивается над продуктивным горизонтом, находящимся на глубине 780 м. В сухой скв. 42 встречены лишь следы метана. Следует отметить, что интервал повышенного содержания газов не распространяется до поверхности.

часто содержится больше газа, чем в породах из районов сухих скважин. Например, на рис. 10-1 представлены газокаротажные диаграммы двух скважин, пробуренных в районе Кум-Дага, СССР. Скв. 41 встретила залежь нефти на глубине ~780 м. Скв. 42, расположенная в 1200 м от скв. 41, оказалась сухой. По всему разрезу скв. 41 установлено повышенное содержание газа, особенно начиная с глубины ~580 м. На этом уровне весьма существенно увеличилось содержание метана и его гомологов, хотя нефтяная залежь находилась на 200 м глубже [671].

Другой пример представлен на рис. 10-2, где из пяти рассмотренных скважин (район Саратовского Поволжья) три (№ 1, 2 и 5) сухие, а две (№ 3 и 4) встретили продуктивные отложения [670]. Скв. № 1 и 2, пробуренные на Ивановской структуре, прошли меловые и юрские отложения и остановлены в верхнем палеозое. Газ почти нигде не отмечался, продуктивных горизонтов не обнаружено. Скв. 5 была пробурена за пределами Песчано-Уметского нефтяного месторождения. В ней было отмечено несколько больше газа, чем в скважинах на Ивановской структуре, но значительно меньше, чем в скв. 3 и

4, которые встретили залежь нефти в юрских отложениях. Другие примеры, рассмотренные в статье Ясенева, представлены в табл. 10-1, в которой приведено среднее содержание метана, а также этана и более тяжелых углеводородов по всему изученному разрезу. Эти примеры ясно показывают, что концентрация газа в отложениях, перекрывающих нефтяную или газовую залежь, в 5—10 раз превышает его концентрацию в непродуктивных районах. Можно говорить о двух вероятных причинах высокого содержания газа в скв. 41 (рис. 10-1) и 3 и 4 (рис. 10-2): это либо миграция газов вертикально вверх из залежей углеводородов, либо сингенетичное образование газов in situ из органического вещества, рассеянного в отложениях. Ясенев считает, что большая часть газа является результатом вертикальной миграции, так как его содержание уменьшается как в вертикальном, так и горизонтальном направлении от скоплений углеводородов. Кроме того, он не обнаружил прямой

Таблица 10-1

Содержание газа в отложениях, залегающих над залежами нефти и газа по Ясеневу [670]

Месторождение	Номер скважины	Среднее содержание газа в отложениях, $см^3/кг$ породы *			
		Над нефтяным или газовым месторождением		Непродуктивный район	
		C_1	C_{2+}	C_1	C_{2+}
Ивановское (Саратовское Поволжье)	1	—	—	0,09	0,04
	2	—	—	0,8	0,03
Песчаный Умет (Саратовское Поволжье)	3	1,2	0,26	—	—
	4	1,3	0,22	—	—
	5	—	—	0,22	0,10
Северо-Ставропольское	4	1,6	0,40	—	—
	5	—	—	0,40	0,03
Старо-Ильское (Краснодарский край)	2	0,57	0,91	—	—
Мухановское (Куйбышевская обл.)	67	1,63		—	
	68	1,47		—	
	189	—		0,28	
Восточно-Черноморское (Куйбышевская обл.)	1	—	—	0,40	0,28
	2	4,6	3,5	—	—
	3	2,6	2,4	—	—

* Средние значения рассчитаны для метана (C_1) и этана—пентана (C_{2+}) по всему разбуренному разрезу. Для скв. № 67, 68 и 189 имелись только значения общего содержания газа.

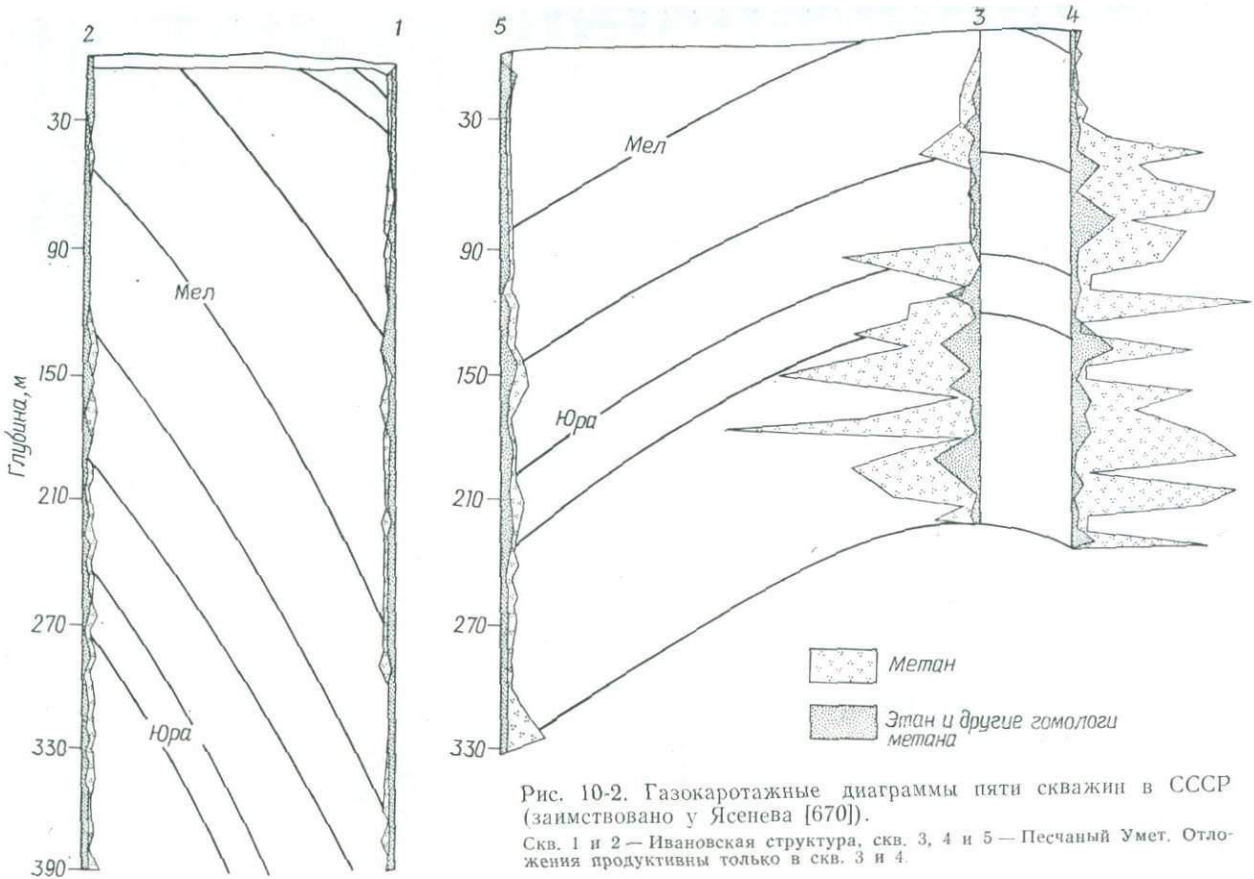


Рис. 10-2. Газокаротажные диаграммы пяти скважин в СССР (заимствовано у Ясенева [670]).

Скв. 1 и 2 — Ивановская структура, скв. 3, 4 и 5 — Песчаный Умет. Отложения продуктивны только в скв. 3 и 4.

зависимости между выходом газа и содержанием органического вещества в породах. Вертикальная миграция метана в результате диффузии и других процессов, осуществляющаяся над отдельными залежами на расстояние в несколько сотен метров, отмечалась во многих районах мира. Однако газ, определяемый при газовом каротаже на расстояниях в несколько тысяч метров, в основном сингенетичный. Анализ газа, содержащегося в шламе, представляющий собой более точный метод, чем газовый каротаж, указывает на существование линейной связи между выходом метана и содержанием органического углерода.

Для целей разведки источник газа представляет меньший интерес, чем факт содержания газа в большом количестве. Скв. 41, 3 и 4 в отношении углеводородов «живые», тогда как скв. 42, 2, 1 и 5 в сущности «мертвы». Преимущество газового каротажа над геохимическими поисками, проводимыми на поверхности, заключается в том, что с его помощью можно оценить углеводородный потенциал различных стратиграфических горизонтов. Как правило, скопления углеводородов находятся в коллекторах таких стратиграфических разрезов, в которых неколлекторские породы содержат относительно большое количество газа. В газоносных районах как грубо-, так и тонкозернистые породы содержат главным образом метан. В нефтеносных районах существенная часть газа в разрезе представлена этаном и другими тяжелыми углеводородами. Эти концепции обсуждаются не только в работах Ясенева, но и в книге Соколова и Юровского [570], которая охватывает все проблемы, связанные с применением газового каротажа при поисках нефти и газа.

В 1970-х годах геохимики Советского Союза провели корреляцию данных газового каротажа и анализов керна неглубоких (200—800 м) разведочных скважин, пробуренных в перспективных районах с целью установления аномального повышения содержания газа нефтяного происхождения в отложениях [223]. Такие исследования проводились до начала глубокого поискового бурения с целью выявления зон с высоким содержанием газа. Отбор керна производился поинтервально через 5 м, затем определялось содержание адсорбированных углеводородов в керне. По результатам изучения газонасыщенности керна и данным газового каротажа строились региональные карты концентрации метана и тяжелых углеводородов в характерных опорных горизонтах. Скважины бурились в зонах региональных разломов, вкрест зон выклинивания продуктивных отложений и простирания моноклиналей, и в других структурных условиях, где может осуществляться миграция газа.

В гл. 9 указывалось, что нефтегазопроявления часто отмечаются вдоль моноклинальных пластов, несогласий, систем

трещин и разломов и вокруг магматических интрузий и соляных куполов. По методике, применяемой в Советском Союзе, такие проявления определяются на глубине. Например, в южной части мыса Тюб-Караган, полуостров Мангышлак, около радиального сброса, являющегося путем миграции газов с больших глубин, среднее содержание метана в интервале глубин 400—800 м составляет 11,4 $см^3$/кг породы при максимальном содержании 39 $см^3$/кг породы. Эти данные сравниваются с фоновыми содержаниями метана, составляющими 0,11 $см^3$/кг. На южном Мангышлаке содержание метана в буровом растворе на глубине 600 м при разбуривании опорного горизонта составляло 1,16 $см^3$/л при фоновом значении 0,16 $см^3$/л. Газовая залежь здесь находится на глубине 1900 м. Керн пород опорного горизонта в продуктивных районах южного Мангышлака содержал в 250 раз больше метана, чем в непродуктивных районах. Геодекян и Строганов [223] отмечают, что в одних районах наилучшие результаты получаются при использовании керна, в других — газового каротажа. Они также считают, что изменения состава газа в опорном горизонте часто указывают на направление миграции газа.

В США газовый каротаж все еще применяется главным образом для оценки залежи и лишь изредка — для выявления материнских пород. Одна из проблем заключается в том, что у большинства газокаротажных станций дегазатором отделяется только около 15 % газа из раствора на пресной воде и менее 5 % из раствора с нефтяной эмульсией. Более высокой эффективности можно достигнуть, используя для дегазации бурового раствора пар или CO_2. Пар способствует выделению около 80 % бутанов из бурового раствора с 3-процентной добавкой дизельного топлива, тогда как в обычных условиях дегазатор извлекает только несколько процентов бутанов.

Несмотря на эти проблемы, газовый каротаж используется для построения карт регионального распространения газа и для выявления его распределения по разрезу отложений на глубине. Для этого имеется относительно дешевый источник информации, так как ряд компаний специализируется на проведении газового каротажа. Обработка газокаротажных диаграмм состоит в приведении их к единому масштабу шкалы содержания газа и выявлении средних значений содержания газа для каждого стратиграфического горизонта по каждой скважине. Учитываются также газопроявления.

При проведении таких исследований в Западно-Канадском бассейне выявлена тесная связь между количеством и составом газа в неколлекторских породах и нефтяными или газовыми залежами, находящимися поблизости. Неглубокозалегающие незрелые нижнемеловые отложения северо-восточной Альберты

на всех диаграммах газового каротажа характеризуются наличием сухого газа; связанные с ними коллекторы содержат только сухой газ или тяжелую нефть. В отложениях более глубокозалегающей и более зрелой миссисипской системы имеется зона, содержащая жирный газ, простирающаяся от района Пис-Ривер на юг до границы с США. Основная добыча нефти здесь сосредоточена в этой зоне. К западу от нее происходит погружение отложений миссисипского возраста, повышается пластовая температура и жирный газ сменяется сухим газом. Диаграммы газового каротажа более глубокозалегающих девонских отложений в центральной и северной Альберте показывают высокий выход жирного газа по всему их разрезу. Жирный газ содержится в неколлекторских породах, окружающих нефтеносные рифовые известняки, протягивающиеся от района Пис-Ривер до Калгари. Северо-западнее, в Британской Колумбии, газовый каротаж отмечает только сухой газ, связанный с богатыми залежами газа в этом районе. В глинистых отложениях девонского—мелового возраста Британской Колумбии и Альберты газ нефтеносных районов жирный, а газоносных — сухой.

В противоположность этому газовый каротаж, проведенный на обширной площади непосредственно к западу и северу от Реджайны, Саскачеван, показал отсутствие газа по всему разрезу от отложений кембрийского возраста до формации Менвилл мелового возраста. Совершенно ясно, что в этом районе отсутствуют перспективы промышленной нефтегазоносности вне зависимости от других геологических факторов. Если нефть и газ не генерировались или мигрировали из этой части разреза, то нельзя ожидать их наличия в природных резервуарах. К югу и востоку от Реджайны газовый каротаж отметил резкое увеличение содержания жирного газа, особенно в районе богатого нефтяного месторождения Мадисон. Даже здесь отмечается лишь незначительное содержание или отсутствие газа в глинистых породах более глубоко погруженных отложений девонского, ордовикского и силурийского возрастов, не содержащих залежей углеводородов.

Особое значение приобретает газовый каротаж в скважинах, проходка которых ведется без отбора керна. При бурении скважин в новых районах образцы шлама, отобранные поинтервально, рекомендуется хранить в герметично запечатанных банках с последующим анализом на содержание газа в лаборатории. В лаборатории из шлама выделяется весь газ, что дает более качественную характеристику изменения содержания газа с глубиной, чем газовый каротаж. На рис. 10-3 показаны изменения состава газовых углеводородов, установленные в результате анализа «консервированного» шлама из четырех скважин, расположенных на линии, пересекающей Западно-Канадский

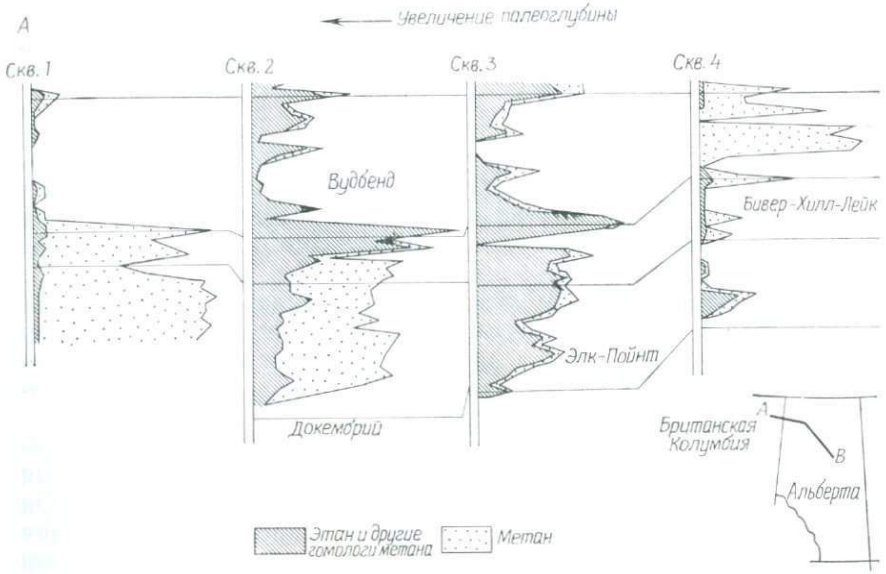


Рис. 10-3. Разрез верхне- и среднедевонских отложений Западно-Канадского бассейна, построенный по данным изучения газа из шлама (C_1—C_4) (заимствовано у Бейли и др. [29]).

бассейн с востока на запад. Эти изменения сопоставимы с данными газового каротажа, рассмотренными несколько выше. На разрезе представлены верхне- и среднедевонские пласты; за опорный уровень принята кровля группы Вудбенд. От скв. 1 к скв. 4 уменьшаются палеоглубины, а следовательно, и палеотемпературы. Отложения, вскрытые скв. 1, были подвержены воздействию наивысших температур, превышавших 125°С. В отложениях группы Вудбенд газ не отмечен; в Британской Колумбии эти отложения непродуктивны. Отложения формаций Бивер-Хилл-Лейк (нижняя часть) и Элк-Пойнт характеризуются высоким выходом сухого газа; из природных резервуаров формации Бивер-Хилл-Лейк производится значительная добыча метана. В скв. 2 содержание этана и других тяжелых углеводородов увеличивается и достигает максимума в скв. 3. Эта скважина пробурена в центральной Альберте, в зрелой части бассейна, где в девонских отложениях содержатся богатые залежи. Скв. 4 расположена восточнее в незрелой зоне с сухим газом, характеризующейся только тяжелыми нефтями.

Аналогичные связи выявлены и в других районах. Диаграммы газового каротажа бассейна Парадокс указывают на более высокое содержание газа в плотных глинах около залежи, чем на удалении от скоплений углеводородов. На побережье

Мексиканского залива относительно высокое содержание газа было установлено в глинистых отложениях формации Таскалуса в Луизиане и Миссисипи. Далее на восток, в Джорджии и северной Флориде, выход газа из этих отложений уменьшается почти до нуля. Опробование песчаников Таскалуса, проведенное с помощью испытателя пластов от Миссисипи до Джорджии, позволило установить аналогичное уменьшение содержания газа, растворенного в пластовых водах. Если отложения в Миссисипи содержат углеводороды, то в Джорджии они в основном «мертвые».

Отношения различных углеводородов, содержащихся в буровом растворе или в шламе, могут использоваться для определения качественного состава залежей (нефть или газ) при условии, что углеводороды не подвергались чрезмерному фракционированию при циркуляции раствора и отборе проб.

Пикслер [470] использовал отношения углеводородов, определенные с помощью газового каротажа, для установления типа ожидаемого в залежи флюида (нефть, газ или вода). Он применил перегонный куб с водяным паром для увеличения степени дегазации бурового раствора. Основа его концепции заключается в том, что жирный газ, содержащий углеводороды от этана до пентана, указывает на наличие залежи нефти, тогда как сухой газ (метан) определяет газовую залежь. Содержания индивидуальных газов, или их отношения, наносятся на график, с помощью которого определяется тип ожидаемого флюида. Наиболее распространенными являются графики в координатах C_1 и C_3 или C_2/C_1 и C_3/C_1. Потенциально нефтематеринские породы группируются там, где отношения тяжелых углеводородов к метану относительно высоки.

Анализ керна и шлама. Керн, отобранный боковым грунтоносом, обычно считается более чистым для исследования материалом, чем шлам, так как он характеризует породу одного горизонта, а не смесь обломков выбуренной и обвалившейся породы. Однако в связи с тем, что боковой отбор керна производится в основном после завершения бурения скважины, отложения подвергаются высокому давлению бурового раствора. Кроме того, если в промывочную жидкость добавлено дизельное топливо или нефть, происходит загрязнение стенок скважины. Это особенно характерно для рыхлых кайнозойских отложений. Следовательно, при изучении углеводородов следует отдавать предпочтение шламу, отобранному боковым грунтоносом, а не керну. Обычная методика заключается в отборе 250—500 $см^3$ шлама с вибрационного сита. Если на сите шлама недостаточно, то отбор выбуренных частиц породы может проводиться в нижней части желоба до сита. Шлам не должен высыхать. Если в промывочную жидкость добавляется нефть или шлам сильно

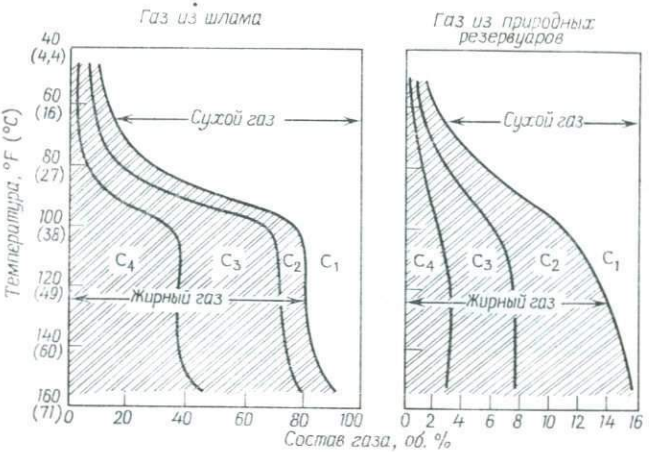


Рис. 10-4. Зависимость между составом газа в материнских и коллекторских отложениях мелового возраста и глубинными температурами, Западно-Канадский бассейн (по Эвансу и Стэплину [198]).

загрязнен буровым раствором, его следует отмыть, хотя этого следует избегать. Шлам помещается в литровую стеклянную банку и заливается водой на 1 см ниже края. Затем в банку добавляется бактерицидное вещество для предупреждения образования метана бактериями, после чего банка закрывается. Могут применяться различные типы крышек. После этикетирования во избежание утечек газа банку рекомендуется перевернуть. Затем образцы направляются в лабораторию для детального анализа углеводородов.

Отбор образцов шлама обычно проводится через 15—30 м, фактически же густота опробования зависит от желаемой информации. Лучше отбирать для анализа ограниченное количество образцов из скважины, увеличивая их число там, где необходима более точная информация. Все образцы, отобранные для анализа, должны быть исследованы под микроскопом, чтобы исключить из их числа те, которые содержат значительную долю обвалившегося материала. При необходимости анализ образцов может быть проведен непосредственно на буровой. Некоторые компании используют для этого портативные аналитические лаборатории.

Примеры использования анализов газа из шлама представлены на рис. 10-4—10-7. В левой части рис. 10-4 показан состав газа из плотных глин мелового возраста восточного поднятого борта Западно-Канадского бассейна. Сухой газ встречен до глубины, соответствующей современной пластовой температуре примерно до 32°С, ниже отмечается быстрый переход к жирному

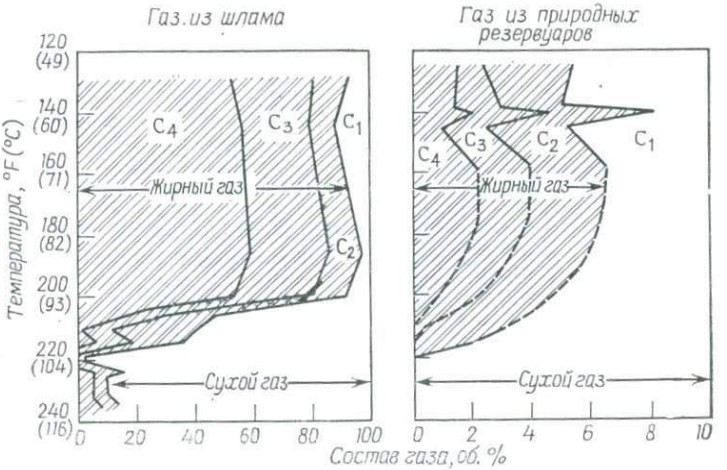


Рис. 10-5. Зависимость между составом газа в девонских материнских и коллекторских отложениях и глубинными температурами, Западно-Канадский бассейн (по Эвансу и Стэплину [198]).

газу [198]. В коллекторах формации Менвилл нижнемелового возраста смена сухого газа жирным также происходит в этом температурном интервале. Это изменение сопровождается уменьшением плотности нефти и увеличением нефтеносности нижнемеловой формации Менвилл. Следовательно, по глубине, на которой происходит переход, можно судить о глубине залегания продуктивных горизонтов формации Менвилл. Так как считается, что последняя в прошлом опускалась глубже, то и палеотемпературы тогда, очевидно, были на 20—40°С выше современных.

Аналогичный переход от зоны сухого газа к зоне жирного газа в глинистых отложениях уже рассматривался на примере скважины, пробуренной в бассейне Бофорт (рис. 5-13); там этот переход отмечался на глубине около 1524 м с современной температурой около 40°С. Содержание бензиновых углеводородов в глинах с глубиной увеличивается в сотни раз, причем самый значительный скачок происходит на глубине, соответствующей увеличению содержания жирного газа.

На рис. 10-5 слева показано изменение состава газа, содержащегося в девонских глинах северной Альберты и северо-восточной части Британской Колумбии, от жирного к сухому при соврменной температуре около 93°С. Аналогичное изменение отмечено здесь же в природных резервуарах. Сухой газ обнаружен в более глубоких частях северо-восточных районов Британской Колумбии с более высокой температурой, а жирный

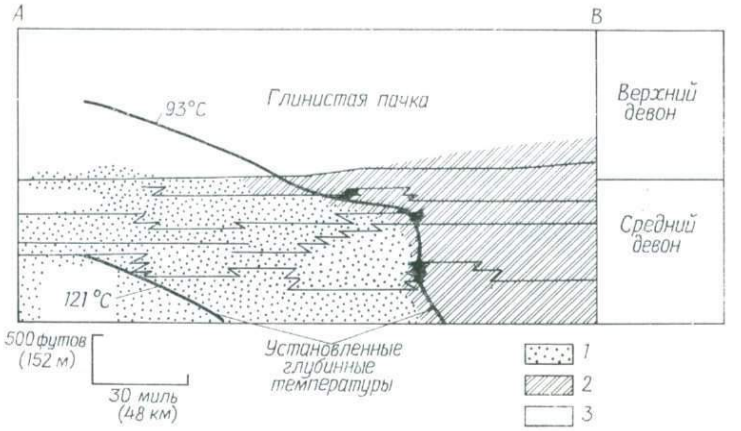


Рис. 10.6. «Газовые фации» в девонских глинах и карбонатных отложениях северо-восточной части Британской Колумбии и северо-западной части Альберты, Западно-Канадский бассейн (по Эвансу и Стэплину [198]).

1 — высокое содержание сухого газа; *2* — высокое содержание жирного газа; *3* — породы, не содержащие газов.

газ — в менее глубокозалегающих резервуарах Альберты. Подсчитано, что палеотемпературы в этих районах различались на 66°C [198].

В связи со значительными изменениями температуры изменение состава газа, содержащегося в глинистых породах, может происходить в пределах одной формации латерально. Как показано на рис. 10-6, девонские карбонаты и эвапориты, а также плотные глины Бивер-Хилл-Лейк обладают значительным содержанием жирного газа. Перекрывающая их «глинистая пачка» никакого газа не содержит. Западнее жирный газ в шламе тонкозернистых пород сменяется сухим. Это объясняется тем, что в этой части бассейна породы подвержены воздействию более высокой температуры, чем на востоке. Этот пример представляет особый интерес, так как геохимики компании Imperial Oil установили, что переход от жирного газа к сухому происходит несколько западнее города Рейнбоу в северной Альберте. Их данные показали, что район Рейнбоу, расположенный к востоку от зоны перехода, должен быть нефтеносным, тогда как примыкающая к ней с запада Британская Колумбия — газоносной. Вскоре около Рейнбоу было открыто крупное нефтяное месторождение. Переход от жирного газа к сухому в девонских отложениях Западно-Канадского бассейна на рис. 5-15 отражает линия *D*. На изменение состава газа с глубиной указывают результаты исследования шлама из скважины,

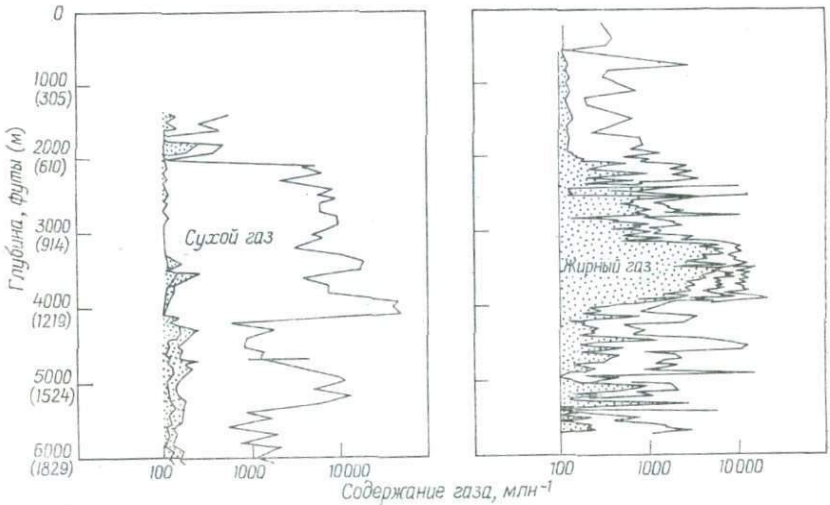


Рис. 10-7. Диаграммы газового каротажа по шламу двух поисковых скважин, Западно-Канадский бассейн (заимствовано у Эванса и Стэплина [198]).
100 000 млн$^{-1}$ соответствуют 0,3 м^3 газа/м^3 шлама.

пробуренной в Северо-Западных территориях к западу от линии *D* (рис. 7-34).

Примеры диаграмм газового каротажа, построенных на основании изучения шлама из двух разведочных скважин, представлены на рис. 10-7. Левая диаграмма отражает распространение только газа по всему разрезу, что позволяет определить весь район как газоносный. На правой диаграмме показан высокий выход жирного газа, особенно в интервале 900—1200 м. Природные резервуары, или ловушки, связанные с этим интервалом, могут содержать нефть.

Пластовые воды. Распределение углеводородных газов в пластовых водах рассматривалось в начале гл. 8. Так как в пластовых водах растворено и рассеяно газа в 100—200 раз больше, чем его содержится в природных резервуарах, следует ожидать, что в нефте- и газоносных районах будет наблюдаться региональное обогащение газами. В общем плане такое обогащение действительно имеет место. Основные продуктивные пески в нефте- и газоносных районах побережья Мексиканского залива США содержат от 180 до 2490 см^3 газа на литр воды [86]. В непродуктивных районах, например в южной Джорджии, газ в пластовых водах отсутствует.

Интересный пример взаимосвязи между водами, насыщенными газом, и месторождениями нефти и газа показан на рис. 10-8. Начиная с середины 50-х годов советские геохимики

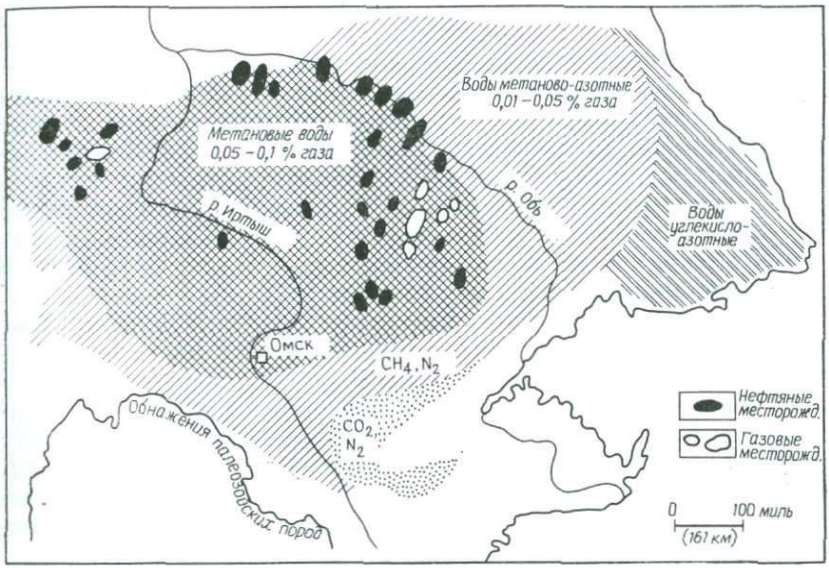


Рис. 10-8. Содержание газа (в об. %) в пластовых водах меловых отложений Западно-Сибирской низменности (по Карцеву [329]).

публиковали результаты анализов пластовых вод, отобранных на ранней стадии поискового бурения в пределах Западно-Сибирской низменности. Сведения об исследованиях Гуревича [245], Барс и Носовой [45] приводятся в работе Карцева [329]. В более поздней статье Зимин и др. [684] обобщили данные Гуревича и др. [246], Торгованової и др. [616], Розина [505] и Кругликова [362]. Определялось содержание в водах органического углерода, растворенных газов и ряда органических и неорганических соединений. Наивысшие концентрации метана в пластовых водах были установлены на площади в 500 км^2 к западу от Оби. К востоку и югу от этого района содержание метана уменьшается, и в растворенных в воде газах отмечается повышенное содержание CO_2 и азота. Другие геохимические данные, например о содержании органического углерода, также указывают на то, что этот район перспективен для поисков нефти и газа. Примерно через 10 лет после опубликования этих данных здесь было открыто несколько гигантских месторождений нефти и газа.

В бассейне Лак-Мейон [1] на юге Франции Кусто [128] выделил наиболее перспективные зоны, основываясь на аномальных концентрациях газов, растворенных в подземных водах. Фоновые

[1] Впадина Адур на юге Аквитанского бассейна.— *Прим. ред.*

концентрации составляли менее 0,2 (объем газа/объем воды), но вблизи хребта Антен-Мобурге, где была найдена залежь нефти, это отношение достигало единицы.

Такое региональное повышение концентраций газа поставило вопрос о возможности использования содержания газа в воде для определения положения залежей углеводородов. Концентрация газа в водах формации Таскалуса на расстоянии нескольких футов от месторождения Хаб, Миссисипи, составляет около 1780 $см^3/л$. В тех же песчаниках на расстоянии около 1,6 км от месторождения Хаб концентрация газа падает до фонового уровня, составляющего около 534 $см^3/л$ [86].

При изучении Днепрово-Донецкой впадины Лондон [386] отметила, что высокие концентрации углеводородов в воде, связанной со скоплениями углеводородов, редко распространяются более чем на 1—2 км за пределы месторождения. Все эти примеры показывают, что концентрации растворенного газа могут использоваться для обнаружения залежей лишь весьма ограниченно, главным образом в региональном плане. Фоновые концентрации растворенных газов в нефтегазоносных зонах выше, чем в непродуктивных.

На фоновые концентрации газов оказывают влияние глубина и возраст. В гл. 5 говорилось, что биогенный метан образуется рано, а метан, генерируемый в процессе термолиза,— поздно. Строганов и Суббота [586] отмечали, что в платформенной части Средней Азии газонасыщенность вод эоценовых отложений высокая, меловых — низкая и юрских — снова высокая. Усредненные данные представлены в табл. 10-2. Высокие концентрации газа в эоценовых отложениях, очевидно, объясняются присутствием биогенного метана, так как для термической генерации газов глубины слишком малы. Большинство проб мелового возраста также отобрано с небольших глубин; юрские же пробы взяты с глубины, где происходят процессы газогенерации, если принять нормальный геотермический градиент. Данных о температуре нет, но юрские отложения могли находиться в зоне более высокотемпературного режима, чем меловые. Так, данные табл. 10-2 показывают, что в одном и том же интервале глубин воды юрских отложений содержат больше газа, чем меловых. Первые иногда полностью насыщены углеводородами. Авторы считают, что юрские отложения являются основными газоматеринскими толщами. Газовые залежи платформенной части Средней Азии связаны в основном с юрскими и меловыми, реже с кайнозойскими отложениями. По общему мнению, газ в меловых залежах платформенной части Средней Азии происходит из юрских нефтегазопродуцирующих отложений. Данные табл. 10-2 получены по стратиграфическим опорным скважинам, пробуренным далеко за пределами изве-

Таблица 10-2

Концентрации газа в пластовых водах [586, 433]

Место отбора проб	Возраст, млн. лет	Глубина, м	Среднее содержание, л газа/л H_2O	Средний коэффициент насыщения *
Платформенная часть Средней Азии				
Эоценовые отложения	40—60	400—500	0,65	0,8
Меловые отложения	70—135	300—1800	0,2	0,15
Юрские отложения	135—180	1300—4000	1,0	0,45
Альпийские бассейны	0—180	—	4,0	0,7
Герцинские бассейны	230—400	—	0,3	0,3
Каледонские бассейны	400—500	—	0,08	0,1

* Коэффициент насыщения представляет собой отношение фактического количества газа к максимальному количеству, которое может быть растворено при тех же условиях температуры, давления и минерализации воды. Средние концентрации даются в литрах газа на литр воды.

стных залежей, так что они не должны отражать влияния местной диффузии углеводородов. Меловые отложения часто обладают высоким содержанием азота, что типично для газов с небольших глубин на платформах, как было показано в гл. 5.

Сопоставление газонасыщенности вод в различных бассейнах, проведенное Мухиным [433], показало, что со временем может происходить постепенная потеря газа. По его данным Среднекаспийский бассейн, представляющий собой альпийскую систему, характеризуется более высокими концентрациями газа, чем герцинские бассейны, в которых в свою очередь концентрации выше, чем в каледонских бассейнах. В связи с сокращением генерации углеводородов в бассейне постоянно происходит постепенная потеря газа вследствие диффузии и других процессов миграции. Это позволяет считать некоторые древние отложения малоперспективными для поисков газа. Однако многие древние отложения на протяжении большей части своей истории не погружались глубоко и не генерировали газ. Если же они опустились на достаточную глубину только в мезозое, перспективы должны быть хорошими. Примером может служить месторождение Хасси-Мессауд в Алжире, которое было рассмотрено выше.

Растворенные жидкие углеводороды. Распределение низкомолекулярных жидких углеводородов между нефтяной и вод-

ной фазами зависит от их растворимости. При образовании нефтяных скоплений часть наиболее растворимых углеводородов переходит из залежи в водоносный пласт. По мере удаления от нефтяной залежи концентрация углеводородов уменьшается. Зарелла и др. [678] предложили использовать бензол, легкорастворимый углерод, в качестве индикатора, указывающего на близость нефтяных скоплений. Они установили, что пластовые воды, связанные с продуктивными отложениями, обычно обладают более высоким содержанием бензола. Содержание бензола значительно варьирует в зависимости от состава нефтей, минерализации вод, а также температуры и давления в пласте. В водоносных пластах, отделенных от нефтяных горизонтов глинами, отмечаются лишь следы бензола. Следовательно, вертикальной миграции этого углеводорода не было. В горизонтальном направлении концентрации бензола обычно достигают фоновых значений на расстоянии нескольких километров от залежи нефти. Это можно сравнить с уменьшением содержания метана при удалении от залежей, и, таким образом, бензол может быть использован в качестве индикатора нефтяных месторождений, расположенных неподалеку.

Бензол, как показано в табл. 10-3, может представлять интерес в качестве регионального показателя нефтеносности. Наибольшие количества бензола связаны с водами, извлекаемыми при добыче вместе с конденсатами. Воды, связанные с сухим газом, бензола не содержат. Фоновые концентрации вокруг большинства нефтяных скоплений составляют от 0,5 до 5,0 мг/л. Эти величины существенно превышают нулевые значения в непродуктивных районах, получаемые при точности измерений 0,001 мг/л. Однако Корценштейн [357] отмечал, что имеются продуктивные районы с очень низким содержанием бензола в пластовых водах, например южный Мангышлак. Воды из нефте- и газоносных юрских горизонтов этого района содержат от 0,01 до 1 мг/л бензола при среднем содержании $\sim$0,15 мг/л. Так как концентрации бензола в продуктивных горизонтах широко варьируют, необходимы определенные навыки для эффективного использования этого параметра при региональных поисках.

Бензол, ксилолы и растворенные углеводородные газы могут использоваться для корректировки размещения скважин, бурящихся после открытия залежи. Керн из водоносных горизонтов, полученный при бурении скважин на разведываемой площади, и пластовые воды анализируются на содержание адсорбированных и растворенных углеводородов. Для определения положения последующих скважин может быть применено компьютерное картирование с использованием данных о составе уг-

Таблица 10-3

Содержание бензола в пластовых водах (по данным Зареллы и др. [678] и Корценштейна [357])

Место отбора пробы по отношению к залежи	Формация (или система)	Географическое положение	Содержание бензола, мг/л H_2O
Из залежи			
нефти	Пенсильваний	Нью-Мексико	10,7
„	Ледюк	Альберта	6,0—4,8
газа	Вайкинг	„	0
конденсата	Игл-Форд	Миссисипи	18,6
Из продуктивных горизонтов по соседству с залежами нефти	Ледюк	Альберта	1,7
То же	Вулфкемп	Западный Техас	1,0
„	Кайнозой	Луизиана	0,8
„	Юра	Южный Мангышлак	0,001—1,0
„	Юра—мел	Предкавказье	1—20
Из непродуктивных районов			
	Вайкинг	Саскачеван	0
	Мел	Джорджия	0

леводородов. При этом используются относительные значения, так как абсолютные концентрации этих углеводородов, как уже говорилось выше, широко варьируют.

УГЛЕВОДОРОДЫ C_{15+}

Углеводороды от C_1 до C_{40}, содержащиеся в тонкозернистых отложениях, могут быть использованы для характеристики их материнского потенциала. Роль газа и легких бензинов C_1—C_7 в выделении нефте- и газоносных районов и непродуктивных площадей уже была рассмотрена раньше. Анализ углеводородов C_{15+} был первым методом, широко использовавшимся для характеристики материнских пород; он до сих пор весьма успешно применяется для оценки качества материнских пород, их типа и степени зрелости. Эта фракция содержит почти все биогенные углеводороды, особенно чувствительные к изменениям, происходящим при созревании под воздействием повышающейся температуры. Проводились исследования экстрагированных уг-

леводородов C_8—C_{14}, в частности с целью определения генезиса замещенных ароматических соединений, но широкого применения для идентификации материнских пород они не получили.

Анализ углеводородов C_{15+} начинается с дробления тонкозернистой породы до определенного размера частиц и последующей экстракции растворителями. В качестве растворителя Траск (см. [618]) в своих исследованиях материнских пород, проводившихся в 30-х годах (гл. 7), использовал четыреххлористый углерод. В Европе для экстрагирования битумоидов из пород и углей продолжают широко применять хлорированные углеводороды, например хлороформ $CHCl_3$ и трихлорэтан CH_3CCl_3. В США пользуется популярностью тройная смесь бензол+метанол+ацетон, предложенная в начале 50-х годов Хантом и Мейнертом [307] (гл. 7). Такая смесь была применена для извлечения углеводородов в присутствии большого количества воды при температуре ниже 100°C. За последние 25 лет были предложены различные модификации растворителей, так что сейчас каждая лаборатория использует свою несколько отличную от применяемых в других лабораториях методику экстракции. Несколько лет назад отказались от использования ацетона в связи с тем, что он добавляет полимеры и другие примеси в экстрагируемые битумоиды. Растирание образцов следует производить очень осторожно, во избежание их нагревания, и желательно в атмосфере азота, чтобы свести к минимуму возможность окисления. В некоторых лабораториях вместо экстракции в аппаратах Сокслета применяют экстракцию с помощью шаровых мельниц, так как в первых иногда происходит образование каналов — зон повышенной проницаемости. В целях сокращения времени экстракции от нескольких часов до нескольких минут используется экстракция с помощью ультразвукового излучателя. Однако имеются свидетельства, что некоторые излучатели при экстракции расщепляют органическое вещество с образованием молекул меньшего размера.

После экстракции растворители удаляются посредством выпаривания при температуре, обычно не превышающей 40°C. Остается битумоид, который содержит углеводороды, асфальтовые азот-, серо- и кислородсодержащие соединения. В зависимости от применяемого метода в битумоиде могут оставаться углеводороды, начиная с C_{11} или C_{12}. По опубликованным данным более полно извлекаются углеводороды C_{15+}. Далее битумоиды разделяются методом жидкостной хроматографии на насыщенные углеводороды (парафины и нафтены), ароматические углеводороды, N, S, O-соединения и асфальтены. Изменения количества извлекаемых углеводородов с глубиной можно оценить по графику изменения содержания битумоида, суммы углеводородов или их насыщенной части. Примеры изменения выхода

битумоида и углеводородов C_{15+} с глубиной были представлены на рис. 4-16, 4-18, 4-20—4-22, 4-24, а также 7-9—7-11.

При определении глубины максимального образования углеводородов на основе анализа углеводородов C_{15+}, как показано на этих рисунках, рекомендуется все образцы исследовать по одной методике. Ни один из этих методов не дает количественных результатов. И поэтому сопоставление производится на сравнительной основе; при этом принимается, что выход углеводородов всегда пропорционален их содержанию в породе. Также не дают количественных результатов и методы отделения насыщенных углеводородов от ароматических и ароматических углеводородов от неуглеводородов с помощью жидкостной хроматографии. Ароматические фракции часто содержат небольшие количества кислот, сложных эфиров и других неуглеводородных соединений. Для того чтобы быть уверенным в достаточном для решения данной проблемы разделении, рекомендуется периодический контроль экстрактов с помощью масс-спектрометрии.

Типичные результаты анализов пород на углеводороды C_{15+} показаны в табл. 10-4. Три образца размещены в ней по степени зрелости. Образец 280А, полученный при выполнении программы глубоководного бурения DSDP, взят из эоценовых отложений глубокой части океана к югу от Тасмании. Эти отложения никогда не погружались глубже 400 м. Горючие сланцы Ирати из Бразилии имеют пермский возраст, но и они не опускались на глубину, достаточную для максимальной генерации углеводородов. Плотные глины из меловых отложений бассейна Дуала, Камерун, взяты с глубины 2040 м в зоне максимальной генерации углеводородов для этого бассейна.

Отношение общего количества битумоида к органическому углероду в плотных глинах в 2—3 раза выше, чем в рыхлом донном иле, полученном при выполнении программы DSDP. В плотных глинах бассейна Дуала и в горючих сланцах Ирати шло образование углеводородов, однако сланцы Ирати еще находятся на стадии тяжелой асфальтовой нефти. На это указывает отношение углеводородов к неуглеводородным соединениям в битумоидах: низкое в сланцах Ирати и более высокое в плотных глинах бассейна Дуала. Кроме того, отношение насыщенных углеводородов к ароматическим выше в битумоидах из более зрелых отложений бассейна Дуала.

Отношение нечетных *н*-парафинов к четным, обсуждавшееся в гл. 7, определяется по газовым хроматограммам насыщенных углеводородов C_{15+} битумоида. Для этого применяются формулы расчетов CPI (Carbon preference index) и OEP (Odd-even predominance). Эти отношения могут использоваться при поисках нефти с учетом того, что в изучаемые отложения может быть

Таблица 10-4

Состав битумоидов, экстрагированных из осадочных пород

Состав	DSDP 280A-17-6	Сланцы Ирати	Плотные глины из бассейна Дуала (103-29) *
Органический углерод $C_{орг}$, %	1,8	9,3	1,32
Общее содержание битумоидов, мг/г $C_{орг}$	53	174	100
Углеводороды C_{15+}, мг/г $C_{орг}$	8,6	83	71
Насыщенные	3,5	35	46
Ароматические	5,1	48	25
Неуглеводородные соединения, мг/г $C_{орг}$	44,4	91	29
Насыщенные углеводороды			
н-Парафины, %	7	—	23
Изопреноиды, %	2,4	—	4
Нафтены и другие изопарафины, %	90,6	—	73
Отношения			
CPI	1,0	—	1,1
Насыщенные УВ/ароматические УВ	0,7	0,6	1,8
УВ/неуглеводородные соединения	0,2	0,9	2,5
Пристан/фитан	2,4	1,3	2

* По данным Альбрехта и др. [9].

привнесено некоторое количество твердых парафинов C_{27}—C_{33} наземного происхождения.

На рис. 10-9 и 10-10 приведены примеры использования коэффициента нечетности при поисках нефти [192]. Здесь представлены образцы отложений стадии зрелого органического вещества, но только один из них содержит органическое вещество, способное генерировать нефть. На рис. 10-9 показано изменение коэффициента OEP с повышением температуры в кайнозойских обломочных отложениях Северного моря. При повышении температуры с 49 до 93°C здесь отмечается уменьшение величины OEP с 2,3 до 1. Группа образцов в интервале температур 88—93°C характеризует материнские отложения, с которыми связаны богатые нефтяные залежи Северного моря. Редкие низкие

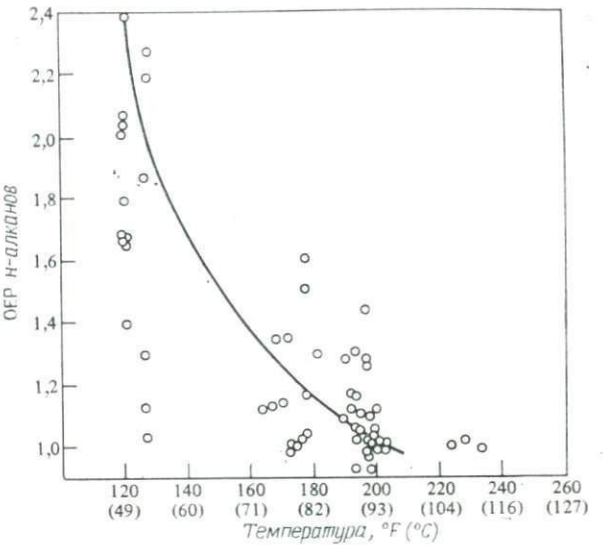


Рис. 10-9. Изменение коэффициента нечетности ОЕР *н*-алканов с повышением температуры для углеводородов C_{15+}, экстрагированных из кайнозойских обломочных отложений Североморского бассейна (по Эрдману [192]).

значения ОЕР при 49°С характеризуют образцы с преобладанием органического вещества морского происхождения. На рис. 10-10 представлены аналогичные данные по обломочным отложениям залива Папуа: ОЕР уменьшается с 4 до 2,4 при температуре около 100°С. То, что это отношение значительно выше единицы даже при высоких температурах, указывает на неспособность органического вещества, содержащегося в глинах бассейна Папуа, генерировать нефть, хотя оно может быть источником газа.

Данные полевых исследований можно проверить путем прогревания шлама или кернового материала в лаборатории и измерения падения величины ОЕР вследствие искусственного созревания. Эта методика была рассмотрена в гл. 7, где в табл. 7-8 приведены значения ОЕР до и после нагревания незрелых обломочных отложений бассейнов Северного моря и Папуа (Эрдман, личное сообщение). В трех североморских образцах ОЕР уменьшилось до 1,1 — значения, сопоставимого с ОЕР для извлекаемой нефти. Ни в одном образце из Папуа величина ОЕР не приблизилась к значению, характерному для нефти (1—1,3 в зависимости от ее состава). Образец с Аляски также характеризовался уменьшением значения ОЕР, указывающим на образование нефти.

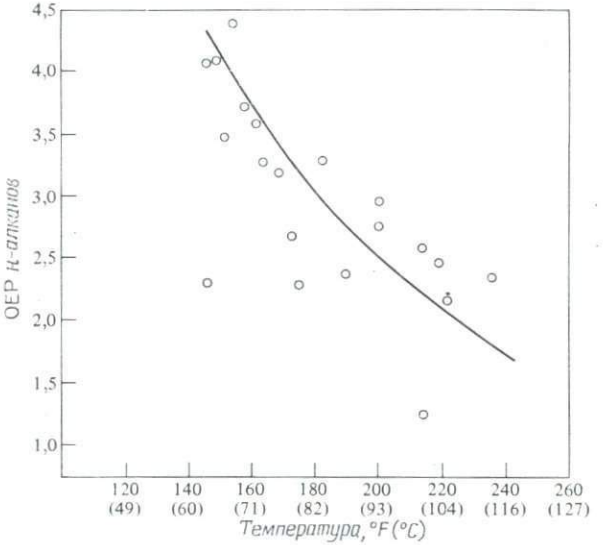


Рис. 10-10. Изменение коэффициента нечетности OEP *н*-алканов с повышением температуры в битумоидах из кайнозойских обломочных отложений бассейна Папуа (по Эрдману [192]).

Показатели степени зрелости, например отражательная способность витринита, реагируют в основном на изменение температуры и не могут помочь в определении различий в способностях к нефтегенерации. Поэтому такие показатели, как OEP, необходимы для определения природы и степени зрелости органического вещества.

Фракция C_{15+} содержит также молекулы индивидуальных углеводородов, которые могут быть исследованы комплексным методом газовой хроматографии — масс-спектрометрии для более точного сопоставления и определения степени зрелости органического вещества. Этот метод не является стандартным, но может быть применен для решения специальных вопросов. Например, кероген незрелых пород содержит циклические дитерпаны, которые превращаются в ароматические соединения на стадии нефтегенерации. Большинство дитерпанов исчезает на уровне достижения витринитом отражательной способности $R^o = 1$ %. Пентациклические тритерпены незрелых отложений превращаются в терпаны при $R^o < 1$ % и затем ароматизируются при значениях R^o до 1,6 %.

Анализ углеводородов C_{15+} может проводиться по керну, шламу или по невыветрелым образцам тонкозернистых пород из обнажений. Значительная часть данных, представленных на

рис. 4-24, была получена по свежим образцам из обнажений. Влияние выветривания на органическое вещество изучали Лейтхаузер [379], Клейтон и Светланд [112]. Эти исследования показали, что влияние выветривания на органическое вещество весьма разнообразно, но 50 % углеводородов C_{15+} и битумоида вообще может быть потеряно до глубины 3 м.

Шлам легко загрязняется химическими реагентами и нефтью, добавляемыми в промывочную жидкость при бурении. Для исследования углеводородов C_{15+} (но не газа, о чем говорилось выше) шлам должен быть тщательно отмыт от бурового раствора. Рекомендуется проводить периодический анализ применяемых масел и смазок для распознавания загрязняющих примесей в ряду углеводородов C_{15+}.

КЕРОГЕН

Поисковые методы, включающие изучение керогена, направлены на решение следующих вопросов: достаточно ли органического вещества соответствующего типа для образования нефти или газа в промышленных количествах? Какова степень зрелости органического вещества? Находится ли кероген на стадии пика генерации углеводородов, на стадии, ей предшествующей или завершающей ее? В зависимости от применяемой методики может проводиться анализ всей породы или же собственно керогена, предварительно выделенного из газа.

Элементный анализ. В гл. 7 отмечалось, что изменения в распределении углерода, водорода и кислорода в керогене с глубиной могут быть использованы для интерпретации нефте- или газогенерационного потенциала материнских пород. Методика отделения керогена от минеральной части пород была описана Мак-Айвером [399] и Ла-Плантом [371]. Будут ли породы генерировать нефть или газ, определяет содержание водорода в керогене. Харвуд [257] установил на основании большого числа анализов материнских пород, что кероген с атомным отношением H/C ниже 0,8 генерирует сухой газ, а с отношением выше 1 — нефть.

Выделение и анализ керогена играют весьма важную роль в исследованиях, но требуют значительных материальных затрат и времени и поэтому малоприменимы для проведения быстрой оценки шлама. Выделение керогена является весьма сложным процессом, так как аморфное органическое вещество керогена легко окисляется. Кероген следует выделять и хранить в атмосфере азота, особенно если порода до этого обрабатывалась органическими растворителями. В некоторых анализах керогена, о которых сообщалось в литературе, содержание кисло-

рода завышено вследствие окисления керогена при его выделении или хранении.

В последние годы вместо элементного анализа керогена стали использовать другие, более быстрые методы, например пиролиз всей породы, так что элементный анализ применяется в основном для контроля.

Пиролиз. Нагревание керогена или всей породы в бескислородной среде с выделением углеводородов называется *пиролизом*. Высокотемпературный пиролиз горючих сланцев (oil shale) для получения сланцевого масла был применен в восемнадцатом столетии и до сих пор используется в ряде стран с целью промышленного извлечения сланцевого масла. Однако при высокотемпературном пиролизе происходит крекинг не только керогена с образованием углеводородов, но и самих новообразованных углеводородов с образованием газов и низкомолекулярных ароматических углеводородов. В 1962 г. Хант [292] сообщал о низкотемпературном пиролизе керогена как методе распознавания газо- и нефтеобразующего керогена. Метод заключается в нагревании образца керогена весом 300 мг в атмосфере гелия в течение 10 мин при температурах до 400°С. Отношение метана к его гомологам, образовавшимся из керогена докембрийских кремней Ганфлинт, составило 15, а для плотных глин Монтерей в Калифорнии — 0,1. В первом случае кероген гумусовый, а во втором — сапропелевый.

В течение последних 15 лет пиролитический метод с применением ионизационного пламенного детектора (ДИП) стал использоваться как для характеристики типа органического вещества, так и уровня его зрелости. В некоторых лабораториях он вытеснил все методы экстракции, так как требует меньше времени, меньше рабочего персонала; кроме того, используются очень маленькие образцы. В основном методика заключается в нагревании 1—300 мг керогена или породы в потоке гелия со скоростью нарастания температуры 5—40°С/мин до 600—800°С. Образование углеводородов контролируется с помощью водородного ионизационного пламенного детектора. Свободные углеводороды в образце высвобождаются при температуре до 200—300°С. Точная температура зависит от запрограммированного темпа изменения температуры. Образование углеводородов в результате крекинга происходит при более высоких температурах. В некоторой геохимической литературе высвобождение свободных углеводородов посредством низкотемпературного нагревания называют *термической дистилляцией*. Термином *пиролиз* обозначают процесс высокотемпературного крекинга.

Французы первыми опубликовали подробности применения пиролиза в качестве метода исследования [72, 229]. С тех пор появился ряд статей, в которых описывались усовершенствова-

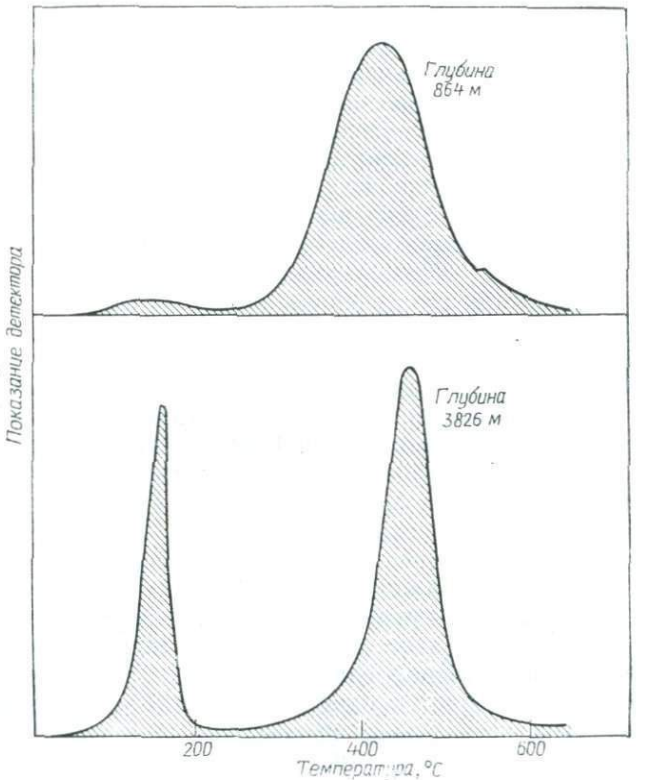


Рис. 10-11. Выход углеводородов из миоценовых глин побережья Мексиканского залива при их нагревании (по Баркеру [42]).

ния и модификации метода с целью получения различных данных [42, 109, 257, 375, 612]. Некоторые методы включают термовесовой анализ, т. е. определение весовых потерь при нагревании и определение количества образующегося CO_2.

Пример получаемых кривых представлен на рис. 10-11, заимствованном из статьи Баркера [42]. Первый пик представляет свободные углеводороды, выделившиеся при термодистилляции в результате нагревания до 250°С; второй пик характеризует углеводороды, образованные при пиролитическом расщеплении керогена породы. Небольшая высота первого пика на кривой для образца с меньшей глубины свидетельствует о том, что он еще не достиг стадии генерации нефти, тогда как высокий второй пик говорит о том, что эта порода потенциально нефтегазоматеринская. Если второй пик представляет в основном метан, это говорит о газоматеринском потенциале, тогда как наличие тяжелых углеводородов свидетельствует о нефтемате-

ринском потенциале. Высокий первый пик на нижнем графике, относящемся к более глубокозалегающей породе, говорит о том, что эта порода вступила в стадию генерации нефти и природные резервуары здесь должны быть перспективными. Для пород, не вступивших в стадию генерации нефти и газа, например современных отложений, первый пик обычно бывает невысоким, как и на верхнем графике. Если при бурении скважины проводится поинтервальный отбор шлама, то при прохождении скважиной интервала, генерирующего углеводороды, будет отмечен высокий первый пик, который далее вниз по разрезу будет затухать по мере истощения генерационного потенциала керогена. Пики также отражают переход с глубиной от тяжелых углеводородов к конденсату и к сухому газу в связи с уменьшением содержания водорода в керогене. Другим показателем степени зрелости является смещение максимума второго пика в направлении более высоких температур. При обсуждении энергии активации в гл. 4 отмечалось, что различные типы керогена требуют различной энергии активации для образования углеводородов. По мере созревания керогена для образования углеводородов требуются все более высокие температуры. В ходе бурения скважины второй пик, как показано на рис. 10—11, будет непрерывно смещаться в направлении более высоких температур. Такое сопоставление является относительным и требует применения единой методики. Изменение скорости нагревания приведет к сдвигу абсолютного температурного максимума, но относительные изменения останутся теми же.

С момента извлечения образцов шлама на поверхность Баркер хранил их в воде, чтобы избежать потерь свободных легких углеводородов. Клейпул и Рид [109] высушивали свои образцы в течение двух часов при температуре 105°С, чтобы удалить легкие углеводороды примерно до уровня C_{15+}. Применив несколько измененную методику, они установили, что высота первого пика, получаемого при температуре до 400°С, прямо пропорциональна концентрации извлекаемых углеводородов C_{15+} в породе. Второй пик в диапазоне температур 400—800°С примерно соответствует содержанию органического углерода в породе. Клейпул и Бейсингер [107] использовали температурный максимум второго пика для определения степени зрелости. Незрелые породы обычно имеют пик ниже 470°С, однако эта величина варьирует в зависимости от типа керогена, литологического состава пород и устройства пиролитической установки. Каждый исследователь должен сам калибровать приборы для определения пиков зрелости. Тиссо, Дюран и др. [612] отметили, что CO_2, образующийся при пиролизе, является показателем гумусовой (газоматеринской) природы керогена в отличие от сапропелевой (нефтематеринской).

Фракции углеводородов, характеризующих пики 1 и 2 на рис. 10-11, могут быть отобраны и детально проанализированы методом газовой хроматографии (ГХ) для определения содержания индивидуальных углеводородов. Этот метод полезен для корреляционных целей, когда необходима дополнительная информация о молекулярно-весовом распределении углеводородов. Для более точной идентификации пиков ГХ может быть применена масс-спектрометрия. Хотя методы пиролиза дают хорошие результаты при исследовании скважин, все же для контроля состава хемофоссилий или для определения возраста нефтей более желательно применять методы экстракции, так как при пиролизе не всегда образуются те же продукты, что и при естественном литогенезе. Тем не менее пиролиз может быть использован в корреляционных целях (гл. 11).

Анализ шлама и керна на буровой. Большинство геохимических методов можно применять непосредственно на буровой. Здесь в лаборатории могут быть организованы экстракция углеводородов C_{15+} из образцов весом 1—5 г, разделение экстрактов на насыщенные, ароматические и (N, S, O)-соединения, а также газовая хроматография насыщенных углеводородов с целью определения коэффициента нечетности *н*-парафинов.

Эспиталье и др. [197] для работы в поле применили французское пиролитическое оборудование. На основании анализов содержания водорода, кислорода и углерода в керогене Тиссо, Дюраном и др. [612] была разработана диаграмма H/C—O/C (рис. 10-12). На этой диаграмме представлены три типа керогена. Лейптинитовый тип (I) характерен для горючих сланцев и богхедов (см. также рис. 7-5 и 7-47). Кероген типа I характеризуется очень высоким значением H/C и низким O/C, как, например, кероген известняков мелового возраста Персидского залива и других карбонатных отложений. Кероген типа III, наоборот, характеризуется низкими значениями H/C и высокими O/C, такими же, как древесный и углистый кероген (рис. 7-5), а также витринит и инертинит (рис. 7-47). Этот кероген образовался из гумусового вещества. Промежуточное положение занимает кероген типа II, содержащий лейптинит с более низким отношением H/C, чем кероген типа I. Керогены типов I и II дают наивысшие выходы нефти и газа, тогда так из керогена типа III в основном образуется газ. Степень зрелости керогена определяется по положению образца на кривой, причем наиболее зрелые образцы попадают в нижний левый угол (см. также рис. 7-47).

Эспиталье и др. [197] решили получить ту же информацию непосредственно по целому образцу породы, исключив утомительную процедуру выделения керогена и элементный анализ. Они предположили, что содержание кислорода в керогене

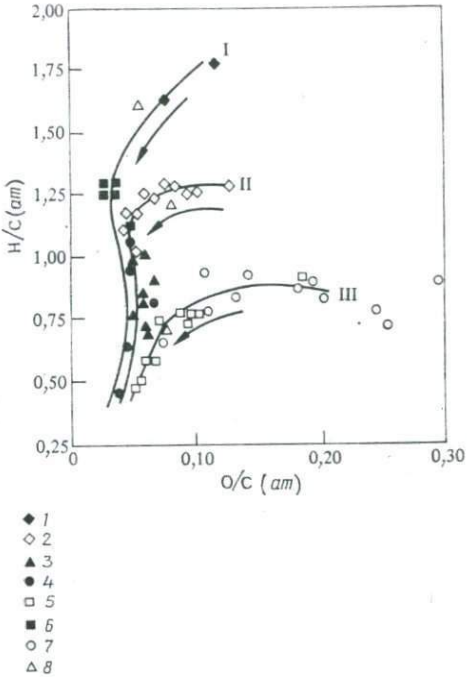


Рис. 10-12. Три типа керогена: лейптинитовый с высоким отношением H/C (тип I), лейптинитовый с низким отношением H/C (тип II) и витринит-инертинитовый (тип III) на диаграмме H/C—O/C (ат) (по Эспиталье и др. [197]).

1 — водорослевый кероген (*Botryococcus* и др.); *2* — нижний тоар, Парижский бассейн; *3* — силур, Сахара, Ливия; *4* — верхний палеозой, триас, Шпицберген; *5* — верхний мел, бассейн Дуала; *6* — мел, Персидский залив (олигостегиновые известняки); *7* — глины нижней части формации Менвилл, Западно-Канадский бассейн; *8* — другие отложения.

должно быть пропорционально количеству CO_2, высвобожденному при пиролизе, а содержание водорода — количеству высвобожденных углеводородов. Они подвергли пиролизу растертые образцы пород (50—100 мг) и чистых минералов при запрограммированном повышении температуры (20°C/мин) до 600°C. Выделение CO_2 из керогена, содержащегося в породе, происходило в основном при температурах до 400°C, тогда как CO_2 из чистых карбонатов выделялся в основном при более высоких температурах — так, из кальцита при температуре >600°C, из доломита при температуре >500°C и из сидерита при температуре >400°C. Это указывает на то, что CO_2 из карбонатов не должен смешиваться с CO_2 из органического вещества. Эспиталье с соавторами также установили, что, как показано на рис. 10-13, выход CO_2 из органического вещества пропорционален отношению O/C для керогена пород. На этом графике сопоставляются атомное отношение O/C для выделенного керогена и выход CO_2 в миллиграммах на грамм органического углерода из всей породы при нагревании до температуры, при которой еще не происходит разложения карбонатов. Выход CO_2 (в мг/г $C_{орг}$) был назван *кислородным индексом;* он может использоваться на диаграмме H/C—O/C вместо O/C.

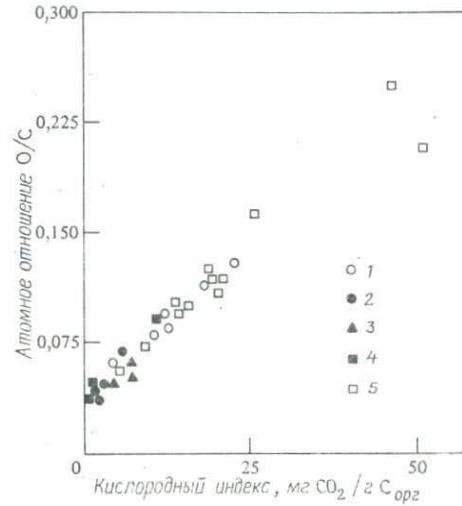


Рис. 10-13. Корреляция O/C керогена с CO_2, образованной в результате пиролиза органического вещества пород (по Эспиталье и др. [197]).

1 — Парижский бассейн; *2* — Шпицберген; *3* — Сахара, Ливия; *4* — Персидский залив; *5* — Логбаба.

Образцы пород, не подвергавшиеся экстрагированию до анализа, дают два углеводородных пика (рис. 10-11). Количество свободных углеводородов (первый пик), деленное на общее количество углеводородов (оба пика — свободные углеводороды и углеводороды, полученные в результате крекинга), называется *индексом продуктивности.* Он является мерой количества углеводородов, способных образовывать скопления. Эспиталье и др. [197] также установили, что выход углеводородов, образовавшихся вследствие крекинга (второй углеводородный пик), коррелируется с отношением H/C керогена. Выход углеводородов в миллиграммах на грамм $C_{орг}$ получил название *водородного индекса;* он может использоваться вместо H/C на диаграмме H/C—O/C.

Уровень зрелости органического вещества оценивался по диаграмме водородных — кислородных индексов, по показателю продуктивности и температуре самой верхней части второго углеводородного пика. В группах образцов, характеризующихся изменением степени зрелости, отмечается уменьшение кислородного индекса на ранней стадии катагенеза, за которым следует уменьшение водородного индекса в главной зоне нефте- и газообразования. Естественные колебания в содержании водорода в керогене могут осложнить использование водородного индекса при отсутствии двух других показателей степени зрелости. Индекс продуктивности — отношение $P_1/(P_1+P_2)$ — в зрелой зоне обычно увеличивается, если кероген обладает способностью генерировать нефть или газ. Температурный максимум второго пика образования углеводородов может быть использован для

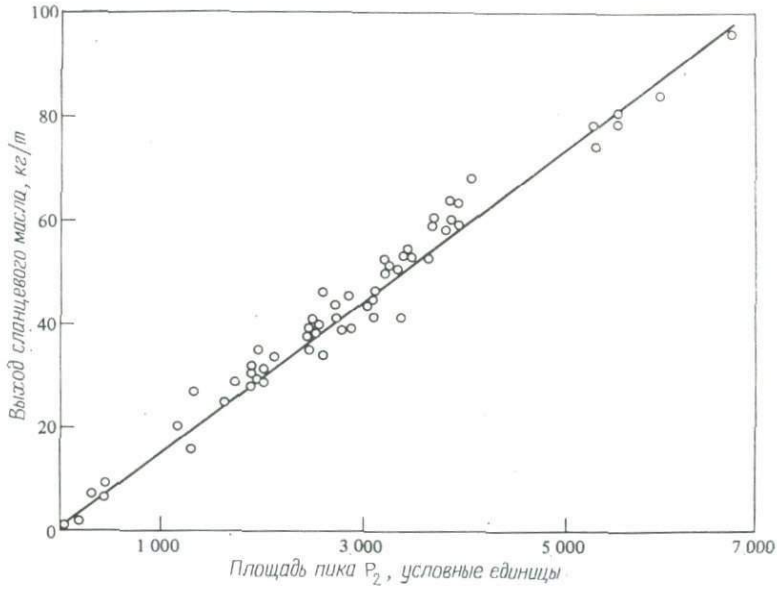


Рис. 10-14. Корреляция выхода сланцевого масла, получаемого из горючих сланцев по методу Фишера, с количеством углеводородов, образованных в результате крекинга при пиролизе (по Эспиталье и др. [197]).

определения степени зрелости керогена (незрелый, зрелый или метаморфизованный); температурный диапазон образования углеводородов зависит от ряда факторов, о чем уже говорилось выше.

Следует подчеркнуть, что результаты пиролиза, так же как и экстракции, являются относительными, поскольку различия в методике проведения исследований не позволяют получать одинаковые результаты по одним и тем же образцам. Однако интерпретация должна быть одинаковой при условии, что каждый метод оценивается по известным стандартным образцам.

В течение многих лет горючие сланцы оценивались с помощью модифицированного метода опробования Фишера, заключающегося в нагревании 100 г раздробленного горючего сланца при температуре 500°С в течение 1 ч. Выход сланцевого масла рассчитывается в баррелях или килограммах на тонну породы. Эспиталье и др. [197] отметили, что площадь второго пика, отражающего пиролиз горючих сланцев, хорошо коррелируется с выходом сланцевого масла, определенным по методу Фишера (рис. 10-14). Пиролиз образца горючего сланца весом 50—100 мг проводится в течение 20 мин, что выгодно отличает его от метода Фишера.

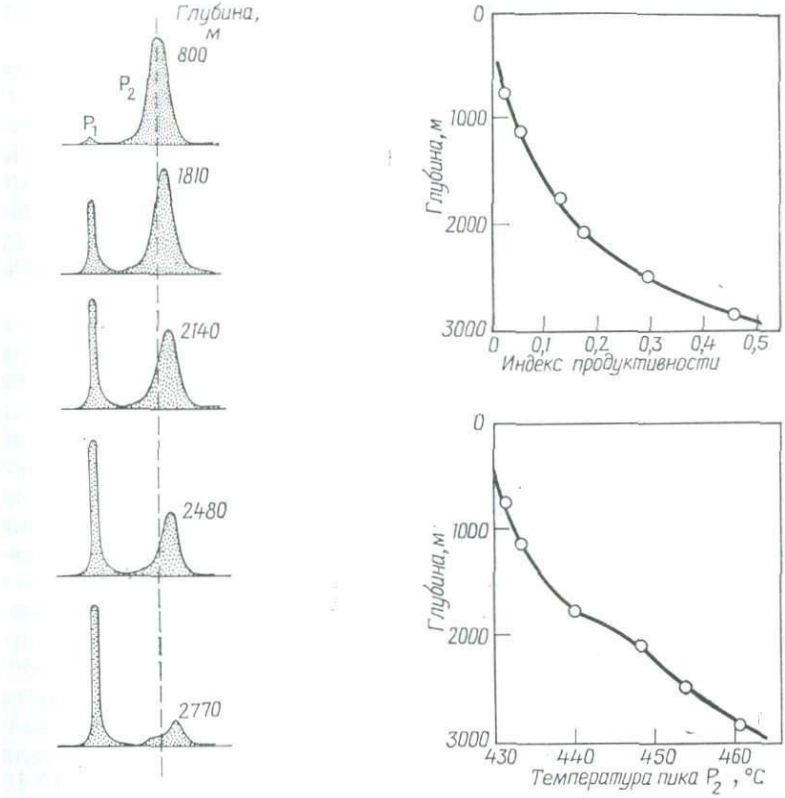


Рис. 10-15. Относительный выход углеводородов при пиролизе керна пород, находящихся на различных уровнях зрелости (по Эспиталье и др. [197]).

С глубиной количество свободных углеводородов (P_1) увеличивается, тогда как количество углеводородов, образованных из керогена (P_2),— уменьшается. Индекс продуктивности $P_1/(P_1+P_2)$ и температура пика P_2 увеличиваются с увеличением степени зрелости органического вещества пород.

График созревания керогена при погружении, основанный на результатах пиролиза, представлен на рис. 10-15 [197]. Первый и второй углеводородные пики, соответствующие двум пикам на рис. 10-11, представляют свободные (P_1) и полученные в результате крекинга (P_2) углеводороды. Рисунок основан на результатах пиролиза образцов керна кайнозойских пород из Западной Африки, отобранных в интервале глубин 800—2770 м. С глубиной количество свободных углеводородов (P_1) постепенно увеличивается, тогда как количество углеводородов, получаемых из керогена в результате крекинга (P_2), постепенно уменьшается. Индекс продуктивности $P_1/(P_1+P_2)$ соответственно увеличивается. Следует отметить, что пик P_2 на рис. 10-15

неизменно смещается в сторону более высоких температур (ср. с рис. 10-11).

Эффективность пиролиза с применением ДИП такова, что во многих лабораториях он заменил экстракцию C_{15+} и элементный анализ керогена при исследовании скважин. Пиролиз может быть легко приспособлен для исследований в поле или на исследовательских судах. С помощью методики Эспиталье и др. [197] проводилось изучение керна ряда скважин, пробуренных исследовательским судном «Гломар Челленджер» по проекту глубоководного морского бурения DSDP Национального научного фонда.

Хикок и Худ [259] разработали грубую, но простую методику быстрой оценки содержания органического вещества в шламе, известную под названием *пиролиз-флуоресценции* (ПФ). Эта методика заключается в нагревании 0,1 г образца шлама в пробирке до тех пор, пока и образец, и пробирка не накалятся докрасна. Пробирка, открытая с ненагреваемого конца, держится горизонтально, чтобы все испарения могли конденсироваться на ее холодном конце. После того как пробирка раскалится докрасна, образец охлаждается и в пробирку добавляется 3 мл 1,1,1-трихлорэтана. Раствор затем переливается в чистую пробирку, и количество растворимого флуоресцирующего материала определяется флуорометром, дополненным непрозрачным (99 %) фильтром с нейтральной плотностью. Образцы со значениями ПФ выше 20 разбавляются трихлорэтаном с целью избежать явлений самоабсорбции. Значения ПФ подсчитываются по шкале на 0,1 г образца в 3 мл растворителя с учетом соответствующего фактора разбавления. На рис. 10-16 представлены результаты пиролиз-флуоресценции шлама из скважины в бассейне Паудер-Ривер, Вайоминг, проведенной параллельно с определением содержания органического углерода [259]. Наиболее термически реакционноспособный кероген содержится в формациях Найобрара, Моури и Термополис. По данным ПФ это наилучшие нефтематеринские отложения. Часть формации Фронтиер также содержит реакционноспособный кероген. Формация Стили не представляет интереса, несмотря на то что содержание органического углерода в ней превышает 1 %. Пиролиз-флуоресценция является наиболее простым, быстрым и дешевым методом оценки шлама непосредственно на буровой независимо от того, генерировали изучаемые отложения нефть или нет.

Другой мерой содержания органического вещества является эффективный углерод $C_{эфф.}$. Для его определения образец шлама нагревается в потоке азота от комнатной температуры до 300°С со скоростью 25°С/мин. При этом удаляются свободные летучие углеводороды. Нагревание продолжается до 650°С

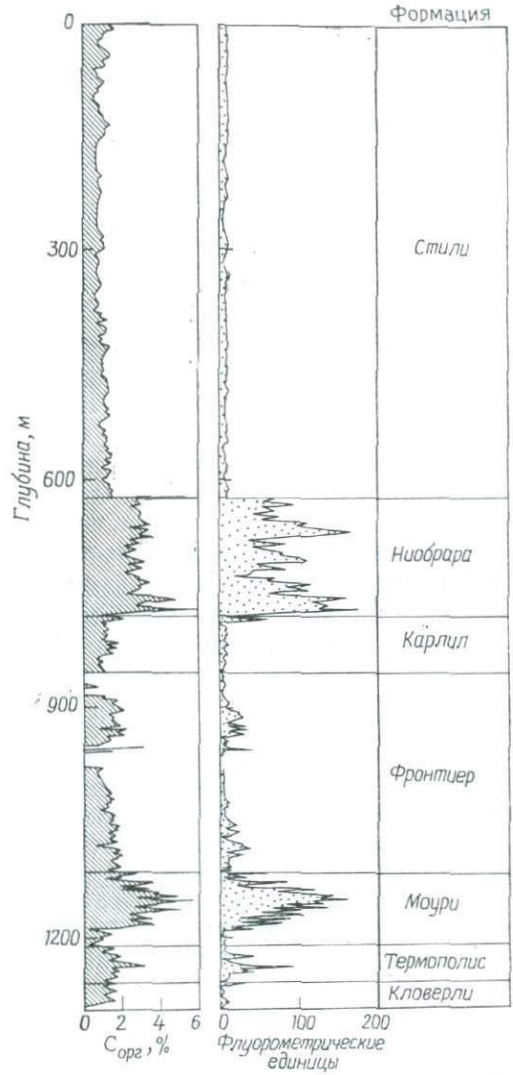


Рис. 10-16. Сопоставление содержания органического углерода с данными пиролиза-флуоресценции для меловых отложений, бассейн Паудер-Ривер, Вайоминг (по Хикоку и Худу [259]).

для расщепления углеводородов, содержащихся в керогене пород. К эффективному углероду относится 85 % углеводородов, генерируемых в диапазоне температур 300—650°С [338]. Отношение $C_{эфф}/C_{орг}$ определяет часть керогена, которая может быть термически преобразована в углеводороды. $C_{эфф}$ и водородный индекс Эспиталье и др. [197] являются способами выражения количества углеводородов, образующихся в результате

крекинга по Баркеру [42] и представленных в виде второго пика на рис. 10-11.

Пиролиз кажется простым методом, однако временами трудно получить стабильные высококачественные результаты. Вместе с геологами должна работать группа, в состав которой входят специалисты, имеющие опыт исследования образцов из скважин не только пиролитическими, но и другими методами. Небольшие изменения в методике приводят к различным результатам. Состав вмещающей породы также в некоторой степени влияет на результаты. Другой проблемой является малая величина образцов, и если такой образец не является частью крупного гомогенного образца, то полученные результаты могут быть не представительными для изучаемого разреза. При работе с маленькими образцами труднее избежать загрязнения и потерь свободных углеводородов. Тем не менее достоинства пиролиза настолько преобладают над его недостатками, что в ближайшие годы он, вероятно, станет основным методом изучения материнских пород.

Электронный парамагнитный спиновый резонанс (ЭПР, или ЭСР). При рассмотрении асфальтенов в гл. 3 упоминалось, что конденсированные ароматические структуры этих компонентов содержат свободнорадикальные центры с неспаренными электронами. В керогене, как и в асфальтенах, также имеются такие свободнорадикальные центры. Структура керогена аналогична структуре асфальтенов в том, что когда небольшие группы атомов углерода и водорода отщепляются от керогена, образуя нафтиды, из-за наличия неспаренных электронов остаются центры со свободными радикалами. Сложная структура керогена защищает и стабилизирует эти центры в течение геологического времени. С течением времени и с повышением температуры число свободных радикалов в структуре керогена увеличивается. Таким образом, показанные на левой стороне рис. 7-28 увеличивающиеся конденсация и ароматизация колец могут привести к увеличению числа центров со свободными радикалами. В конце концов высокие температуры разрушают центры со свободными радикалами. Электронный парамагнитный спиновый резонанс (ЭПР, или ЭСР) является методом, основанным на измерении числа свободных радикалов. Кероген помещается в магнитное поле известной напряженности, и через него пропускаются микроволны с определенной критической частотой. Так как свободные электроны в керогене резонируют, они попеременно поглощают и испускают микроволновую энергию. Магнитное поле определенным образом изменяется, и количество поглощенной микроволновой энергии может быть непосредственно связано с числом свободных электронов.

Пьюси [483] предложил использовать метод ЭПР (*или* ЭСР) для оценки максимальных палеотемператур отложений. Он измерил ЭПР керогена, *выделенного из керна скважин*, пробуренных в непрерывно погружающихся кайнозойских бассейнах. *Значения* ЭПР калибровались в соответствии с температурами, определенными в закрытых установившихся скважинах. Калибровочные кривые затем использовались для определения палеотемператур изучаемых образцов по данным измерения ЭПР. Позднее Пьюси распространил эту калибровку на десять бассейнов мезозойского и кайнозойского возраста *и на четыре* палеозойских бассейна.

Метод ЭПР не *завоевал широкого признания* в связи со значительным разбросом получаемых данных, и многие геохимики *рассматривают* его в качестве общего анализа, данные которого лишь косвенным образом связаны с температурой. Дальнейшие исследования показали, что другие факторы, например изменение типа органического вещества, обстановки осадконакопления (окислительная или восстановительная) и время, также влияют на спектроскопические параметры. *Поэтому* температура может быть определена таким способом только в особых случаях. *Измерение ЭПР образца после* пиролиза в некоторых случаях не показывает каких-либо изменений до достижения пороговой температуры около 100°С. Здесь сигнал ЭПР неожиданно расширяется и затем исчезает в диапазоне ~20°С. Это может быть следствием быстрой графитизации керогена (при высокотемпературном пиролизе.— *Ред.*), сопровождающейся удалением структур со свободными радикалами, которая может происходить в высокотемпературной *части нефтегенерационной* шкалы при значениях отражательной способности витринита $R^o = 1{,}2$ %. *Действительно*, ЭПР является скорее показателем структуры керогена, чем температурных изменений.

Цвет керогена. Метод, основанный на определении цвета керогена, разработанный Стэплином [580] и его коллегами, был кратко описан в гл. 7 применительно к определению степени зрелости керогена. Методика заключается в обработке образцов шлама сначала соляной кислотой, в результате чего удаляются все ионы кальция, способные *образовать фториды кальция*. Остающаяся часть осадка обрабатывается холодной плавиковой кислотой. *После центрифугирования* и отмывания применяется флотационная кислотная обработка с бромидом цинка для флотации керогена. На всех ступенях следует избегать кипячения, а также окисляющих агентов или оснований, например КОН (едкое кали), так как они разрушают часть органического вещества и приводят к частичному изменению цвета.

Из органического остатка изготовляют шлифы, которые внимательно просматриваются *несколько раз* с целью выявления

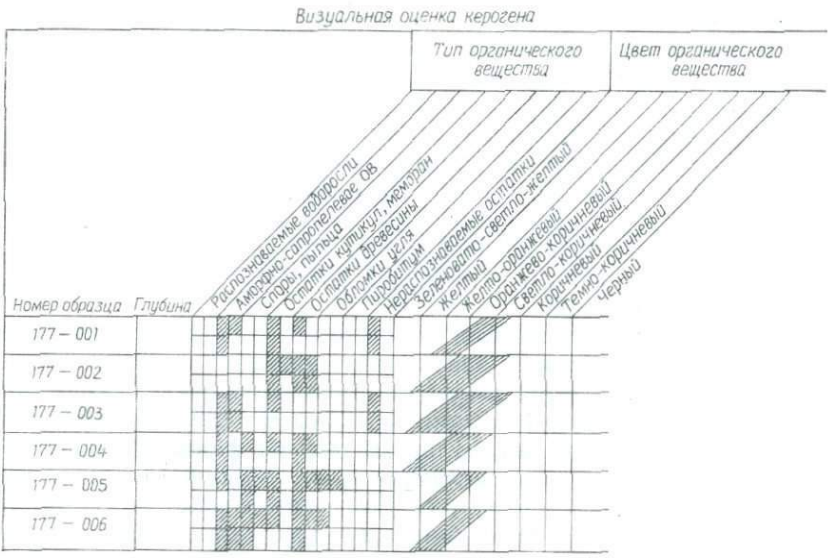
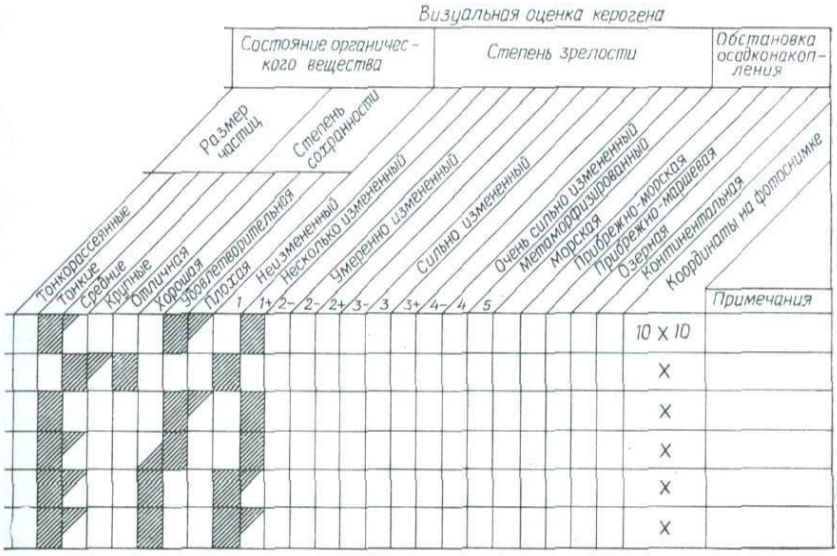


Рис. 10-17. Образец бланка для записи цвета керогена и других характеристик, получаемых при визуальном исследовании микроскопических шлифов (GeoChem Laboratories.)

мембранных кутикул одинаковой толщины. Обычно используется набор цветовых стандартов; следует обращать внимание на естественные пигменты, толщину материала и переработанное органическое вещество. Показателем степени зрелости является наименее окрашенный, автохтонный материал. Переотложенный материал имеет более темную окраску. На рис. 10-17 изображен типовой бланк для записи визуальной информации о керогене. Образцы 1, 3 и 6 в этой таблице в основном представлены аморфным керогеном, 2 и 4 — древесным и 5 — травянистым. Последний содержит большое количество спор. Цвет керогена варьирует от желтого до оранжевого, что указывает лишь на слабое созревание, характеризующееся индексом 1+, и на максимальную температуру около 50°С. Все эти образцы (рис. 10-17) представляют собой глубоководные морские осадки, и уровень их зрелости соответствует температурам, установленным на забое скважины.

Некоторые микроскопы оборудованы устройством для ультрафиолетового освещения, позволяющим измерять флуоресценцию керогена, которая также изменяется в ходе термического превращения. Использование цвета керогена Стэплином [580] при картировании нефте- и газоносных районов Западно-Канадского бассейна уже обсуждалось в гл. 7. Бержесс [87] исследовал 4600 образцов пород из скважин в различных бассейнах



мира, имеющих возраст от ордовикского до голоценового. Отложения с керогеном от оранжевого до коричневого цвета (индексы 2 и 3) обычно связаны с природными резервуарами, содержащими нефть или жирный газ. Кероген от темно-коричневого до черного цвета (индексы 4 и 5) ассоциировался либо с сухим газом, либо с резервуарами, которые вовсе не содержали углеводородов.

Грей и Буко [239] рассмотрели некоторые вопросы интерпретации цвета спор и пыльцы. Хотя давление не играет значительной роли в генерации углеводородов из керогена, некоторые изменения цвета палиноморф происходят вследствие скалывающего давления в складчатых толщах. Созревание спор в углях, очевидно, происходит быстрее, чем во вмещающих уплотненных глинах. Наличие в отложениях радиоактивных веществ также влияет на цвет спор и пыльцы. Все эти и некоторые другие факторы говорят о том, что для правильной интерпретации степени зрелости органического вещества на основании цвета керогена необходим опыт.

Отражательная способность витринита. Концентрат керогена, полученный в результате кислотной обработки пород, описанной выше, может быть использован как для визуального изучения керогена, так и для измерения отражательной способности витринита.

По методике, применяемой Доу [165], часть отмытого керогена подвергается высушиванию вымораживанием. При экстракции и высушивании образцы не следует нагревать и оставлять на открытом воздухе в течение длительного времени, так как и то, и другое влияет на величину отражательной способности. Черный высушенный порошок керогена перемешивается с медленно твердеющей эпоксидной смолой; из этой массы под прессом приготавливаются небольшие брикеты. Три брикета полируются на корундовом круге, после чего немедленно покрываются тонкой пленкой пластика для предотвращения окисления обнаженных частиц витринита. Затем брикеты помещаются под микроскоп и просматриваются при увеличении ×625—650 в масляной иммерсии. Нужна определенная практика для распознавания частиц витринита и выделения их среди других угольных мацералов. Измерения отражательной способности проводятся по 50—100 частицам витринита в одном образце. В наиболее совершенных системах компьютер выдает результаты в виде гистограмм. Число зерен регистрируется по ординате, а значения отражательной способности — по абсциссе. По окончании анализа компьютер подсчитывает среднее, медианное, и максимальное значения отражательной способности и стандартное отклонение. При этих исследованиях столик микроскопа не вращается, поэтому производится подсчет среднестатистического значения отражательной способности. В углепетрографии обычно используются максимальные, а не средние значения отражательной способности; для органического вещества высокой степени зрелости, где анизотропия максимальна, отмечается некоторый разброс величины R^o. Величина отражательной способности R^o определяется с помощью иммерсионных объективов в масляной иммерсии, тогда как величины R^a замеряются в воздухе. В советской литературе чаще приводятся значения R^a.

Среднестатистическое значение отражательной способности образца наносится на график зависимости между R^o и глубиной в полулогарифмическом масштабе (рис. 7-41). Доу [165] подчеркивал, что наиболее правильные значения R^o получаются тогда, когда данные берутся объективно, а анализируются субъективно. Записываются все данные, однако исследователь должен отмечать для каждого образца факторы, которые могут влиять на величину R^o. Например, величина R^o обычно занижается, если в образце содержится большое количество пустот, неотшлифованный витринит или отмечается загрязнение буровым раствором. Окисленный витринит и переотложенный материал характеризуются завышенными значениями R^o. Наиболее правильные значения R^o используются для построения методом наименьших квадратов линии корреляционной зависимости, угол

наклона которой зависит от геотермического градиента и скорости осадконакопления.

Окисленный витринит в глубоких горизонтах часто наблюдается вдоль основных несогласий, в отложениях, контактирующих с водами атмосферного происхождения, в красных глинах и переслаивающихся красных и зеленых глинах. Наличие окисленного витринита указывает на то, что отложения либо были размыты, либо в течение какого-то периода в их геологическом прошлом подвергались воздействию вод атмосферного происхождения.

При изучении шлама может быть установлено отсутствие витринита в отдельных интервалах в связи с тем, что глины, богатые органическим веществом, представленным в основном аморфным керогеном, содержат мало автохтонного витринита. Кроме того, в карбонатных отложениях, содержащих главным образом аморфный кероген морского происхождения, вообще нет витринита, если только они не содержат некоторого количества обломочного материала. Витринит редко встречается в ангидритах и других эвапоритах. Однако, если при бурении будет получено достаточное количество данных по хорошим частицам витринита, можно провести экстраполяцию результатов через пустые или неизученные интервалы в виде прямой линии. Следует иметь в виду, что этот метод неприменим для большинства додевонских отложений из-за отсутствия в то время наземных растений.

С увеличением степени зрелости органического вещества гистограммы среднего значения отражательной способности имеют тенденцию к расширению, так что ошибки становятся больше (рис. 10-18). К счастью, стандартное отклонение для низких значений степени зрелости органического вещества, соответствующих генерации нефти и газа, находится в допустимых пределах. Меньшая величина стандартного отклонения может быть достигнута при замерах максимальных значений отражательной способности витринита сильно измененного органического вещества, но для этого необходимо работать при вращающемся столике микроскопа.

У витринита из глубоких скважин, пробуренных в Техасе, была установлена отражательная способность $R^o = 8$ %, однако залежи углеводородов не известны в отложениях со значениями R^o, превышающими 3,5 %. Данные об отражательной способности витринита по нескольким скважинам были представлены в гл. 7, а на рис. 7-49 суммированы значения R^o для зон генерации нефти, конденсата и сухого газа.

Достоинства метода определения степени зрелости с помощью отражательной способности по сравнению с другими методами заключаются в том, что он охватывает весь темпера-

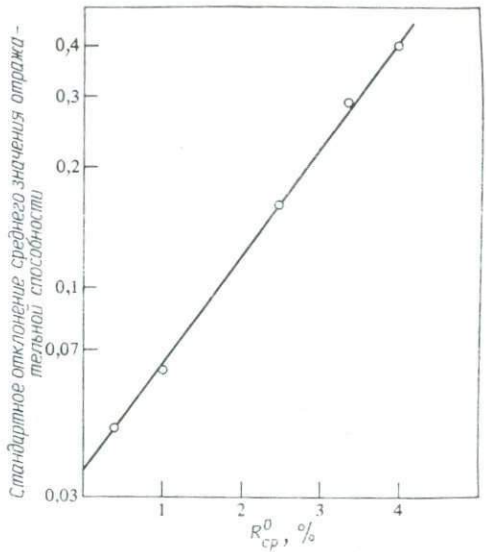


Рис. 10-18. Расширение гистограмм витринита, установленное по логарифмическому увеличению стандартного отклонения среднего значения отражательной способности при линейном увеличении значений R^o.

турный диапазон от раннего диагенеза до метаморфизма включительно. Он является наиболее полезным исследовательским методом при определении стадий зрелости в настоящем и прошлом. Однако с его помощью нельзя установить нефте- и газогенерационную способность отложений. Для выделения наиболее перспективных горизонтов наряду с определением отражательной способности следует применять пиролиз, анализ шламового газа и экстракцию углеводородов C_{15+}.

ПОКАЗАТЕЛИ БЛИЗОСТИ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА

Советские геохимики проводят систематический анализ вод, получаемых при опробовании пластов или связанных с нефтяными месторождениями, так же как и поверхностных вод из озер, ручьев и рек, определяя в них содержание различных органических и неорганических соединений, например фенола, нафтеновых кислот, спиртов, органической серы, аммония, азота, бора, иода, и брома, так же как и обычных ионов — хлорида, бикарбоната, сульфата, натрия, калия, кальция и магния. Карцев [329] в своей книге по гидрогеологии нефтяных и газовых месторождений рассматривает возможность использования некоторых из этих анализов для прогнозирования нефтяных и га-

зовых залежей. Содержание фенола в водах нефтяных месторождений северо-западного Кавказа варьирует от 1 мг/л (или млн$^{-1}$) до более чем 10 мг/л, тогда как в ненефтеносных районах оно обычно не превышает 1 мг/л. На ранних этапах бурения в Западной Сибири по ряду безрезультатных скважин было отмечено сильное увеличение содержания фенола и других органических соединений в северном направлении. Геохимики предсказали нефтяные залежи к северу от безрезультатных скважин, и последующее бурение подтвердило их прогноз. В девонских минерализованных водах Волго-Уральской нефтеносной провинции содержание аммония никогда не опускается ниже 100 мг/л, тогда как в ненефтеносных районах около Москвы воды девонских отложений содержат менее 60 мг/л аммония. Карцев установил, что одни химические компоненты образуются в результате воздействия нефти и газа на подземные воды, в то время как другие вынесены из отложений, находящихся в условиях, благоприятных для генерации и аккумуляции нефти и газа. Первые могут являться прямыми показателями близости залежей нефти и газа, сопоставимыми с углеводородными газами, диффундирующими из залежи, а вторые могут служить в качестве косвенных признаков при региональных поисках.

Сложность применения многих из этих показателей заключается в том, что они могут образовываться либо из органического вещества осадочных пород, либо из скоплений нефти и газа, и химический состав пластовых вод может сильно влиять на их концентрации. Алиев и др. [10] считают, что на образование высоких концентраций иода, брома, аммония и бора влияют не скопления нефти и газа, а геологические условия, благоприятные как для образования нефти, так и для накопления этих химических веществ. Богомолов и др. [71] пришли к выводу, что наивысшие концентрации аммония связаны с реликтовыми водами с низким pH. Кроме того, содержание аммония в карбонатах и эвапоритах выше, чем в песчано-глинистых комплексах, вероятно, вследствие связывания аммония слабо уплотненными глинами. Штогрин [542] считает, что высокая концентрация аммония в пластовых водах свидетельствует о процессах разрушения нефтяной залежи.

Зингер и Кравчик [686] установили, что концентрация C_3H_7OH и высших спиртов недалеко от залежей нефти и газа варьирует от 1 до 8 мг/л, тогда как фоновые значения для непродуктивных районов составляют 0—1 мг/л. Они также исследовали соединения органической серы в подземных водах и пришли к выводу, что их содержание обычно повышается вблизи залежей нефти и газа. Хитчон и Хорн [274] провели статистическое исследование с применением дискриминантного анализа 438 образцов пластовых вод из Альберты, Канада,

которые были проанализированы на Cl^-, Br^-, I^-, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+} и Na^+. Они установили, что продуктивные и непродуктивные районы могут быть выделены в палеозойских отложениях с помощью I и Mg, а в мезозойских — с помощью Cl^- и Na^+.

Индикаторы, рассмотренные в этом разделе, не использовались при глубинных поисках в США в связи с тем, что 1) разведочные скважины очень редко апробируются с помощью испытателя пластов, 2) отбор проб воды из скважин также производится слишком редко, чтобы по ним можно было делать сопоставления, и 3) до сих пор нет единого мнения относительно ценности этих индикаторов при глубинных исследованиях по сравнению с другими, испытанными методами. Применение этого метода в СССР, вероятно, объясняется тем, что гидрогеохимические индикаторы дали очень хорошие результаты при поисках руд и других полезных ископаемых.

Наиболее полезным показателем близости залежей нефти и газа в США считаются бензол и другие растворимые углеводороды, о чем уже упоминалось выше. Они могут использоваться при оконтуривании залежи и определении положения непродуктивной скважины относительно залежи.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Залежи нефти и газа приурочены к осадочным комплексам, характеризующимся высоким содержанием углеводородов. Поиски и разведка должны производиться в районах и формациях с благоприятными данными газового каротажа, а также там, где по результатам изучения керна и шлама установлено относительно высокое содержание углеводородов в тонкозернистых породах.

2. Картирование выхода газа по данным газового каротажа может способствовать выявлению районов, перспективных на нефть и газ. В Западно-Канадском бассейне зона жирного газа в уплотненных глинах простирается от района Пис-Ривер на юг Альберты до границы со США. Основная добыча нефти производится из этой зоны жирного газа. К западу и северо-западу от нее с помощью газового каротажа установлен сухой газ; природные резервуары здесь содержат только газ. В районе Реджайны, Саскачеван, по всему разрезу от кембрия до мела газовый каротаж не обнаружил присутствия газа. Промышленных залежей в этом районе не установлено.

3. С помощью анализа газа и бензиновой фракции, содержащихся в мокром шламе, можно установить, являются ли исследуемые отложения перспективными на нефть и газ. На глубине, эквивалентной порогу интенсивной нефтегенерации, от-

мечается значительное повышение содержания жирного газа и бензина в шламе. На бóльших глубинах переходу от нефтяных залежей к газовым соответствует смена жирного газа в шламе сухим. В Западно-Канадском бассейне переход от жирного газа к сухому может быть установлен по повышению пластовых температур в западном направлении, к предгорьям Скалистых гор.

4. Содержание углеводородных газов в пластовых водах может служить региональным показателем, позволяющим выделить продуктивные районы среди непродуктивных; однако для обнаружения скоплений углеводородов этот метод менее эффективен.

5. Для оценки материнских пород, типа исходного вещества и степени зрелости широко используется экстракция углеводородов C_{15+}. Этот метод позволяет получать наиболее детальную информацию о распределении типов углеводородов и изменениях биогенных углеводородов, например стеранов и пентациклических тритерпанов. Кроме того, с его помощью определяется коэффициент нечетности *н*-парафинов. Все эти данные могут быть получены при исследовании керна, шлама или невыветрелых тонкозернистых пород из обнажений.

6. Пиролиз-газовая хроматография породы или концентрата керогена позволяет отделить свободные углеводороды от углеводородов, образованных в результате термического разложения керогена. С его помощью может быть определен материальный баланс процесса нефтегазообразования посредством количественных измерений весовых потерь и всех выделенных газов. Он позволяет получать информацию, почти аналогичную получаемой при анализе газа и бензина, содержащихся в шламе, и при экстракции углеводородов C_{15+}. К достоинствам этого метода следует отнести быстроту получения результатов, меньшую стоимость и возможность использования очень маленьких образцов. Пиролиз-флуоресценция — простой быстрый метод, удобный для проведения стандартных исследований большого числа образцов непосредственно на буровой.

7. Элементный анализ керогена используется для проверки данных, полученных с помощью других исследований. Этот метод дорогой и требует больших затрат времени, поэтому он не может использоваться для массового исследования шлама при бурении. Концентраты керогена, полученные из подвергшихся экстрагированию пород, легко окисляются. Этим объясняются случаи завышения данных о содержании кислорода.

8. Определение цвета керогена для установления степени зрелости органического вещества может проводиться как по невыветрелым образцам из обнажений, так и по образцам из скважин. Этот метод использовался при изучении районов и отло-

жений, благоприятных для поисков нефти и газа. Он наиболее эффективен, если является частью обычных палинологических исследований, так как для правильной интерпретации цвета необходим опыт.

9. Определение отражательной способности витринита является наиболее полезным методом установления стадий зрелости органического вещества осадочных пород на современном этапе и в прошлом. Оно может проводиться не только по свежим образцам из скважин, но и по образцам невыветрелых пород из обнажений и по старому шламу. Этот метод применим для большего температурного интервала, чем метод определения цвета керогена; кроме того, он позволяет получать такую геологическую информацию, как мощность эродированных отложений и изменение геотермических градиентов во времени. Этот метод не дает оценки нефте- и газогенерационного потенциала отложений, поэтому его рекомендуется использовать совместно с методами экстракции и пиролиза.

10. Химические соединения и элементы, содержащиеся в пластовых водах, такие, как фенол, спирты, аммиак, органические соединения серы, иод и бром, с некоторым успехом применялись в СССР в качестве региональных индикаторов нефти и газа. В США они не использовались из-за несистематического опробования пластовых вод и применения других менее дискуссионных методов. Некоторые растворимые углеводороды использовались в США в качестве индикаторов близости залежей углеводородов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Hitchon B. (ed.). Application of geochemistry to the search for crude oil and natural gas. Journal of Geochemical Exploration, 7(2), Special Issue, 293 p., 1977.

Соколов В. А., Григорьев Г. Г. Методика и результаты газовых геохимических нефтегазопоисковых работ.— М.: Гостоптехиздат, 403 стр., 1962.

Глава

11

КОРРЕЛЯЦИЯ НЕФТЕЙ

Корреляция нефтей, а также нефтей и предполагаемых материнских пород помогает геологам выявлять новые продуктивные зоны и расширять старые. Когда в малоисследованном районе обнаруживают несколько залежей нефти, возникает вопрос о латеральной протяженности и вертикальной мощности продуктивной зоны. Содержит ли данная толща пород нефти одного или разных типов? Связаны ли эти нефти с залежами, расположенными выше или ниже по разрезу? Могут ли известные нефтепроявления быть связаны с подземными залежами? Связана ли нефть залежи, образовавшейся у поверхности несогласия, с нефтями или материнскими породами в подстилающих отложениях? Можно ли по изменениям в составе нефти проследить пути вторичной миграции (в проницаемых породах до аккумуляции в резервуаре) или третичной миграции (перемещение залежей)? Если бы сопоставление нефтей и материнских пород позволило установить источник нефти каждой залежи в бассейне, то бурение можно было бы сосредоточить на площадях, связанных с определенными материнскими породами.

Современные аналитические методы настолько совершенны, что совсем нетрудно установить сходство или различие между пробами нефти, взятыми из природного резервуара, углеводородами из материнских пород или нафтидами из поверхностного проявления. Гораздо труднее объяснить, как изменяется нефть во время миграции из материнских пород в коллекторы или в самих коллекторах и почему две нефти одного и того же происхождения испытывают разные физические и химические изменения после аккумуляции. При этом обычно сравниваются не сами нефти, а такие соединения в нефтях, которые могут подвергаться наибольшому или наименьшему воздействию со стороны факторов окружающей среды, таких, как вымывание водой, биодеградация и термическое преобразование.

Пробы нефти следует отбирать в стеклянные бутылки или пузырьки, крышки которых изнутри выстланы алюминиевой фольгой. Некоторые пластмассовые баллоны теряют углеводороды вследствие диффузии последних, а из металлических емкостей в нефть могут попадать рассеянные элементы.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Промышленные лаборатории устанавливают коммерческую стоимость вновь открытой нефти, определяя ее плотность (в градусах Американского нефтяного института, °API), вязкость, температуру текучести и содержание серы. Нефть подвергают перегонке, чтобы определить объем бензина, керосина, газойля и остатка. Более детальные анализы: определение содержания парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, а также азота, ванадия и никеля — проводят для того, чтобы установить, какие процессы происходят во время перегонки и крекинга нефти. Хотя многие методы анализов нефтей разработаны в промышленных лабораториях, они требуют значительной модификации для использования при решении геологических проблем. В промышленных лабораториях анализы проводят на больших пробах нефти (несколько литров), а геохимики имеют дело с экстрактами из материнских пород, извлекаемыми в количестве нескольких миллилитров.

Перегонка. Исторически нефти были подразделены на две большие группы: парафиновые и асфальтовые. Это подразделение было основано на содержании твердых парафинов или асфальта в нефтяном остатке. В каждой из этих групп нефти сопоставлялись с помощью кривых разгонки. Недостатком этой ранней классификации являлось то, что многие нефти являются смешанными и не могут быть точно отнесены к группе парафиновых или асфальтовых нефтей. Кроме того, при простой перегонке не определяется химический состав фракций, а это важно для правильной классификации нефтей.

В конце 20-х годов нашего века Горнорудное бюро США стало использовать для сопоставления нефтей метод перегонки Хемпела. Этот метод заключается в том, что отбирается 10 фракций нефти в диапазоне температур 50—275°С с интервалами в 25°С при атмосферном давлении и 5 фракций в диапазоне 200—300°С при давлении 40 мм рт. ст. Позднее Гарольд М. Смит [554] из Горнорудного бюро США предложил индекс корреляции CI для химической характеристики дистиллятных фракций. Смит вывел эмпирическую зависимость между удельным весом G при 16°С и средней температурой кипения фракции в градусах Кельвина К:

$$CI = \frac{48\,640}{K} + 473{,}7G - 456{,}8.$$

Для нормальных парафинов CI равно нулю, для циклогексана — 51,4, для бензола — 100 и для полициклических ароматических соединений выше 100. Для метилнафталина CI составляет 125.

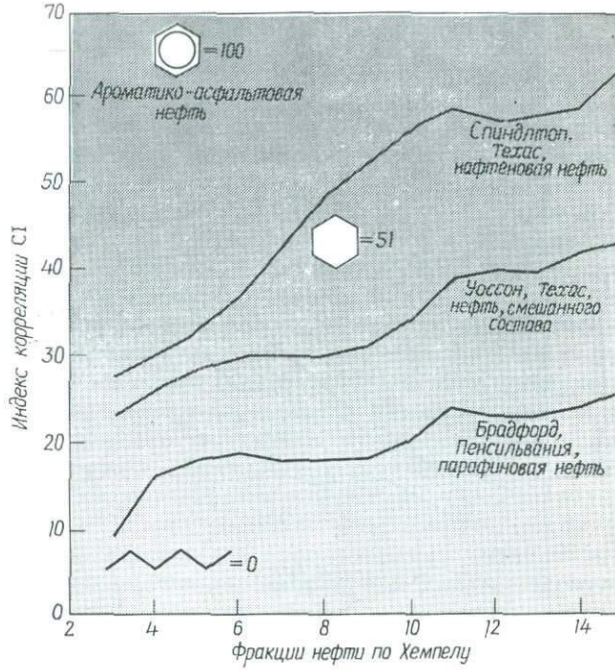


Рис. 11-1. Типы нефти, выделенные с помощью корреляционных индексов CI (по Мак-Кинни и др. [402]).

Показаны кривые для типичных нафтеновых, смешанных и парафиновых нефтей.

На рис. 11-1 дана характеристика состава нефти на основе индексов корреляции. Самый низкий индекс корреляции (<25) имеют парафиновые нефти; *нефти смешанного состава*, нафтеновые и ароматико-асфальтовые имеют соответственно все более высокие индексы корреляции. Высококипящие фракции характеризуются более высокими значениями CI в связи с увеличением в них содержания циклических структур (гл. 3). Общий вид кривых CI обычно таков, как на рис. 11-1; явным преимуществом этого метода является то, что он позволяет определить углеводородный тип каждой фракции. Так, *на рис. 8-23 вся* девонская нефть из третьего горизонта песчаника Венанго парафиновая, а нефть из первого и второго горизонтов песчаников в *легких фракциях* нафтеново-ароматическая вследствие биохимической деструкции парафинов.

Исследователями Горнорудного бюро США были построены тысячи кривых корреляционных индексов. Геологи и инженеры-нефтяники широко используют их в своей работе. Сопоставление нефтей из штатов Юта и Колорадо и пенсильванских

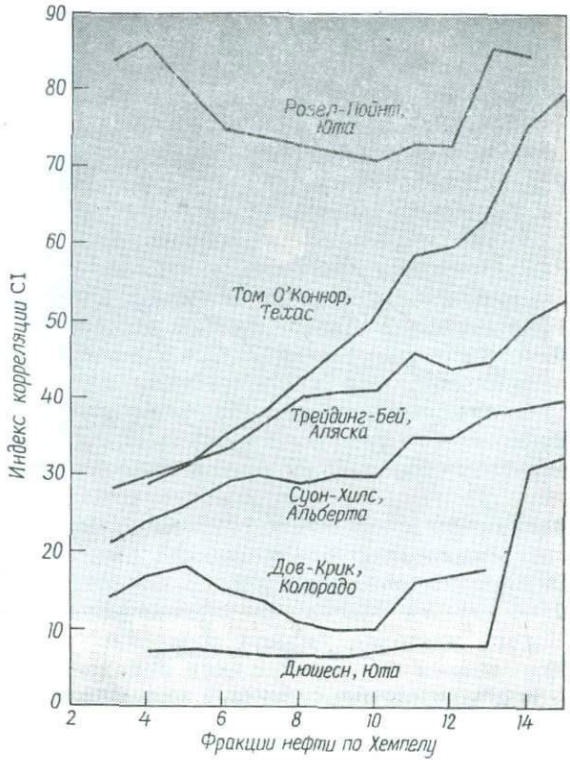


Рис. 11-2. Кривые корреляционных индексов для различных нефтей.
Использованы данные Уэнгера и др. [653]; Мак-Кинни и др. [402]; Уэнгера и Морриса [652]; Бласко и др. [60]; Дули и др. [159].

нефтей на основе индексов корреляции было продемонстрировано соответственно на рис. 6-27 и 8-23. На рис. 11-2 показаны кривые корреляционных индексов для некоторых нефтей США и Канады. Нефти месторождений Дов-Крик и Дюшесн парафиновые, хотя в высококипящих фракциях последней присутствует много нафтеновых соединений. Нефть месторождения Суон-Хилс имеет переходный состав, а месторождения Том О'Коннор — высоконафтеновая, содержащая ароматические углеводороды в высококипящих фракциях. Высокие значения CI могут быть также результатом присутствия в тяжелых фракциях сернистых и азотистых соединений, но эта нефть содержит лишь 0,16 % серы. Следовательно, высокие значения CI связаны в основном с ароматическими соединениями. Нефть Розел-Пойнт ароматико-асфальтовая; содержание серы в ней составляет 12 %. Большие значения CI для всех фракций частично

обусловлены присутствием сернистых соединений. Все нефти, рассматриваемые на рис. 11-2, отличаются характерными кривыми корреляционных индексов. Этот метод нельзя использовать для сопоставления нефтей и материнских пород, потому что для него требуются слишком большие образцы. Кроме того, на смену дистиллятным методам приходят более быстрые и совершенные аналитические методы, например газовая хроматография. Однако огромный объем данных определения корреляционных индексов, накопленный за последние 35 лет Горнорудным бюро США, является источником информации, ценным и в научном, и в практическом отношении.

Один из недостатков этого метода, как и любого метода, основанного на использовании физических свойств нефти, состоит в том, что он не позволяет определить соотношение различных углеводородных колец и цепей. Значения CI около 50 могут характеризовать смесь нафтенов, ароматических соединений и нейтральных смол с парафиновыми боковыми цепями разной длины. Для более точной химической характеристики дистиллятных фракций используют кольцевой анализ Ватермана. Этот метод заключается в использовании показателя преломления, плотности, молекулярного веса и данных элементного анализа для определения структурно-группового состава фракций выше бензиновой [631]. С появлением масс-спектрометрии, позволяющей непосредственно определять содержание циклических структур разных типов, этим методом перестали пользоваться.

Хроматография. Разделение компонентов смеси, основанное на различиях их распределения между подвижной и стационарной фазами, называется *хроматографией.* Для того чтобы это разделение произошло, компоненты смеси должны различаться по способности сорбироваться этими двумя фазами.

Метод хроматографии был открыт русским ботаником Цветом, который использовал двухфазную систему жидкость — твердое вещество для разделения пигментов зеленых листов. Он пропускал экстракт петролейного эфира из листьев через вертикальную колонку сухого сахарного порошка и наблюдал выделение двух зеленых пигментов (хлорофиллы А и В) и нескольких желтых пигментов (каротиноиды). Этот метод был назван *хроматографией,* так как он был использован для разделения окрашенных веществ, но с таким же успехом его можно использовать для разделения бесцветных веществ.

Газовая хроматография. При газовой хроматографии молекулы углеводородов распределяются внутри колонки между движущейся газовой фазой и высокомолекулярной стационарной жидкой фазой. Смесь анализируемых углеводородов вводят в поток инертного газа-носителя, например гелия или азота,

который движется внутри длинной (0,3—9 м) колонки. Это может быть капиллярная колонка, покрытая тонкой пленкой жидкой фазы, или колонка большего диаметра (3,175 мм и более), заполненная тонко размельченным порошком-субстратом, который покрыт жидкой фазой. Молекулы углеводородов в смеси неизвестного состава различаются по длительности пребывания в растворенном состоянии в жидкой фазе. Обычно небольшие молекулы парафиновых углеводородов удерживаются самое короткое время, крупные молекулы — дольше всего. Например, когда через колонку, покрытую неполярным силиконовым маслом, пропускают смесь CH_4, C_4H_{10} и C_8H_{18} в потоке гелия, быстрее всего выделяется метан, октан удерживается дольше всего. Отрезок времени между моментом введения какого-то углеводорода и моментом регистрации его детектором, находящимся в конце колонки, называется временем удерживания. Иногда два углеводорода могут иметь одинаковое время удерживания. В таком случае их можно разделить, используя колонки с разными субстратами. Детектор на конце колонки определяет количество каждого соединения, которое непосредственно регистрируется или обрабатывается интегратором с записью цифровых данных на ленте. Газохроматографические ячейки с детекторами по теплопроводности обычно используют при каротаже скважин для контроля за концентрацией метана и тяжелых углеводородных газов во время бурения.

Газовый хроматограф обеспечивает более точное разделение углеводородов с близкими температурами кипения, чем ректификационная колонка. Эффективность ректификационных колонок, таких, как колонка, показанная на рис. 3-6, зависит от числа тарелок; каждая тарелка соответствует однократной дистилляции смеси из жидкого состояния в парообразное, как в колбе Силлимена. Колонка, изображенная на рис. 3-6, имеет 16 тарелок. Если ректификационные колонки заполнены не тарелками, а спиралями для обеспечения лучшего контакта пара с жидкостью, эффективность колонки выражается в числе теоретических тарелок.

Прежние ректификационные колонки, например те, которые были использованы при проведении исследований по Проекту № 6 Американского нефтяного института, представляли собой высокие (4,6 м) стеклянные колонки, заполненные металлическими спиралями с эффективностью, эквивалентной 200 теоретическим тарелкам. Эффективность современных колонок с вращающейся лентой составляет около 1000 тарелок, а эффективность газового хроматографа с высокой разрешающей способностью соответствует нескольким тысячам тарелок. Эта разница будет более понятной, если представить себе, что современный газовый хроматограф позволяет приблизительно за 2 ч

определить содержания более 100 углеводородов в низкокипящей (C_1—C_{12}) фракции нефти. Чтобы сделать такие измерения методом перегонки, потребовались бы сотни человеко-часов.

Методом газовой хроматографии анализируют очень небольшие пробы. Он не позволяет обрабатывать огромные количества вещества, что имеет место при очистке нефти, где главным методом разделения компонентов нефти до сих пор является перегонка. Метод газовой хроматографии можно модифицировать для разделения небольших количеств чистых углеводородов, используя *препаративный* газовый хроматограф. Однако объем получаемых фракций все же гораздо меньше, чем при использовании хорошей ректификационной колонки с вращающейся лентой.

Имеется так много разных типов газохроматографических колонок и субстратов, что для решения частной проблемы или при установке аналитического оборудования лучше обратиться за консультацией к специалисту. Современные газовые хроматографы имеют набор разных колонок и детекторов, что позволяет решать почти любые задачи. Например, Мартин и Уинтерс [417] определили 78 углеводородов во фракции C_3—C_{10} одиннадцати нефтей, пользуясь для разделения насыщенных компонентов спиральной капиллярной колонкой длиной 152 м с 1-октадеканом, а для разделения ароматических соединений — спиральной капиллярной колонкой длиной 244 м, покрытой полиэтиленгликолем. Колонки помещали параллельно с делителем потока для введения пробы. Чтобы отсеять углеводороды тяжелее C_{10}, была использована задерживающая колонка длиной 2,4 м с силиконовым каучуком (G. E. SE-30) на хромосорбе W. Позднее Мерчент [424] провел газохроматографический анализ насыщенных и ароматических углеводородов в диапазоне C_5 — C_{12}. В капиллярную колонку из нержавеющей стали длиной 60 м, покрытую смесью сквалана и Kel-F40, была введена проба объемом около 0,5 мкл. За 80 мин Мерчент определил 90 компонентов этой искусственной смеси углеводородов. Более подробно применение газожидкостной хроматографии в геохимии рассмотрено Дугласом [162]. Этому вопросу посвящена также работа Мак-Нэйра и Бонелли [403].

Состав фракции нефти, содержащей соединения с более чем десятью атомами углерода в молекуле, настолько сложен, что обычная газохроматографическая колонка не позволяет разделить все углеводороды. Эти пробы могут быть подвергнуты предварительному разделению при помощи адсорбционной хроматографии. Состав узких фракций, полученных с газохроматографических колонок, может быть исследован методом масс-спектрометрии. Ценным нововведением является использование усовершенствованных стеклянных капиллярных колонок высокого

разрешения, позволяющих производить непосредственное разделение очень сложных смесей соединений тяжелее C_{10}. С помощью этого метода был проведен анализ примесей дизельного топлива в водопроводной воде и основных компонентов табачного дыма [243, 244].

Жидкостная (колоночная) хроматография. Жидкостная (колоночная) хроматография близка к первоначальному методу Цвета в том отношении, что жидкой фазой служит растворитель, а стационарной фазой в колонке обычно является силикагель или окись алюминия. Концентрированный раствор нефти в гексане вводят в верхнюю часть колонки. Затем через колонку пропускают гексан для элюирования парафиново-нафтеновой фракции, в то время как ароматические и гетероциклические соединения остаются на колонке. Их элюируют последовательно циклогексаном, хлороформом и метиловым спиртом. Дальнейшее разделение парафиново-нафтеновой фракции осуществляется путем аддукции мочевиной и тиомочевиной. При этом образуются кристаллические комплексы (аддукты) мочевины и тиомочевины, например, с *н*-алканами, в то время как другие соединения остаются в растворе. Шисслер и Флиттер [519] перечисляют в своей работе соединения, образующие комплексы с мочевиной и тиомочевиной при 25°С. Этот метод дает более точные количественные результаты при низких температурах, например при —25°С [574]. Для отделения *н*-парафинов от изопарафинов и циклопарафинов применяют также молекулярные сита [449, 69]. Разделение смесей углеводородов хроматографическими методами, путем аддукции мочевиной и с помощью молекулярных сит должно контролироваться другими методами, например масс-спектрометрическими, потому что все перечисленные методы разделения не дают количественных результатов. По данным Бестужева [55], при использовании молекулярных сит для выделения *н*-парафинов из нефтей месторождений Хасси-Мессауд и Катар были получены продукты, содержащие соответственно только 26 и 16 % *н*-парафинов, очевидно, вследствие выделения также нафтеновых колец с длинными углеводородными цепями.

В табл. 11-1 сравнивается элюирующая способность или способность перемещать полярное соединение вдоль по колонке ряда растворителей, обычно используемых для разделения нефти. Нефти содержат как неполярные парафиновые углеводороды, так и полярные азот-, серо- и кислородсодержащие соединения. Поэтому сначала применяют наименее полярные растворители, постепенно переходя к более полярным. В табл. 11-1 перечислены в порядке увеличения их активности твердые вещества, служащие в качестве стационарной фазы.

Таблица 11-1

Подвижные и стационарные фазы, используемые в колоночной хроматографии

Относительная элюирующая способность подвижных растворителей		Относительная активность стационарных адсорбентов
Увеличение элюирующей способности или увеличение полярности	Гексан	Целлюлоза
	Циклогексан	Сахар
	Четыреххлористый углерод	Сульфат кальция
	Бензол	Силикагель
	Хлороформ	Окись магния
	Диэтиловый эфир	Окись алюминия
	Ацетон	Активированный уголь
	Метиловый спирт	

Усиление активности

Высокоактивные вещества используют для выделения менее полярных соединений.

Фракции нефти с температурами кипения выше 400°С содержат много азотистых, сернистых и кислородных соединений, которые могут быть частично выделены при помощи специальных адсорбентов. Анионо- и катионообменные смолы могут быть использованы для выделения кислот и оснований, а тяжелые металлы — для образования комплексов с другими соединениями. Джуэлл и др. [318] определили состав тяжелых фракций нескольких нефтей, используя комплексные методы адсорбционной хроматографии.

Гельпроникающая хроматография применяется для выделения соединений высоких молекулярных весов определенного диапазона из сложных тяжелых фракций нефти. Полимерные гели с поперечными связями имеют отверстия, в которых задерживаются молекулы определенного размера, в то время как более крупные молекулы проходят дальше. Путем подбора соответствующих растворителей и гелей можно контролировать размер улавливаемых молекул. Бейкер и Смит [39] выделили производные хлорофилла с молекулярным весом от 500 до 1500 из растворимого органического вещества осадочных пород, пропуская раствор экстракта в тетрагидрофуране через «сефадекс» LH-20. Мак-Кей и Лейтам [400] использовали гельпроникающую хроматографию и флуоресцентную спектрометрию для определения полиароматических систем, содержащих от 5 до 8 колец.

В тонкослойной хроматографии стационарной фазой является тонкий слой адсорбента на держателе, например на предметном стекле. Разделяемая смесь наносится в виде пятна на нижнюю часть предметного стекла, а элюирующий растворитель движется вверх по предметному стеклу под действием капиллярных сил. Разделение происходит на предметном стекле. Тонкослойная хроматография позволяет производить быстрый анализ очень небольших проб.

Масс-спектрометрия. Масс-спектрометр определяет химические соединения по их молекулярному весу или массе ионизированных фрагментов молекул. Углеводороды, введенные в масс-спектрометр, испаряются и бомбардируются электронами, которые ионизируют некоторые молекулы. В зависимости от напряжения ионизируются различные исходные молекулы. Некоторые ионизированные молекулы распадаются на дочерние ионы с характерной картиной фрагментации для каждого типа молекул. В сущности это означает распад крупной молекулы на несколько ионизированных молекул меньшего размера. Ионы, летящие с большой скоростью, распределяются в магнитном поле по массам. Детектор сканирует и регистрирует количество всех масс. Пробы весом менее 1 нг (10^{-9} г) могут быть проанализированы до массы 2000 за несколько секунд. Так как полученный спектр может включать пики нескольких сотен ионов, содержащихся в разной концентрации, интерпретация его затруднена. Поэтому лучше всего интерпретировать масс-спектры чистых соединений (один пик), выделенных с помощью газового хроматографа. Неизвестные соединения определяют путем сравнения масс-спектров исследуемого образца с известными эталонными спектрами. Наиболее усовершенствованные спектрометры соединены с компьютером, в ячейках памяти которого содержатся сведения о всех известных соединениях. Компьютер дает наиболее вероятное определение различных соединений.

В хромато-масс-спектрометрии газовый хроматограф используется для разделения смесей углеводородов, а масс-спектрометр — для определения газохроматографических пиков, т. е. как детектор.

Масс-спектрометрия высокого разрешения особенно важна для анализа высокомолекулярных фракций нефти. В табл. 11-2 приведен типичный пример определения группового состава высококипящей фракции нефти методом масс-спектрометрии [217]. Для более подробной характеристики любой фракции нефти проводится масс-спектральный анализ отдельных структур в каждой группе. Прекрасная обзорная работа по масс-спектрометрам высокого разрешения и их применению в органической геохимии написана Берлингеймом и Шнёсом [89].

Таблица 11-2

Групповой состав фракции нефти, кипящей при 343—427 °С, по данным масс-спектрометрии высокого разрешения

Группа соединений	% объема нефти		
	Аравийский полуостров	Калифорния	Луизиана
Насыщенные углеводороды			
Парафины	21	2	4
Нафтены			
Неконденсированные	7	9	11
Конденсированные			
Бициклические	4	9	11
Трициклические	2	8	9
Тетрациклические	3	10	11
Пентациклические	4	4	8
Гексациклические	0	—	—
Все насыщенные	41	46	57
Ароматические углеводороды			
Алкилбензолы	8	7	5
Бензоциклопарафины	2	7	4
Бензодициклопарафины	2	5	4
Нафталины	0,6	2	2
Аценафтены	1	5	2
Флуорены	4	6	5
Фенантрены	10	12	13
Пирены	5	6	4
Хризены	2	0	0
Все ароматические углеводороды	35	50	39
Сернистые соединения			
Бензотиофены	5	2	0,6
Дибензотиофены	19	2	3
Нафтобензотиофены	0	0	0
Все сернистые соединения	24	4	3,6

Изотопный масс-спектрометр действует по тому же принципу, что и обычный. Однако он предназначен для сравнения масс ионов соединений, содержащих разные изотопы, например $^{12}CO_2$ и $^{13}CO_2$. Скалан и Морган [517] описали высокоточный изотопный масс-спектрометр, на котором можно определять изотопный состав углерода и серы соответственно в CO_2 и SO_2.

Другие методы. Для изучения структуры молекул углеводородов можно использовать метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия), позволяющий определить окружение атомов водорода в молекуле. Общее содержание водорода и распределение его по различным функциональным группам в жидкой пробе определяются недеструктивным способом. Например, с помощью этого метода можно установить положение групп CH, CH_2 и CH_3 в цепях и кольцах. Для проведения ЯМР-спектроскопии не требуется выделение фракции насыщенных углеводородов, свободной от олефинов и ароматических компонентов, или ароматической фракции, не содержащей насыщенных углеводородов и олефинов. Детальные анализы проводятся на очень узких дистиллятных фракциях соединений одного класса. Для полного структурного анализа обычно комбинируют хромато-масс-спектрометрию с ЯМР-спектроскопией.

Спектрометрия инфракрасного поглощения также используется для анализа типов молекул, но она в значительной мере вытеснена комплексным методом ГЖ-МС-ЯМР-спектрометрии.

Спектрометрия поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях используется как быстрый недорогой метод контроля чистоты образцов, выделяемых при помощи жидкостной хроматографии. Ультрафиолетовые спектры позволяют определять количество молекулярных структур, поглощающих ультрафиолетовые лучи, например производных порфиринов, в элюатах, получаемых с хроматографических колонок.

К другим аналитическим методам относятся атомно-адсорбционные и нейтронно-активационные методы определения рассеянных элементов и измерение оптической активности фракций нефти в растворе с помощью фотоэлектрических поляриметров.

КОРРЕЛЯЦИЯ НЕФТЕЙ

При корреляции нефтей устанавливаются генетические связи между ними на основе предположения, что одни и те же материнские отложения, аккумулировавшиеся в одних и тех же обстановках осадконакопления, должны генерировать нефти одинакового состава. Хемофоссилии, содержащиеся в заметной концентрации в материнских породах, должны присутствовать и в нефтях, генерированных органическим веществом этих пород. Отношение концентраций двух конкретных углеводородов,

не зависящее от влияния посторонних факторов, должно быть одинаковым во всех нефтях, генерированных одними и теми же материнскими породами. Проблема корреляции осложняется тем, что одни и те же материнские породы на разных этапах своей геологической истории могут генерировать разные нефти. Кроме того, нефти в залежах могут изменяться в результате созревания, разделения по плотности, вымывания водой, биодеградации и миграции. На практике для сопоставления нефтей выбирают группу параметров, наименее подверженных влиянию негенетических факторов. В зависимости от точности анализов нефти подразделяются на большее или меньшее количество групп с некоторым разбросом точек за счет аномальных образцов. Затем геохимик сопоставляет эти результаты с геологическими данными и устанавливает возможные генетические связи.

Общие свойства нефтей не годятся для их сопоставления, так как они легко изменяются под действием негенетических факторов. Примером этого является нефть, добываемая из крутопадающих песчаников Велма пенсильванского возраста

Таблица 11-3

Свойства нефтей из месторождения Велма

	Проба № 1	Проба № 2
Глубина отбора проб, м	1326	1783
Плотность, г/см^3	0,8398	0,9159
Содержание:		
фракций, выкипающих до 200 °С, %	42	14
асфальтенов, %	1,3	8
н-парафинов C_{15+}, %	5,6	5,1
серы, %	0,95	1,4
ванадия и никеля, млн$^{-1}$	41	259
Ванадий/никель	1,7	2,1
Индексы корреляции (ср. рис. 11-2)		
фракции Хемпела 12	42	43
13	44	46
14	48	49
15	50	50

Примечание. Проба № 1 взята из верхней части залежи, проба № 2 — из ее нижней части.

в округе Стивенс, штат Оклахома. В табл. 11-3 дана характеристика свойств нефтей, добываемых из верхней (1) и нижней (2) частей одной и той же залежи. Значения первых пяти параметров различаются в основном вследствие разделения нефти по плотности внутри залежи. Однако по содержанию *н*-алканов C_{15+}, величине отношения ванадий/никель и значениям индексов корреляции для высококипящих фракций эти нефти очень близки. Следовательно, эти свойства можно использовать для генетической классификации.

На основе данных газохроматографического анализа, распределения *н*-парафинов и состава изотопов углерода Уильямс [662] подразделил нефти бассейна Уиллистон на три большие группы. Общие свойства нефтей, такие, как плотность и процентное содержание серы, не позволили этого сделать. Эрдман и Моррис [193] установили генетическую связь между 18 нефтями бассейна Интириор-Солт-Дом, штат Миссисипи, на основе большого сходства между изотопным составом углерода, распределением *н*-парафинов и значениями OEP для отбензиненных проб нефтей. В то же время эти нефти различались по плотности и процентному содержанию серы, азота, насыщенных и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов. Все эти параметры испытали более сильное влияние негенетических факторов.

Одним из этих негенетических факторов может быть разный литологический состав пород-коллекторов. Метвалли [425] отмечает, что в Венгрии нефти, встречающиеся в известняках или песчаниках с известковым цементом, тяжелее нефтей, залегающих в песчаниках с глинистым цементом.

Химические и физические процессы изменения нефтей из залежей были рассмотрены в гл. 8. Необходимым условием для правильного выбора корреляционных параметров является понимание того, как влияют эти процессы на рассматриваемые параметры. Например, при выветривании абсолютная концентрация ванадия и никеля в нефти изменяется, но отношение ванадий/никель не подвергается заметному изменению.

При сопоставлении нефтей нельзя пользоваться каким-то шаблоном; в каждом конкретном случае необходим особый подход. Для сравнения двух легких нефтей можно использовать данные о распределении углеводородов бензиновой фракции, в то время как сопоставление двух тяжелых нефтей, не содержащих углеводородов бензиновой фракции, может быть сделано на основе характера распределения парафинов или значений отношения ванадий/никель. Для решения практических проблем следует использовать не менее трех корреляционных параметров, не подвергшихся заметному изменению под действием негенетических факторов.

Рассеянные элементы. На стадии седиментогенеза молекула хлорофилла теряет магний. При диагенезе ванадий и никель образуют комплексы с порфирином. В порфиринах нефти сохраняется распределение ванадия и никеля, характерное для материнских пород. Многие рассеянные элементы попадают в нефть во время ее миграции или нахождения в залежи и поэтому не могут быть особенно полезными для установления происхождения нефтей. В отличие от других рассеянных элементов, ванадий и никель генетически связаны с нефтью, так как они образуют комплексы с органическими соединениями в материнских породах. Концентрация ванадия и никеля в нефти в несколько раз выше той концентрации, которая должна была бы наблюдаться, если бы эти элементы не образовывали комплексов с органическими соединениями.

На рис. 11-3 показана связь между содержанием ванадия и никеля и плотностью нефтей из четырех разных районов мира. Линии, отражающие эту связь, проведены методом наименьших квадратов. Для каждого металла получены две линии. Для ванадия разрыв наблюдается при концентрации 30 млн$^{-1}$, для никеля — при концентрации 3 млн $^{-1}$. Коэффициент корреляции для никеля составляет около 0,9, для ванадия — 0,7. Повышение концентрации ванадия и никеля с увеличением плотности нефтей отражает увеличение доли тяжелых фракций, содержащих порфириновые структуры, в более тяжелых нефтях. В целом нефти содержат больше ванадия, чем никеля.

По содержанию ванадия и никеля между рассматриваемыми нефтями нет заметных различий. Имеющиеся различия выявляются при сравнении значений отношения ванадий/никель, как показано на рис. 11-4. Каждая из четырех групп нефтей имеет свой диапазон значений отношения ванадий/никель. Ходгсон [276] отмечает, что значения отношения ванадий/никель, видимо, уменьшается с увеличением возраста нефтей. Росскап и Боуман [503] измеряли термическую устойчивость ванадиевых и никелевых порфиринов нефти и установили, что комплексы с ванадием менее устойчивы, чем комплексы с никелем. Как показано на рис. 11-4, самые молодые нефти имеют высокие значения отношения ванадий/никель, а самые древние нефти — самые низкие, что соответствует данным об относительной устойчивости этих комплексов.

Хемофоссилии. Для корреляции нефтей можно использовать сами порфириновые структуры, потому что большинство нефтей содержит ряд порфириновых структур, образующихся из исходной молекулы хлорофилла. Характер распределения высокомолекулярных хемофоссилий, таких, как порфирины, стераны и тритерпаны, используется для корреляции нефтей из залежей и нефтепроявлений и нефтей и материнских пород, потому что он

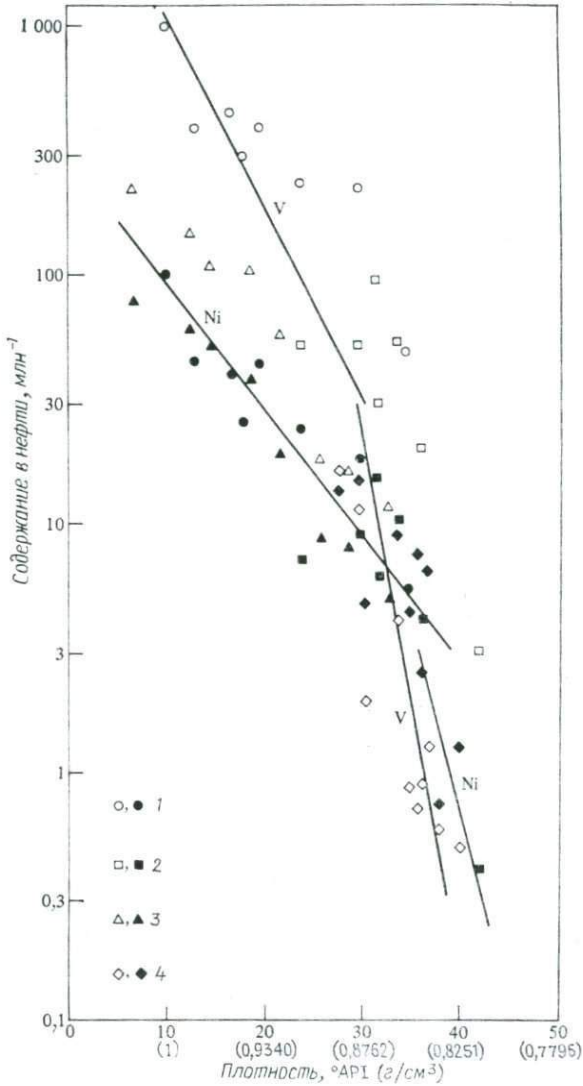


Рис. 11-3. Связь между концентрацией ванадия (светлые значки) и никеля (черные значки) и плотностью нефти (по Бейкеру [37] и Ходгсону [276]).

1 — кайнозойские отложения бассейна Маракайбо, Венесуэла; *2* — меловые и юрские отложения Ближнего Востока; *3* — меловые отложения Западно-Канадского бассейна; *4* — девонские отложения Западно-Канадского бассейна.

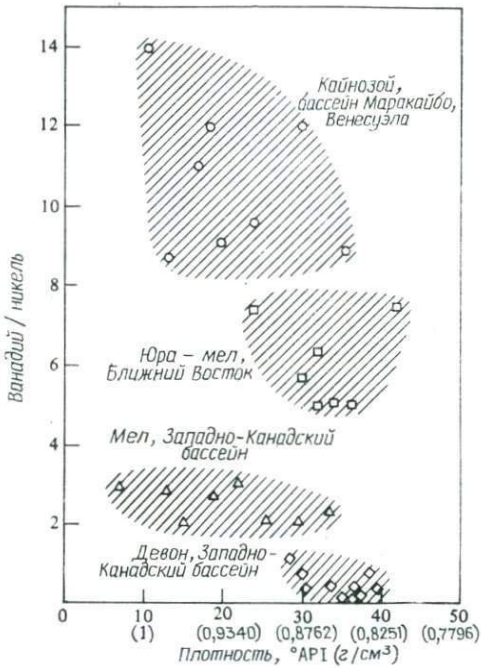


Рис. 11-4. Связь между соотношением ванадия и никеля и плотностью для нефтей, показанных на рис. 11-3.

почти не изменяется при выветривании нефти и потере легких фракций.

Пим и др. [485] обнаружили значительные различия в характере распределения восьми гопанов в нефтях из разных географических районов. Гопаны являются производными основной гопеновой структуры (рис. 5-8), широко распространенной в растениях. На рис. 11-5 показано распределение гопанов в четырех нефтях, исследованных Пимом и др. Наибольшее значение для диагностики нефтей имеют гопаны H, D и G с молекулярными формулами $C_{27}H_{46}$, $C_{29}H_{50}$ и $C_{30}H_{52}$. Для исследованных нефтей Ближнего Востока характерно преобладание тритерпана D. В нефтях из Нигерии доминирует гопан G.

Нафтеновые кольца стеранов и тритерпанов с увеличением возраста нефтей постепенно ароматизируются, поэтому их производные с одним или более ароматическими кольцами могут быть использованы для корреляции нефтей. На основе распределения моноароматических стероидных производных с общей формулой C_nH_{2n-12} Тиссо и др. [614] разделили нефти бас-

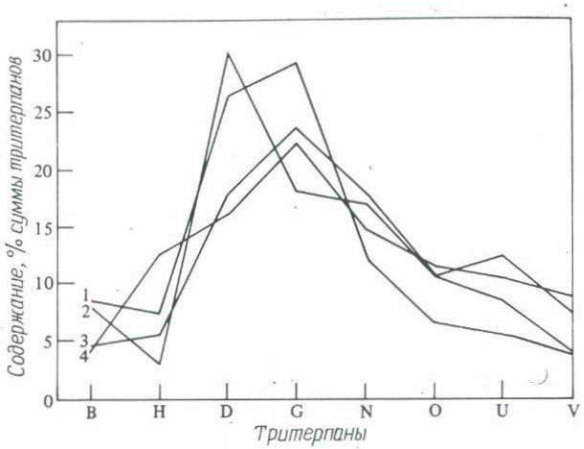


Рис. 11-5. Характер распределения восьми тритерпанов гопанового ряда в нефтях из Нигерии (*1*), Кувейта (*2*), месторождения Прадхо-Бей, Аляска (*3*), и из района Северного моря (*4*).

Буквы обозначают восемь гопановых структур, определенных Пимом и др. [485].

сейна Иллизи в Алжире на три группы. Наибольшие различия обнаружены в составе стероидных производных C_{17}—C_{22}.

Зейферт и Молдован [532] показали, что молекулярные отношения некоторых терпанов и стеранов позволяют дифференцировать различия нефтей, обусловленные природой материнского вещества, степенью его зрелости и миграцией. Например, соотношения концентраций 5α-стеранов считаются генетическим признаком, не зависящим от изменений, происходящих во время миграции и созревания. Два гомологических ряда моноароматических стеранов с характерными ионами с массой 239 и 253 также являются хорошими генетическими индикаторами. Отношение суммы концентраций первичных терпанов $(C_{29} + C_{30})$ к сумме концентраций вторичных терпанов $(C_{27} + C_{28})$ является и генетическим признаком, и индикатором зрелости. Зейферт и Молдован [532] для корреляции нефтей с хемофоссилиями используют карты родительских и осколочных ионов. Эти карты дают развертку любой серии масс-хроматограмм, интересующей исследователя. Они обеспечивают быстрый детальный анализ любого класса соединений, присутствующего в сложной смеси. По мнению Зейферта и Молдована [533], некоторые хемофоссилии могут быть использованы для корреляции нефтей, подвергшихся биодеградации (см. разд. «Биодеградация» в гл. 8).

Стабильные изотопы. Отношения стабильных изотопов углерода используют для сопоставления как нефтей, так и природных газов [210, 579]. Изотопный анализ серы применяется для выявления эффектов биодеградации, созревания и реакций осер-

нения и обессернивания нефтей [453, 361], но не находит широкого применения при корреляции нефтей. Изотопный анализ водорода используется при сопоставлении газов; кроме того, проведены немногочисленные исследования состава изотопов кислорода и азота в CO_2 и N_2 природных газов [579].

Изотопные анализы углерода обычно сочетают с использованием других геохимических и геологических данных. Результаты этих анализов, как правило, выражены в концентрации ^{13}C в промилле по отношению к стандарту PDB (гл. 2). Для нефтей значения $\delta^{13}C_{PDB}$ колеблются от —18 до —34 ‰. Другими словами, нефти содержат на 18—34 ‰ ^{13}C меньше, чем стандарт PDB. В нефтях самое низкое содержание ^{13}C обнаружено в *н*-парафинах, самое высокое — в аренах и (N, S, O)-соединениях. Однако в высокомолекулярной фракции (C_{15+}) одной и той же нефти разные классы соединений редко различаются по величине $\delta^{13}C$ больше чем на 2—3 ‰. Различия в несколько промилле наблюдаются в легких фракциях (газ, бензин, керосин); эти различия иногда используют для корреляции. Например, нефти, добываемые из залежей в меловых формациях Блэрмор и Вайкинг и из месторождения Джофр в девонской формации Ниску, Западно-Канадский бассейн, различаются по изотопному составу углерода легких фракций. Нефти месторождений Бентли (формация Вайкинг) и Джофр характеризуются одинаковым изотопным составом углерода легких фракций. Сопоставление нефтей по изотопному составу легких фракций невозможно, если нефти подверглись вымыванию или биодеградации. Биохимическая деструкция *н*-парафинов приводит к обогащению остаточных нефтей углеродом-13. Образование слоя окисленной нефти у поверхности водонефтяного контакта также сопровождается увеличением концентрации ^{13}C.

Сравнение нефтей по составу изотопов углерода проводят в основном на фракциях C_{15+}, более устойчивых к процессам деградации, чем легкие фракции. По сообщению Фьюкса [210], неизмененные нефти дельты Маккензи были разделены на две группы на основании различия в составе изомеров гептана, но биохимически окисленные нефти не содержали гептанов. Анализ изотопов углерода фракций C_{15+} всех этих нефтей позволил подразделить их на две выше упомянутые группы независимо от степени их разложения микроорганизмами. Фьюкс подчеркивает, что установление достоверных связей между нефтями на основе анализа изотопов углерода возможно только при сопоставлении идентичных фракций нефтей. Кроме того, он рекомендует определять значения $\delta^{13}C$ для каждого класса соединений (*н*-парафины, нафтены, ароматические компоненты) в каждой исследуемой фракции.

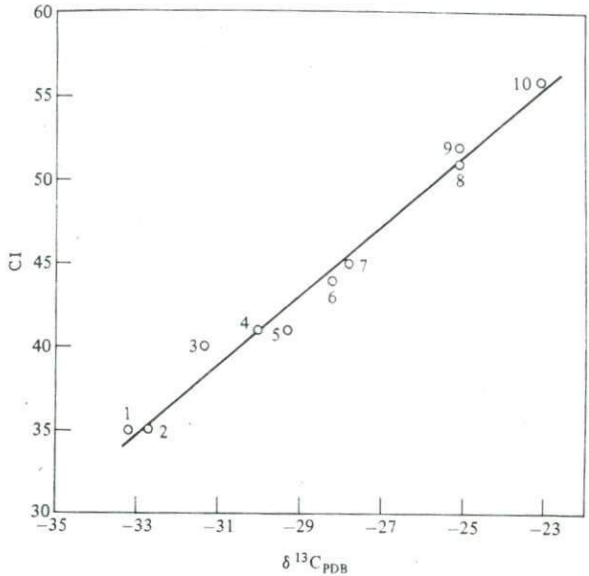


Рис. 11-6. Связь $\delta^{13}C$ для нефракционированных нефтей с индексом корреляции для 14-й дистиллятной фракции, выкипающей при температурах от 250 до 275°C при давлении 40 мм рт. ст.

Эта фракция менее подвержена деградации и изменениям при опробовании. *Условные обозначения* (указано название месторождения, возраст пород, район): *1* — Доллархайд, силур, Техас; *2* — Магьютекс, ордовик, Техас; *3* — Ред-Уош, эоцен, Юта; *4* — Доллархайд, девон, Техас; *5* — Ист-Доллархайд, девон, Техас; *6* — Юниверсити-Ленд, пермь, Техас; *7* — Эшли-Валли, пенсильваний, Юта; *8* — Йеллоу-Крик, мел, Миссисипи; *9* — Хайделберг, мел, Миссисипи; *10* — Окснард, олигоцен, Калифорния. Пробы *8* и *9* представляют собой фракцию нефти C_{11+}. Использованы данные Силвермена и Эпштейна [548], Квенволдена и Скуайрса [367], Эрдмана и Морриса [193], Мак-Кинни и др. [402].

Значения $\delta^{13}C$ для всей нефти отражают в основном групповой состав нефти (соотношение парафинов, нафтенов и ароматических компонентов) и поэтому не представляют большого интереса для сопоставления нефтей в отличие от значений $\delta^{13}C$ отдельных фракций. На рис. 11-6 показана связь между индексами корреляции и значениями $\delta^{13}C$ для некоторых нефтей. При корреляции точное измерение $\delta^{13}C$ дает те же результаты, что и определение индексов корреляции.

Наибольший эффект получен при использовании анализов изотопов углерода для корреляции газов. Как известно из гл. 5, значения $\delta^{13}C$ биогенного метана составляют от —55 до —75 ‰. Газ, образующийся в результате термического разложения лейптинитового керогена, имеющего относительно низкую концентрацию ^{13}C, характеризуется значениями $\delta^{13}C$ от ~—40 до —58 ‰. Значения $\delta^{13}C$ угольного газа и сухого газа с больших глубин, образующегося при термическом разложении витрини-

тового керогена, варьируют от ~—25 до —40‰ [210]. Границы диапазонов значений $\delta^{13}C$ приблизительны и могут отклоняться на ±5‰ в связи с различиями в характере исходного органического вещества.

Значения $\delta^{13}C$ газов, связанных с нефтью в залежах, обычно на 10—22‰ ниже, чем самой нефти. Если газы образуются в результате термического крекинга нефти, то со временем содержание углерода-13 в них повышается, потому что ранее образовавшиеся газы наиболее бедны углеродом-13. Кроме того, при повышении температуры пластов вследствие увеличения глубины их погружения фракционирование изотопов углерода во время крекинга нефти ослабевает.

Фьюкс [210] и Шталь [579] приводят несколько примеров изучения состава изотопов углерода природных газов. Целью большинства этих исследований было выяснение происхождения и истории миграции газов.

Были предприняты попытки сопоставления материнских пород и нефтей на основании различий в величине параметра $\delta^{13}C$ разных компонентов нефти и растворимого органического вещества пород [579]. Растворимое органическое вещество материнских пород обычно изотопно тяжелее, чем соответствующие нефти, но легче, чем асфальтены нефти и кероген материнских пород. И в нефтях, и в растворимом органическом веществе пород содержание тяжелого изотопа углерода увеличивается в следующем порядке: *н*-парафины, изопарафины, нафтены, моноциклические арены, полициклические арены, (N, S, O)-соединения.

Примеры практического применения корреляционных параметров. *Меловые нефти центральной части побережья Мексиканского залива.* На основе параметров, указанных на рис. 11-7, Кунс и др. [355] подразделили нефти из отложений нижней части формации Таскалуса (мел), распространенных на юге штатов Миссисипи и Алабама, на две разные группы. Нефти типа I содержат приблизительно вдвое больше *н*-парафинов и имеют более низкие значения $\delta^{13}C$ (на 2‰) для насыщенной фракции, чем нефти типа II. Это генетически обусловленные различия, потому что, как отмечалось выше, материнское вещество наземного происхождения содержит больше твердых парафинов и меньше ^{13}C, чем органическое вещество морского происхождения. Кроме того, в нефтях типа I много стеранов с преобладанием компонентов C_{28}, в то время как в нефтях типа II господствуют стераны C_{27}. Значение четвертого параметра, отношения концентрации циклопентанов к концентрации *н*-парафинов во фракции C_4—C_7, гораздо выше для нефтей типа I.

Наиболее интересным фактом, отмеченным исследователями, является то, что все нефти типа I встречаются в ненарушенных

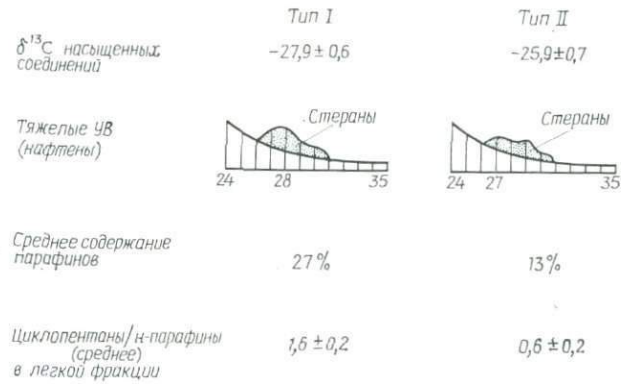


Рис. 11-7. Корреляционные параметры, использованные для выделения двух типов нефтей в отложениях нижней части формации Таскалуса, южная часть штатов Миссисипи и Алабама (по Кунсу и др. [355]).

структурных и стратиграфических ловушках, в то время как большинство нефтей типа II находится в ловушках с разрывными нарушениями. Нефти типа I генерированы тонкозернистыми глинами, граничащими с продуктивными песчаными горизонтами. Нефти типа II встречаются там, где песчаные коллекторы контактируют с более молодыми или более древними материнскими породами. Возможно также, что эти нефти образовались в более погруженных материнских толщах, а затем мигрировали вверх по разломам и сформировали залежи.

Бассейн Уиллистон. Уильямс [662] подразделил более 100 нефтей бассейна Уиллистон на 3 большие группы. Он использовал для этого кривые индексов корреляции, значения отношений изотопов углерода, параметры оптической активности и данные о групповом составе фракции C_4—C_7 и характере распределения *н*-парафинов C_{15+}. Значения оптической активности и кривые корреляционных индексов для разных нефтей часто совпадают, поэтому их трудно использовать для классификации. По изотопному составу углерода насыщенных компонентов рассматриваемые нефти предварительно подразделяются на две группы. Третья группа нефтей выделяется на основе сопоставления группового состава фракции C_4—C_7 (рис. 11-8) и характера распределения *н*-парафинов C_{15+} (рис. 11-9). Положение каждой нефти на треугольной диаграмме группового состава (рис. 11-8) было определено путем измерения концентраций 11 углеводородов фракции C_4—C_7. Нефти типа I имеют наиболее высокое содержание *н*-парафинов, нефти типа II нафтеновые, нефти типа III характеризуются переходным составом.

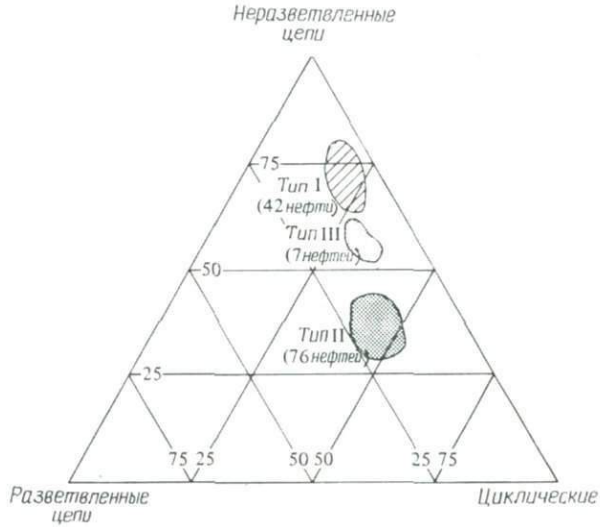


Рис. 11-8. Распределение парафинов с неразветвленными и разветвленными цепями и нафтенов (цикланов) во фракции C_4—C_7 нефтей из бассейна Уиллистон (по Уильямсу [662]).

Характер распределения *н*-парафинов из нефтей типа I (пики концентраций *н*-парафинов C_{17} и C_{19} на рис. 11-9) свидетельствует о том, что они образовались из материнского вещества морского происхождения.

Сопоставляя данные о составе изотопов углерода и распределении углеводородов, Уильямс установил интересный факт: месторождение Уэлдон, приуроченное к разлому Уэлдон на западном краю бассейна, видимо, содержит смесь нефтей типов I и II. Он считает, что подземный резервуар был первоначально частично заполнен нефтью типа II, генерированной близлежащими материнскими породами, а позже был заполнен нефтью типа I, мигрировавшей по разлому из более глубоких древних залежей. Присутствие нефтей различного состава в нарушенных природных резервуарах в бассейне Уиллистон и в отложениях формации Таскалуса подтверждает ранее изложенные представления о миграции углеводородов вверх по некоторым разломам и заполнении лежащих выше резервуаров.

Северное море. За время существования залежей в составе легких нефтей и газоконденсатов происходят изменения. Изменения могут происходить и во время отбора образцов. Чтобы свести до минимума их эффект, Эрдман и Моррис [193] использовали для корреляции отношения концентраций углеводородных соединений, близких по химической структуре и темпе-

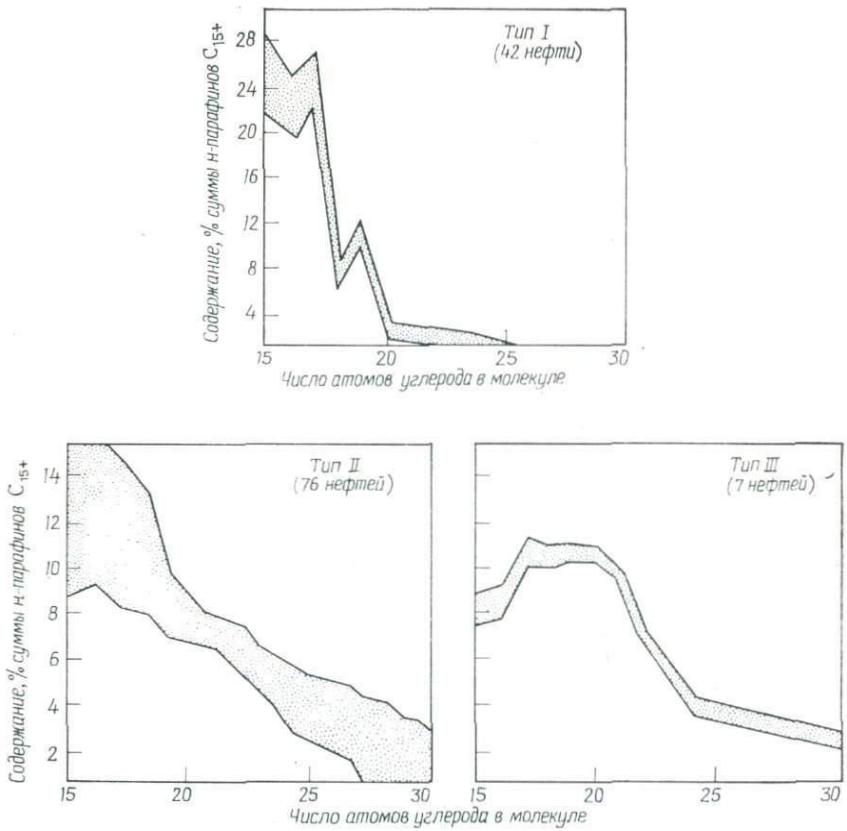


Рис. 11-9. Распределение *н*-парафинов C_{15+} в нефтях бассейна Уиллистон (по Уильямсу [662]).

Заштрихованные области показывают пределы колебания относительных концентраций отдельных соединений в нефтях каждого типа.

ратурам кипения. На основе газохроматографических анализов фракции C_2—C_{10} нефтей они вычислили 16 таких отношений. На рис. 11-10 сравниваются отношения концентраций углеводородов двух нефтей из района Северного моря и нефти из штата Юта, США, близкой к ним по химическим и физическим свойствам. Отношения рассчитывались по следующей формуле:

$$R = \frac{CA_a/CA_b}{CB_a/CB_b},$$

где в числителе дано отношение концентраций углеводородов a и b в нефти A, а в знаменателе — отношение концентраций углеводородов a и b в нефти B. Если две нефти совпадают по

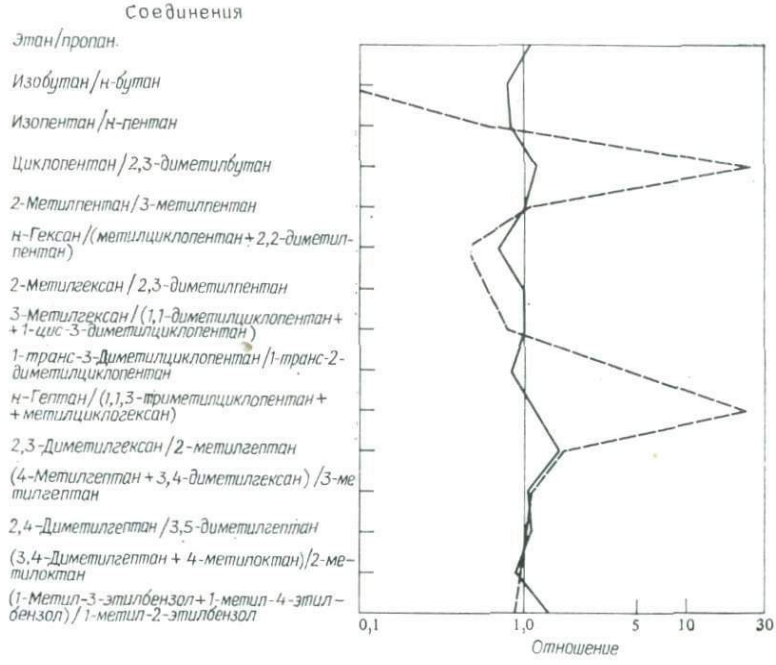


Рис. 11-10. Корреляция нефтей на основе отношений концентраций углеводородов C_2—C_{10} (по Эрдману и Моррису [193]).

Сплошная линия показывает различия в составе двух нефтей из района Северного моря; пунктирная линия демонстрирует различия в составе одной из нефтей из района Северного моря и нефти из штата Юта (США).

составу, R будет равно 1. Например, отношение концентрации циклопентана к концентрации 2, 3-диметилбутана для двух нефтей из района Северного моря (сплошная линия) немного больше 1. Это же отношение для одной из нефтей Северного моря и нефти из штата Юта (пунктирная линия) около 25.

Близость составов двух нефтей из района Северного моря, произошедших из одних и тех же материнских пород, демонстрирует слабое отклонение сплошной линии от вертикальной линии $R = 1$. Нефть из штата Юта сильно отличается от нефти из района Северного моря, о чем свидетельствуют значительные отклонения пунктирной линии от вертикали $R = 1$.

Западно-Канадский бассейн. Деро и др. [143] подразделили более 100 нефтей Западно-Канадского бассейна на три группы на основе следующих параметров:

1. Соотношение содержания алканов и дистиллята, выкипающего до 210 °С, ароматических соединений и суммы смол и асфальтенов.

2. Соотношение *н*- и изоалканов, циклоалканов и ароматических соединений во фракции с температурой кипения выше 210 °С.

3. Соотношение циклоалканов с одним-двумя и тремя или более кольцами.

4. Соотношение изопреноидов и *н*-алканов.

5. Распределение тиофеновых компонентов.

6. Содержание серы.

К группе I относятся нефти, встречающиеся в верхне- и нижнемеловых резервуарах, к группе II принадлежат нефти низов мела, а также юрских и миссисипских отложений, группа III включает нефти верхне- и среднедевонских отложений. Нефти группы II наиболее богаты ароматическими и асфальтовыми компонентами, тиофенами и серой и имеют самое низкое содержание алканов. Значение отношения изопреноидов к *н*-алканам для нефтей этой группы самое низкое. В нефтях группы I обнаружено наиболее высокое содержание алканов и самое низкое содержание ароматических углеводородов и серы. Нефти групы I отличаются от нефтей группы III более низким содержанием моно- и бициклоалканов, а также бензотиофенов. Наблюдаются некоторые отклонения от этой схемы.

Нефти Западно-Канадского бассейна можно подразделить на эти же три группы и на основе отношений концентраций индивидуальных углеводородов (табл. 11-4). Нефть группы I из отложений формации Вайкинг характеризуется гораздо более высокими значениями отношения толуол/бензол (графа 5 в табл. 11-4), чем нефти других групп. Кроме того, эти нефти содержат меньше поликонденсированных нафтенов (циклоалканов) по сравнению с моноциклическими нафтенами (графа 3), чем другие нефти. Нефти группы II из залежей в отложениях формации Менвилл отличаются от девонских нефтей группы III более высокими значениями отношения *н*-гептан/1,2-*транс*-диметилциклопентан (графа 2) и более низким значением отношения метилциклопентан/метилциклогексан (графа 4).

Корреляция значений этих отношений для нефтей одной и той же формации говорит о том, что каждая формация имеет свои материнские породы, которые генерируют нефть определенного состава. Отношения концентраций углеводородов изменяются в процессе созревания, что в некоторых случаях затушевывает генетические различия. Так как созревание может происходить и в материнских породах, и в нефтях, трудно сказать, вызваны ли изменения состава нефтей с глубиной преобразованием нефти в залежах или изменениями состава нефти, поступающей в резервуар из материнских пород. Значение отношения *н*-гептан/метилциклогексан (графа 1) зависит в основном от природы исходного органического вещества. Значение

Таблица 11-4

Отношение концентраций углеводородов в нефтях Западно-Канадского бассейна

Формация	Месторождение	Отношения углеводородов				
		1	2	3	4	5
		Группа I, нижний мел				
Вайкинг	Джофр	0,64	3,63	0,56	0,38	4,97
„	„	0,68	3,89	0,59	0,37	4,75
„	Джилби	0,62	3,42	0,51	0,39	4,76
„	Джоаркам	0,62	2,44	0,57	0,40	4,7
		Группа II, низы нижнего мела				
Менвилл	Джофр	0,65	3,88	1,74	0,36	3,54
„	Медисин-Ривер	0,71	4,34	1,85	0,38	3,15
		Группа III, девон				
Ниску	Фенн—Биг-Валли	1,09	0,98	1,12	0,81	2,81
„	Стетлер	1,01	0,92	1,27	1,05	2,14
Вудбенд	Стерджен-Лейк	0,87	0,94	0,68	1,13	2,18
„	Нормандвилл	0,84	1,20	0,67	0,69	1,84
Бивер-Хилл-Лейк	Спрингберн	0,78	1,17	1,03	0,62	2,52
То же	Снайп-Лейк	0,77	0,90	0,83	0,90	2,93

1 — *н*-гептан/метилциклогексан; 2 — *н*-гептан/1,2-*транс*-диметилциклопентан; 3 — сумма концентраций поликонденсированных нафтенов с 4—6 кольцами/сумма концентраций моноциклических нафтенов; 4 — метилциклопентан/метилциклогексан; 5 — толуол/бензол.

отношения *н*-гептан/1, 2-*транс*-диметилциклопентан (графа 2) уменьшается с возрастом. Отношение суммы концентраций поликонденсированных нафтенов с 4—6 кольцами к сумме концентраций моноциклических нафтенов (колонка 3) обычно уменьшается с глубиной, потому что поликонденсированные нафтены подвергаются ароматизации, в то время как моноциклические нафтены образуются в большем количестве. По данным Тиссо и др. [611], в Парижском бассейне это отношение заметно уменьшается в интервале глубин от ~750 до 2500 м. В Западно-Канадском бассейне наблюдается иная картина: самые высокие значения этого отношения получены для нефтей из низов мела (формация Менвилл); для нефтей из девонских

отложений формации Бивер-Хилл-Лейк величины этого отношения выше, чем для нефтей из меловой формации Вайкинг. Это, вероятно, обусловлено различиями в исходном органическом веществе. Величина отношения метилциклопентан/метилциклогексан (графа 4) уменьшается с глубиной, например, в нефтях побережья Мексиканского залива, но в западной Канаде более высокие значения этого отношения обнаружены у нефтей более глубоко погруженных палеозойских отложений. Уменьшение величины отношения толуол/бензол (графа 5) связано в основном с увеличением содержания бензола в более древних, более зрелых нефтях.

Отношения концентраций индивидуальных углеводородов в бензиновой и керосиновой фракциях особенно эффективны для корреляции в сочетании с данными об изотопном составе углерода.

Здесь приведены лишь немногие примеры отношений концентраций индивидуальных углеводородов, используемых геохимиками для сопоставления нефтей. Одни отношения зависят от природы материнского органического вещества, другие — от температуры, третьи, например отношение 2-метилпентан/3-метилпентан, мало зависят и от типа исходного органического вещества, и от глубины погружения вмещающих отложений. Некоторые отношения хемофоссилий, например отношение пристан/фитан, увеличиваются при повышении температуры до определенного максимума, а затем уменьшаются. Изменения, обусловленные увеличением температуры (глубины), могут быть незаметны на фоне существенных различий в характере материнского вещества. Этот метод является в какой-то мере методом проб и ошибок, когда геохимик находит наилучшие параметры для решения данной проблемы на основе прошлого опыта. При рассмотрении достаточно большого количества параметров между любыми двумя образцами нефти могут быть обнаружены различия в химическом составе. Логический подход к решению этой проблемы заключается в том, чтобы найти химические параметры, наиболее важные для получения необходимой геологической информации, будь то *идентификация материнских* пород или изучение изменений, связанных с увеличением глубины погружения отложений.

КОРРЕЛЯЦИЯ МАТЕРИНСКИХ ПОРОД И НЕФТЕЙ

Корреляция нефтей и материнских пород более трудноосуществима, чем корреляция нефтей. Эти трудности связаны с отбором образцов и интерпретацией данных. При выделении битумоида *из тонкозернистых пород* обычными методами экстракции теряются более легкие углеводороды (до C_{12}—C_{15}). Для сравне-

ния экстракта с нефтью из залежи образец нефти нужно предварительно прогреть при температуре 45 °С до прекращения потери веса, чтобы удалить из него те же летучие углеводороды. Для сравнения углеводородов C_1—C_{15} материнских пород и нефтей можно использовать низкотемпературный нагрев образцов материнских пород и хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС) образующихся продуктов и соответствующей фракции нефти.

Хотя эти анализы позволяют проводить прямое сопоставление составов, однако при отборе образцов и интерпретации получаемых данных возникают затруднения. Нефть материнской породы обычно отличается по составу от соответствующей нефти в залежи по нескольким причинам. Во-первых, имеются доказательства фракционирования нефти во время миграции из материнских пород в залежь. Во-вторых, состав нефти, генерируемой материнскими породами, со временем меняется. При более высоких температурах на большей глубине в материнских породах происходят реакции, требующие более высокой энергии активации, *поэтому состав продуктов реакции будет иной. В-третьих*, процессы деградации могут вызывать изменение нефтей в залежах и растворимого органического вещества в материнских породах вследствие перекристаллизации минералов или воздымания и эрозии слоев, которые могут смениться новым погружением. Следовательно, при сопоставлении нефтей и материнских пород нужно использовать параметры, на которые не влияют вышеперечисленные факторы, или подробно изучить эти факторы, чтобы можно было предсказать состав нефти в залежи по составу углеводородов, генерируемых материнскими породами.

Проблемы корреляции. *Выветривание и подземное окисление.* Иногда желательно сравнить нефть из залежи или нефтепроявления с битумоидом из обнажающихся пород. Выветривание вызывает значительное уменьшение содержания углеводородов и органического углерода в любых обнажающихся породах. Это сложный процесс, зависящий от пористости и проницаемости пород, климатических условий, интенсивности поверхностной трещиноватости и активности микроорганизмов. Поверхностное выветривание проявляется в образовании серой или белой корочки на черных, богатых органическим веществом породах или желтой корочки, если в породах присутствуют железорудные минералы. Выветривание органического вещества распространяется на большую глубину, за пределы этого видимого слоя. По данным Лейтхаузера [379], в двух случаях глины Манкос из штата Юта были выветрелыми до глубины около 3 м ниже видимой зоны выветривания. Следует проявлять осторожность при интерпретации данных анализов углеводородов образцов из обнажений. Одним из признаков выветривания

является отсутствие пирита. Если порода содержит пирит, то его исчезновение во время выветривания часто совпадает с моментом наибольшего уменьшения содержания углеводородов и органического углерода. Если пирит сохраняется, то данные анализов органического вещества более надежны.

Перекристаллизация карбонатов, которая, как известно, вызывает старение спор и пыльцы, может сопровождаться изменением состава битумоида материнских пород.

Загрязнение образцов. Битумоиды из материнских пород, содержащие компоненты C_{15+}, более подвержены загрязнению примесями, чем сопоставляемые с ними нефти. Керн и шлам, взятые из стенки скважины, могут быть загрязнены буровым раствором и примесями, попадающими в них во время бурения. Как отмечалось выше, керн обычно более сильно загрязнен, потому что он соприкасается с буровым раствором до прекращения бурения. Деро и др. [143] обнаружили примеси в составе компонентов C_{18} битумоидов из пород Западно-Канадского бассейна. Масс-спектрометрические анализы показали, что это было дизельное топливо. Эти же исследователи обнаружили примеси *н*- и изоалканов в составе компонентов C_{20} в 60 из 110 образцов керна, отобранных из центральной части бассейна. Во внешней части керна содержалось гораздо больше примесей, чем во внутренней. Присутствие примесей не отразилось на распределении нафтенов, ароматических соединений и асфальтенов. Источник загрязнения не был обнаружен.

Эффекты сорбции во время миграции. В 1958 г. Бреннеман и Смит писали о том, что материнские породы содержат больше гетеросоединений и меньше парафинов, чем соответствующие им нефти в залежах. Их данные для четырех пар нефтей и материнских пород приведены в табл. 11-5. Эти пары образцов были отобраны геологами-нефтяниками, знающими геологию рассматриваемого района. Образцы тонкозернистых материнских пород были взяты как можно ближе к нефтяным залежам, обычно на расстоянии не более 19 км по горизонтали и 60 м по вертикали. Из нефтей были удалены легкие фракции (с температурой кипения до 200 °С), чтобы они соответствовали по составу битумоидам из материнских пород. Материнские породы были представлены глинами и лишь в одном случае — карбонатными породами (известняки Фосфория).

Все исследованные нефти содержали больше парафинов и меньше гетеросоединений, чем битумоиды из материнских пород. В нефти из песчаников Тенслип содержалось больше ароматических компонентов и меньше парафинов и гетеросоединений, чем в битумоидах из известняков Фосфория. Это свидетельствует о фракционировании нефтеобразующих соединений во время десорбции или миграции из материнских пород в за-

Таблица 11-5

Сопоставление состава битумоидов из материнских пород и соответствующих им нефтей

Проба	Парафины и нафтены	Ароматические соединения	(N, S, O)-соединения	Эмпирическая формула
Битумоид из известняка Фосфория, Вайоминг	45	30	25	$C_{30}H_{51}O_{0,8}N_{0,1}S_{0,4}$
Нефть месторождения Тенслип, Вайоминг	32	49	19	$C_{30}H_{51}O_{0,1}N_{0,1}S_{0,4}$
Битумоид из глин Фронтиер, Вайоминг	49	31	20	$C_{30}H_{50}O_{0,9}N_{0,2}S_{0,2}$
Нефть месторождения Уолл-Крик, Вайоминг	60	31	9	$C_{30}H_{55}O_{0,15}N_{0,06}S_{0,03}$
Битумоид из глин Хоксбар, Оклахома	59	24	17	
Нефть месторождения Хьюитт, Оклахома	77	21	2	
Битумоид из глин Вудфорд, Оклахома	44	41	15	
Нефть месторождения Майзнер, Оклахома	73	25	2	

Примечание. Цифры выражают содержание в процентах веса нефти или битумоида, не считая вещество, остающееся во время хроматографического анализа на окиси алюминия. Эмпирические формулы определены по пробам до хроматографии. Использованы данные Бреннемана и Смита [80].

лежь. Если, как отмечают Янг и Мак-Айвер [674], основным абсорбентом является органическое вещество, то карбонатные и глинистые материнские породы должны различаться в этом отношении, потому что первые содержат больше аморфного органического вещества морского происхождения.

Эмпирические формулы битумоидов и нефтей свидетельствуют об избирательном удерживании кислородных соединений в материнских породах. Глины удерживают также азотистые и сернистые соединения, в то время как в карбонатных породах это проявляется слабо.

Структурно-кольцевой анализ нескольких нефтей и битумоидов из соответствующих материнских пород на основе определения показателя преломления, плотности и молекулярного веса показал, что битумоиды из материнских пород содержат больше нафтеновых колец, чем нефть (табл. 11-6). В табл. 11-6 использованы также данные Гимпелевич [228]. По результатам

Таблица 11-6

Содержание нафтеновых колец в битумоидах из материнских пород и соответствующих нефтях и их оптическая активность

Образец	Содержание углерода в нафтеновых кольцах *, вес. %	Оптическая активность α_D^t
Битумоид из известняков Фосфория, Вайоминг	40	1,17
Нефть месторождения Тенслип, Вайоминг	35	0,55
Битумоид из глин Хоксбар, Оклахома	42	0,77
Нефть месторождения Хьюитт, Оклахома	39	0,28
Битумоид из глин Вудфорд, Оклахома	43	0,38
Нефть месторождения Майзнер, Оклахома	35	0,13
Битумоид из эоценовых глин горизонта В-7, Венесуэла	52	0,72
Нефть из песчаного горизонта В-6, Венесуэла	47	0,28
Битумоид из глин Ла-Роса, Венесуэла	45	1,17
Нефть из песчаников Ла-Роса, Венесуэла	45	0,49
Битумоид из глин, Рыздвяное, СССР	58	—
Нефть месторождения Ачикулак, СССР	24	—
Битумоид из глин Датых, СССР	52	—
Нефть месторождения Датых, СССР	30	—

* Определено по методу Ватермана, основанному на измерении показателя преломления, плотности и молекулярного веса (n-d-M). Все значения оптической активности, измеренные на фракции 345—400 °С, положительные. Использованы данные Бреннемана и Смита [80] и Гимпелевич [228].

измерения оптической активности в битумоидах из материнских пород содержится в 2—3 раза больше тетра- и пентациклических тритерпанов, чем в нефтях. В связи с более высоким содержанием в битумоидах этих поликонденсированных структур в них больше атомов углерода находится в кольцах, но общее содержание нафтенов, которые представлены в основном моноциклическими соединениями, в нефтях и битумоидах почти одинаково и иногда больше в первых. На рис. 11-11 показан групповой состав углеводородов двух пар нефтей и битумоидов из глинистых пород [311]. Одна из этих пар была исследована также Бреннеманом и Смитом [80]. В первом случае нефть содержит больше нафтенов, чем битумоид из материнской по-

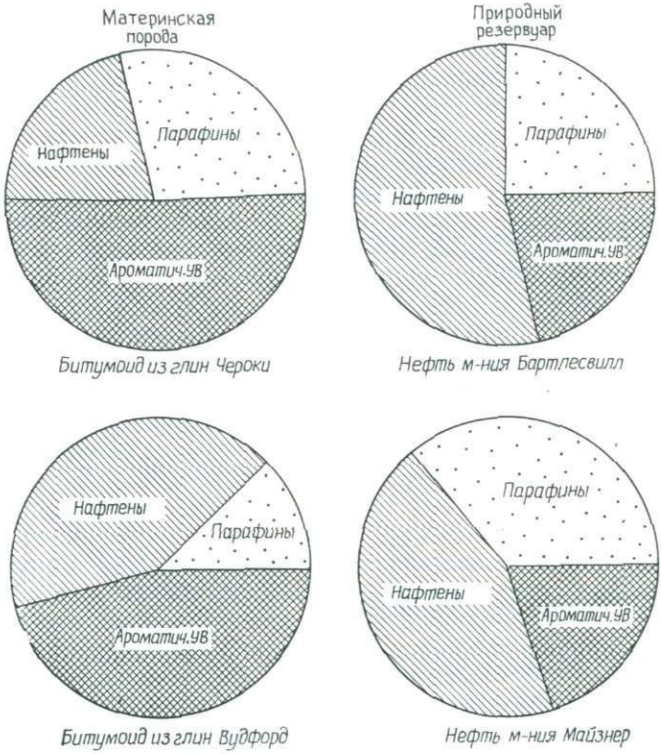


Рис. 11-11. Групповой состав углеводородов (в процентах от их суммы) двух пар нефтей и битумоидов из материнских пород (по Ханту [290]).

роды, во втором случае содержание нафтенов и в нефти, и в битумоиде приблизительно одинаково.

Значение отношения насыщенных компонентов к ароматическим почти всегда выше в нефти, чем в битумоидах. Отношение насыщенных углеводородов к ароматическим для битумоидов из глинистых пород в табл. 11-5 и на рис. 11-11 ниже, чем для соответствующих нефтей. По данным Бейкера [33], отношение насыщенных углеводородов к ароматическим для нефтей месторождений Бербанк и Тролл равно 3,1 и 2,1, а для соответствующих битумоидов из глинистых пород $\sim$1,3 и 0,8. Гимпелевич [228] при сравнении пар нефтей и материнских пород Советского Союза также обнаружила более высокое содержание насыщенных углеводородов в нефтях. Она определила в битумоидах из материнских пород перилен — пентациклический конденсированный ароматический углеводород, отсутствующий в неф-

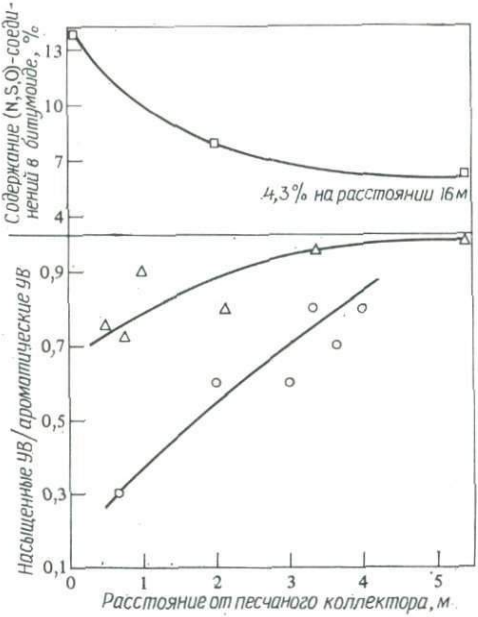


Рис. 11-12. Изменения, происходящие в органическом веществе глин по мере приближения к песчаным коллекторам.

Вверху: увеличение содержания азота, серы и кислорода в битумоиде из глин (по данным Вышемирского и др. [640]). *Внизу*: уменьшение значения отношения насыщенные углеводороды/ароматические углеводороды. Кружочками обозначены данные Бейкера [33], треугольниками — данные Ванденбрук [627].

тях. Брей и Эванс [79] исследовали битумоиды 76 глинистых пород от ордовикского до мелового возраста из восьми геологических провинций США и установили, что среднее содержание парафинов в насыщенной фракции составляет 22 %. Для 215 исследованных ими нефтей из тех же районов среднее содержание парафинов было 38 %. Эти авторы не пытались установить связь нефтей с определенными материнскими породами. Они изучали только те глинистые породы, для которых отношение нечетных *н*-алканов к четным меньше 1,2. Эти глины являются наиболее вероятными материнскими породами.

Где происходит фракционирование углеводородов? Имеются факты, свидетельствующие о том, что оно происходит во время первичной миграции из материнских пород в коллекторы. Бейкер [33] в своем подробном исследовании группы Чероки отмечает, что наибольшие изменения в составе органического вещества происходят на границах пород разных литологических типов. Он не заметил направленных изменений при переходе от одного глинистого слоя к другому. Однако при переходе от глин к подстилающему песчаному слою наблюдается четко выраженное уменьшение отношения насыщенные УВ/ароматические УВ. Эти изменения показаны на рис.11-12, где использованы также аналогичные данные Ванденбрук [627]. В обоих случаях наиболее сильные изменения в составе органического вещества

глин происходят в зоне шириной 3 м на границе с песчаными слоями. Отношение насыщенных углеводородов к ароматическим в песчаном слое по данным Ванденбрук составляет 1,8, а по данным Бейкера — 3,1. Бейкер [33] пришел к выводу, что наиболее резкие изменения имеют место на границе глин и песков. Однако в глинах наблюдаются небольшие постепенные изменения по мере приближения к этой границе.

Ванденбрук отмечает, что содержание асфальтенов в битумоидах из глин увеличивается вдвое по сравнению с фоном в зоне шириной 1 м на границе с песчаным коллектором. Асфальтены богаты (N, S, O)-соединениями. Аналогичные результаты получены Вышемирским и др. [640], изучавшими содержание (N, S, O)-соединений в битумоидах из юрских глин Западно-Сибирской низменности. Наибольшее увеличение концентрации (N, S, O)-соединений в глинах наблюдалось в зоне шириной 2 м, примыкающей к песчаному коллектору (рис. 11-12).

Данные о фракционировании углеводородов во время вторичной и третичной миграции более противоречивы. Хотя некоторые геохимики считают, что во время миграции в породах-коллекторах происходит хроматографическое разделение нефти, большинство фактов, приводимых в качестве доказательства этого, может быть объяснено другими причинами, например окислением нефтей водами атмосферного происхождения и разделением их по плотности. Если хроматографические эффекты связаны с сорбцией углеводородов органическим веществом [674], то из-за низкого содержания органического вещества в большинстве пород-коллекторов во время вторичной или третичной миграции не должно происходить значительных изменений в составе мигрирующих веществ. Этим могут объясняться трудности, с которыми столкнулись, например, Каваи и Тотани [336] при попытках найти четкие доказательства изменения в составе нефтей бассейна Ниигата во время их миграции.

Примеры корреляции нефтей и материнских пород. *Бассейн Юинта.* На основе анализов нескольких сотен образцов из обнажений и скважин была продемонстрирована четкая химическая связь между битумоидами материнских пород и нафтидами природных резервуаров бассейна Юинта [310]. По сходству с битумоидами из материнских пород было установлено происхождение четырех разных битумов: озокерита, альбертита, гильсонита и вурцилита. В 1960-е годы в основном использовались следующие аналитические методы: инфракрасная спектроскопия, жидкостная хроматография, определение показателя преломления и элементный анализ. Несколько позже были выполнены масс-спектрометрические анализы, подтвердившие ранее сделанные выводы.

Установление генетической связи между твердыми битумами

и материнскими породами оказалось возможным благодаря тому, что битумы сильно различались по химическому составу и большинство из них находилось в непосредственной близости от их материнских пород. Наибольшие различия обнаружены между нафтено-асфальтовым битумом формации Грин-Ривер, образовавшимся из остатков водорослей, отложившихся в условиях открытого озерного бассейна, и твердыми парафинами, образовавшимися из остатков наземных растений в осадках аллювиальной береговой фации формации Уосач. Различия в содержании парафино-нафтеновых, ароматических и (N, S, O)-соединений были показаны в табл. 8-7. Во всех битумоидах из образцов тонкозернистых пород, характеризующих 300-метровый разрез формации Уосач, обнаружены анизотропные иглы парафина. По физическим и химическим свойствам эти парафины идентичны озокериту. В образцах из 300-метровой толщи тонкозернистых пород формации Грин-Ривер твердых парафинов не обнаружено. Битумоиды из этих образцов имели высокие содержания нафтеновых и ароматических углеводородов и (N, S, O)-соединений.

Эти геохимические исследования были закончены в конце 1949 г. до открытия залежей нефти в бассейне Юинта, и их значение для прогноза нефтегазоносности очевидно. В отчетах компаний того времени говорилось, что любая нефть, которая будет обнаружена в породах формации Уосач или в базальных слоях формации Грин-Ривер, должна быть парафиновой, а нефти, которые могут быть обнаружены в средней и верхней частях формации Грин-Ривер, должны быть асфальтовыми. Дальнейшее бурение на нефть в этом районе подтвердило правильность этих выводов. Все нефти, добываемые из отложений формации Уосач, высокопарафинистые, а нефтепроявления, встреченные в верхней части разреза формации Грин-Ривер, асфальтовые [48].

Геохимические исследования в бассейне Юинта были проведены на образцах пород ранней стадии зрелости, которые не подвергались воздействию температур, достаточных для образования типичной нефти. Нефти обнаружены только в более глубоких частях этого бассейна, где осадочные породы достигли стадии катагенеза. Это показывает, что иногда для корреляции можно использовать образцы пород из обнажений, находящихся на иной стадии зрелости, чем перспективные горизонты.

Группа Чероки (Западный внутренний бассейн). Бейкер [33] провел детальное сравнение битумоидов из разных по литологическому составу пород группы Чероки, развитой в восточном Канзасе и Оклахоме. Это исследование показало, что различия в литологическом составе тонкозернистых пород отражаются на количестве генерируемой ими нефти. Продуктивные

песчаники Бербанк и Тролл перекрыты отложениями береговой фации, постепенно переходящими в преимущественно морские циклические образования. Циклотема, состоящая из зеленовато-серых, серых и черных глин, известняков, подстилающих глин и углей, имеет мощность всего 5 м при горизонтальной протяженности в несколько километров.

Данные о составе битумоидов представлены в табл. 11-7. Большой выход углеводородов на $C_{орг}$ для известняков и черных глин (графа 3) является типичным для пород, содержащих аморфное органическое вещество морского происхождения. Для других пород, имеющих значительное содержание органического вещества наземного происхождения, выход углеводородов намного ниже. Чтобы установить степень участия каждого из литологических типов пород в образовании нефти, необходимо провести детальное сравнение химического и изотопного составов битумоидов из каждого слоя. Бейкер приводит данные только о групповом составе углеводородов; современные аналитические методы дают гораздо больше информации для выяснения связей между нефтями и материнскими породами. Углеводородный потенциал подстилающих и зеленовато-серых глин вряд ли велик, а угли являются источником главным образом твердых парафинов.

При решении любых проблем корреляции нефтей и материнских пород нужно исследовать как можно больше керна пород

Таблица 11-7

Состав битумоидов из пород группы Чероки

Тип породы	Содержание углеводородов (УВ), млн$^{-1}$	Содержание органического углерода ($C_{орг}$), вес. %	УВ/$C_{орг} \cdot 10^{-2}$	Насыщенные УВ/ароматические УВ
Подстилающая глина (9)	19	0,34	1,06	1,28
Зеленовато-серая глина (43)	31	0,31	1,26	1,64
Известняк (11)	91	0,19	4,72	1,79
Серая глина (37)	129	1,52	0,92	0,62
Черная глина (19)	2920	7,94	3,88	1,60
Уголь (2)	6900	68,6	1,01	0,28

Примечание. В скобках указано число исследованных образцов. Все результаты являются средними значениями. Отношение насыщенные УВ/ароматические УВ для нефтей из месторождений Бербанк и Тролл равно соответственно 3,1 и 2,1 [33].

на границе с резервуаром независимо от их литологического состава. Если полевой геолог отбирает образцы только тех пород, которые кажутся ему хорошими материнскими породами, окончательная интерпретация данных может быть неправильной. Черные глины в табл. 11-7 имеют высокое содержание углеводородов, но на их долю приходится менее 5 % мощности всего разреза, и самый ближний образец этих глин отобран приблизительно в 30 м над кровлей продуктивных песков.

Бассейн Уиллистон. Для определения границ распространения эффективных материнских пород трех типов нефтей, выделенных Уильямсом [662] в бассейне Уиллистон и рассмотренных ранее в этой главе, Доу [164] использовал карты литофаций и данные геохимического исследования органического вещества и термической истории пород. Материнские породы трех типов нефтей в этом бассейне разделены девонскими (Прейри) и миссисипскими (Чарльз) соленосными отложениями, препятствующими смешиванию нефтей, которое возможно только вдоль зон разломов и трещин и за пределами площади распространения эвапоритов. К материнским здесь относятся породы, содержащие достаточно нефтегенерирующего вещества и захороненные на глубинах более 2000 м (или 1500 м ниже уровня моря). Никсон [447] определяет эту глубину как минимальную, необходимую для образования нефти в этом районе.

На рис. 11-13 показано стратиграфическое положение трех типов нефтей. Почти все нефти типа I и все нефтепроявления в породах формаций Уиннипег и Ред-Ривер находятся в пределах области, где глины Уиннипег залегают на глубинах более 1500 м ниже уровня моря. Нефть типа I образуется в породах формации Ред-Ривер и аккумулируется в резервуарах более молодого возраста за пределами распространения тонких слоев ангидритов в верхней части формации Ред-Ривер. Нефти первого типа не встречаются в разрезе выше девонских эвапоритов Прейри, за исключением района Ричи, где произошла вертикальная миграция нефти по зонам трещиноватости, связанным с системой разломов Уэлдон—Броктон.

Используя описанные выше методы, Уильямс [662] сравнил битумоиды из ряда потенциальных материнских пород разреза, изображенного на рис. 11-13, с тремя типами нефтей. Обнаружено сходство значений отношений изотопов углерода, группового состава углеводородов фракции C_4—C_7 и распределения *н*-парафинов C_{15+} в битумоидах из глин Уиннипег и нефтях типа I. Последние два параметра изображены на рис. 11-14 и 11-15. Преобладание *н*-парафинов C_{15} и C_{17}, характерное для нефтей типа I, наблюдается также в экстрактах из глин Уиннипег.

В миссисипских отложениях источником нефти типа II могли

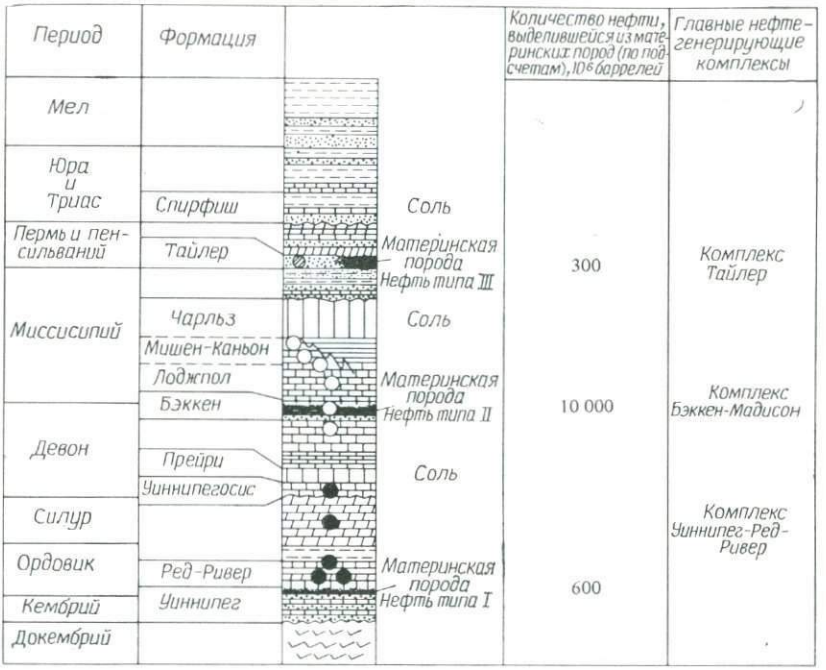


Рис. 11-13. Схематический стратиграфический разрез бассейна Уиллистон, на котором показано предполагаемое положение материнских пород трех типов нефтей и эвапоритовые флюидоупоры (по Доу [164]).

быть глины Лоджпол и Бэккен (Мадисон). Значения $\delta^{13}C$ для битумоидов из пород Лоджпол составляют от —27 до —28 ‰, а для битумоидов из пород Бэккен и нефтей типа II от —29 до —30 ‰. Это показывает, что источником нефти типа II являются глины Бэккен. Сходство между битумоидами из глин Бэккен и нефтями типа II видно также на рис. 11-14 и 11-15.

Средняя мощность глин Бэккен около 18 м; концентрация органического углерода вблизи депоцентра восточнее антиклинали Нессон более 10 вес. %. Глины содержат в основном аморфный кероген морского происхождения, дающий высокий выход «нефти», как показано на рис. 11-13. Добыча нефти из трещиноватых глин этой формации приурочена к глубинам более 1500 м ниже уровня моря. Некоторые нефти типа II встречаются в подстилающих девонских карбонатных породах (рис. 11-13) там, где самые верхние девонские резервуары контактируют с материнскими породами Бэккен по сбросам. Случаи просачивания нефти типа II из глин Бэккен (Мадисон) через эвапориты формации Чарльз неизвестны. Добыча нефти из отложений, перекрывающих материнские породы Мадисон,

Рис. 11-14. Групповой состав углеводородов фракции C_4—C_7 битумоидов из материнских пород и нефтей бассейна Уиллистон (по Уильямсу [662]).

Точки, соответствующие нефтям, находятся в пределах заштрихованных областей. Битумоиды из глин Уиннипег обозначены треугольниками, из глин Бэккен — кружочками, из глин Тайлер — квадратиками с точкой.

ведется только за пределами распространения этих соленосных отложений в районах, где наблюдается региональная постмиссисипская поверхность несогласия. Доу [164] считает (см. гл. 6), что нефть из материнских пород Бэккен мигрировала вертикально вверх по зонам трещиноватости, связанным с антиклиналью Нессон, заполнила подземные резервуары в миссисипских отложениях Мишен-Каньон и Чарльз до замкнутого контура и затем мигрировала на север вдоль оси антиклинали (рис. 6-35). Часть нефти скопилась в местах выклинивания пористых слоев в отложениях Мадисон, но большая часть ее аккумулировалась там, где срезанные эрозией пористые породы были перекрыты юрскими красноцветными глинами. Доу пришел к выводу, что миграция вдоль поверхности несогласия происходила на расстояние почти 160 км от границ распространения эффективных материнских пород.

Сходство битумоидов из пенсильванских глин Тайлер и нефтей типа III очевидно (рис. 11-14 и 11-15). Другими возможными материнскими породами в этой части разреза являются глины Хис. Однако фракция углеводородов C_4—C_7 из этих пород содержит много циклических компонентов, поэтому точки для битумоидов из этих пород попадают в нижний правый угол

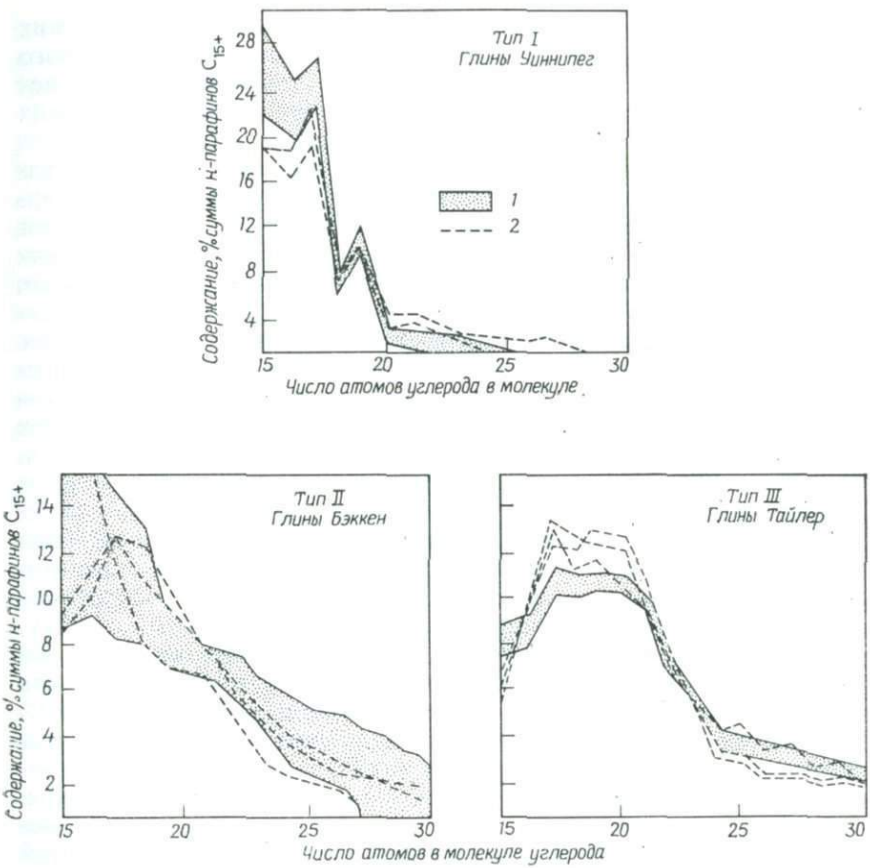


Рис. 11-15. Сравнение распределения *н*-парафинов C_{15+} в битумоидах из материнских пород и нефтях бассейна Уиллистон (по Уильямсу [662]).
1 — диапазон концентраций в нефтях; *2* — концентрации в битумоидах.

диаграммы рис. 11-14, за пределы области точек нефтей типа III.

Доу отмечает, что большая часть глин Тайлер в бассейне Уиллистон окислена и имеет красный, оранжевый и пестрый цвета. Добыча нефтей типа III ведется из небольшой зоны неокисленных глин Тайлер, залегающей на глубинах более 1500 м ниже уровня моря в северо-западной части Северной Дакоты.

Проведенное сопоставление битумоидов из материнских пород и нефтей позволило подразделить нефти бассейна Уиллистон на три генетических типа, связать каждый тип нефти с конкретной материнской толщей, приблизительно подсчитать количество нефти, генерированной этими материнскими толщами, и

установить границы распространения эффективных материнских пород по площади. Этот пример наглядно показывает, какого рода информация может быть получена путем комплексного использования геологических, геофизических и геохимических данных.

Южная часть мидконтинента, США. Группы Арбакл и Эллленбергер состоят из нескольких кембрийско-ордовикских карбонатных формаций, из которых уже более 50 лет ведется добыча нефти в штатах Канзас, Оклахома и Техас. Эти формации подстилаются вулканическими и интрузивными породами, поэтому нефтематеринские породы находятся в пределах упомянутых групп или в перекрывающих их пенсильванских глинистых отложениях. Кардуэлл [94] сравнил общий химический состав фракций C_{15+} и распределение углеводородов C_4—C_7 и *н*-парафинов C_{15+} в нефтях из восьми залежей четырех месторождений и битумоидах из образцов пород группы Арбакл. Различия, обнаруженные в химическом составе битумоидов и нефтей, больше тех различий, которые могли бы быть обусловлены сорбцией углеводородов во время миграции. Кардуэлл [94] сопоставил также нефти из отложений Арбакл с некоторыми более молодыми пенсильванскими нефтями и обнаружил большое сходство между ними по общему химическому составу, распределению углеводородов C_4—C_7 и значениям восьми отношений концентраций индивидуальных углеводородов из числа тех, которые использовали Эрдман и Моррис [193] (рис. 11-10). Он пришел к выводу, что нефти из отложений группы Арбакл и пенсильванской глинистой толщи имели один и тот же источник, которым, вероятно, были пенсильванские глинистые породы.

Другие нефтегазоносные бассейны Северной Америки и Западной Европы. Вельте и др. [651] исследовали 20 пар нефтей и битумоидов осадочных пород. Для некоторых из них уже была установлена генетическая связь; другие пары исследовались впервые. В качестве корреляционных параметров были использованы главным образом хемофоссилии: тетрациклические и пентациклические стероиды и тритерпеноиды, а также пристан, фитан и норпристан. Кроме того, были использованы такие обычные параметры, как отношение изотопов углерода и распределение *н*-алканов C_{15+}. Для шести пар нефтей и материнских пород обнаружена высокая степень корреляции сравниваемых параметров, свидетельствующая о наличии между ними генетической связи. Для десяти пар корреляция рассматриваемых параметров была умеренной, однако она указывает на генетическую связь между нефтями и материнскими породами. В четырех случаях не было обнаружено связи между нефтями и материнскими породами. Петрографическое изучение материнских пород показало, что те из них, которые имеют наибольшее

сходство с соответствующими нефтями, характеризуются самым высоким содержанием битуминита, флуоресцирующего в ультрафиолетовых лучах.

Наибольшее сходство обнаружено в составе циклических углеводородов C_{27+}, стероидов и тритерпеноидов, которые были исследованы методом хромато-масс-спектрометрии. Масс-спектры основных ионов показали [651], что для корреляции наиболее подходят следующие соединения (в скобках даны массы молекулярных ионов): холестан (372), эргостан (386), адиантан (398), ситостан (400), гопан—фриделан (412) и, возможно, ланостан (414). Наибольшее сходство между значениями этих корреляционных параметров для нефтей и битумоидов из материнских пород было обнаружено в тех случаях, когда коллекторы были одновременно материнскими породами или когда материнские породы находились на близком расстоянии от коллекторов. По составу изотопов углерода и распределению *н*-парафинов C_{15+} нефти и битумоиды из материнских пород обнаруживают меньшее сходство. Отношение концентраций изопреноидных углеводородов, включая пристан, норпристан и фитан, оказались малопригодными для сопоставления этих образцов.

Позднее Лейтхаузер и др. [381] продолжили эти исследования, включив дополнительные пары нефтей и материнских пород. В частности, они изучили месторождение нефти на юге ФРГ с четырьмя возможными нефтематеринскими толщами возрастом от средней юры до олигоцена. Анализы химического состава нефтей и битумоидов из пород показали, что источником нефти являются юрские породы. Однако авторы подчеркивают, что этот вывод должен быть подтвержден результатами сопоставления других корреляционных параметров, не зависящих от распределения циклических углеводородов C_{27+}.

Зейферт [530] исследовал нефти из трех формаций в районе Мак-Китрик в бассейне Сан-Хоакин, Калифорния, и установил различия между ними по содержанию стеранов и терпанов, а также по составу изотопов углерода и отношению суммы изопарафинов к сумме *н*-парафинов в диапазоне C_{14}—C_{30} и другим параметрам. Он провел также сопоставление предполагаемых материнских пород и нефтей из разных районов на основе соотношений концентраций *цис- и транс*-стереоизомеров стеранов. Позднее Зейферт [531] исследовал продукты пиролиза дебитуминизированных образцов глин и обнаружил связи между нефтями и материнскими породами по составу стеранов и терпанов, выделенных при пиролизе из матрицы керогена. Он нагревал образцы глин весом от 10 до 300 г в растворе хлористого натрия до температуры 550°С при скорости нагрева 2—3°С/мин. Насыщенные компоненты продуктов пиролиза были исследо-

ваны методом хромато-масс-спектрометрии. Выделение стеранов и терпанов началось при температуре около 375°С, достигло максимума при ~500°С и закончилось при ~550°С. Зейферт сравнил нефть из месторождения Блубелл (эоцен) в штате Юта с битумоидами из образцов связанных с ней нижних слоев формации Грин-Ривер и продуктами пиролиза дебитуминизированных образцов этих же пород. Данные хромато-масс-спектрометрии свидетельствуют о сходстве между нефтями, битумоидами и продуктами пиролиза по детальному распределению терпанов и низкому содержанию стеранов. Зейферт установил различие между продуктами пиролиза и битумоидами из тех же материнских пород по значениям отношений концентраций различных углеводородов. Так, продукты пиролиза имели более высокое значение отношения моретаны/гопаны. Однако все хемофоссилии группы стеранов и терпанов, обнаруженные в битумоиде, присутствовали также в продуктах пиролиза, поэтому этот метод можно использовать для корреляции при условии стандартизации методик. В продуктах пиролиза в целом сохраняются трициклические дитерпаны и исходное соотношение 5α- и 5β-стереоизомеров обычных стеранов. Чтобы различать продукты пиролиза глин разной степени зрелости, Зейферт использовал такие отношения, как гопан/моретан и 17α(H)/17β(H)-трисноргопан.

Сравнение керогена из разных пород на основе данных пиролиза и хромато-масс-спектрометрии представляется перспективным методом быстрой и точной корреляции нефтей и материнских пород. Хотя в составе стеранов и терпанов из продуктов пиролиза материнских пород будут присутствовать соединения, которых нет в нефти, вероятно, можно выявить определенные различия между нефтями и битумоидами из пород, которые, будучи установлены на стандартных парах, могут быть перенесены на неисследованные пары.

Петров и др. (в печати) использовали пентациклические тритерпаны ряда 17αH для выявления генетических различий между нефтями определенного района. Эти авторы отмечают, что соотношения стереоизомеров стеранов и тритерпанов могут служить показателями степени изменения нефтей с увеличением температуры и длительности нагрева.

Все эти исследования демонстрируют возможности использования масс-спектров соединений в определенных диапазонах молекулярных весов для целей корреляции. Аналогичные данные по другим типам структур, например порфиринам, также могут быть использованы для корреляции.

Бассейн Акита, Япония. Тагути [591] провел сравнение битумоидов из 250 образцов палеогеновых и неогеновых пород и 19 проб нефтей для определения материнских пород этих

нефтей. Значения CPI для битумоидов из миоценовых пород формаций Фунакава и Оннагава колебались соответственно от 2 до 4 и от 0,8 до 1,5. Это показывает, что породы формации Фунакава и более молодые отложения являются недостаточно зрелыми для образования промышленных залежей нефти. Отношения Ni/V для нефтей были приблизительно такими же, как для битумоидов из образцов пород обеих миоценовых формаций, но не совпадали со значениями отношений Ni/V для битумоидов из образцов плиоценовых пород. Тагути отметил также отсутствие в исследованных 19 нефтях из разных месторождений и продуктивных горизонтов пентациклических ароматических углеводородов. Полициклические ароматические углеводороды содержались в битумоидах из пород формации Фунакава и более молодых отложений, где их концентрация была приблизительно в 30 раз выше, чем в битумоидах из пород формации Оннагава и более древних толщ. На основании этого автор делает вывод, что источником кайнозойских нефтей Японии являются материнские породы формации Оннагава и, возможно, нижней части формации Фунакава.

Меловые нефти центральной части побережья Мексиканского залива. Важнейшей проблемой корреляции нефтей и материнских пород является выяснение изменений, происходящих с нефтью во время ее миграции из материнских пород и аккумуляции в подземных резервуарах. Относительное обогащение нефтей насыщенными компонентами и более высокое содержание ароматических углеводородов и (N, S, O)-соединений в материнских породах свидетельствуют об адсорбции или абсорбции более полярных ароматических и (N, S, O)-соединений. Янг и Мак-Айвер [674] измерили абсорбционную способность углеводородов в материнских породах и в нефти и на основе этих данных рассчитали равновесное распределение индивидуальных углеводородов между материнскими породами и коллекторами. Это позволило рассчитать состав гипотетической нефти, которая могла бы выделиться из данных материнских пород, и сравнить его с составом реальной нефти. Полученные результаты показывают, что можно предсказывать состав нефтей, генетически связанных с определенными материнскими породами; особенно это относится к более древним и глубоко погруженным отложениям. Точность прогнозов для некоторых молодых и неглубокозалегающих нефтей и материнских пород была менее удовлетворительной. Возможно, что в некоторых из этих случаев резервуары были заполнены нефтью, мигрировавшей из более древних и глубокозалегающих отложений. Между коллекторами и материнскими породами может быть достигнуто равновесное распределение углеводородов только в более древних и глубоко погруженных осадочных

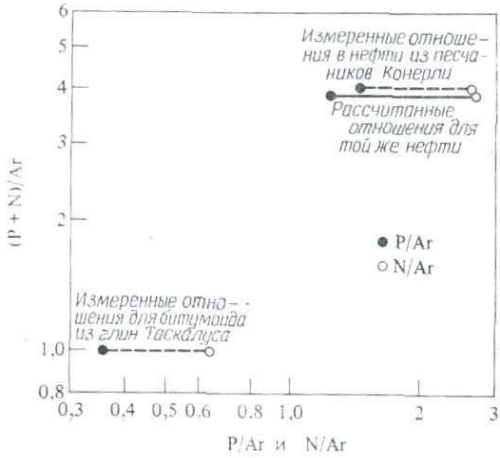


Рис. 11-16. Сравнение измеренных отношений парафинов (P), нафтенов (N) и аренов (Ar) во фракции C_{15+} нефти месторождения Конерли и битумоида из глин Таскалуса (по Янгу и Мак-Айверу [674]).

Приведены также отношения тех же групп углеводородов для нефти при равновесном распределении углеводородов между нею и материнскими породами, рассчитанные на основе данных об абсорбционной способности углеводородов.

отложениях. *Это предположение* основано на том, что состав нефти в залежах постоянно изменяется по мере поступления углеводородов из материнских пород.

На рис. 11-16 дан пример применения этого метода для сравнения нефти и материнских пород из нижней части ранее рассмотренной меловой формации Таскалуса. Сопоставляются отношения, характеризующие групповой состав углеводородов C_{15+} битумоидов из материнских пород и связанной с ними нефти (месторождение Конерли). По оси ординат отложены значения отношения суммы концентраций парафинов (нормальных и разветвленных) (P) и нафтенов (N) к концентрации аренов (Ar), а по оси абсцисс — значения отношений концентраций парафинов и аренов (P/Ar) и нафтенов и аренов (N/Ar). Эти данные получены методом хроматографии. Отношение $(P + N)/Ar$ *для нефти* составляет около 4, а для углеводородов, экстрагированных из глин,— около 1 (рис. 11-16). Это еще раз говорит о более высокой концентрации ароматических углеводородов в материнских породах по сравнению с нефтями в залежах (рис. 11-14), что обусловлено большей абсорбцией материнскими породами ароматических соединений. Янг и Мак-Айвер [674] рассчитали групповой состав нефти, выделяющейся *из материнских пород*, на основе данных определения абсорбционной способности глин Таскалуса по отношению к парафиновым, нафтеновым и ароматическим углеводородам. Абсорбционную способность измеряли на углеводородах бензиновой фракции (C_5—C_7), однако предполагается, что она приблизительно пропорциональна абсорбционной способности соответствующих углеводородных компонентов фракции C_{15+}. Рас-

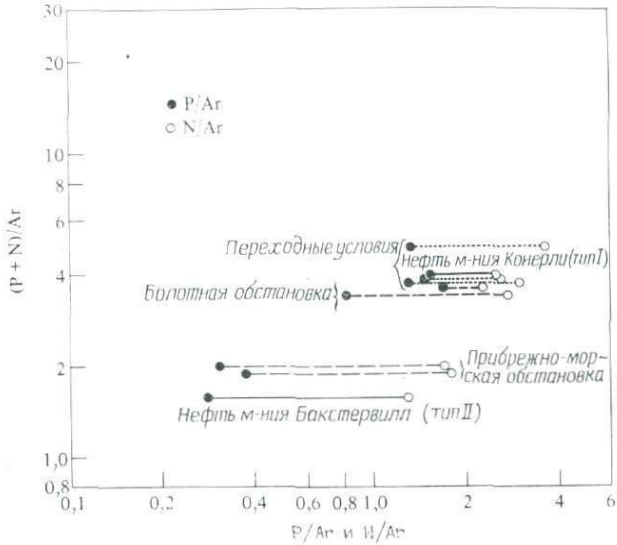


Рис. 11-17. Сравнение измеренных отношений углеводородов разных типов во фракции C_{15+} нефтей месторождений Конерли (тип I) и Бакстервилл (тип II) из формации Таскалуса с вычисленными отношениями тех же углеводородов в гипотетических нефтях из глин Таскалуса, аккумулировавшихся в трех разных обстановках осадконакопления (по Янгу и Мак-Айверу [674]).

считанные отношения также приведены на графике. Они очень близки к измеренным отношениям. Это показывает, что нефть в залежах генетически связана с «нефтью», рассеянной в материнских породах, и что различия в составе этих нефтей обусловлены абсорбционными свойствами органического вещества глинистых пород.

Кунс и др. [355] отмечают, что из двух типов нефтей, обнаруженных в породах формации Таскалуса, второй *тип образовался* из материнского вещества с более высоким содержанием компонентов морского происхождения. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 11-7: нефти типа II имеют более высокое содержание углерода-13 и более низкую концентрацию твердых *н*-парафинов. Сравнение отношений концентрации разных типов углеводородов во фракции C_{15+} по методу Янга и Мак-Айвера приводит к тем же выводам. *Измеренные отношения* концентрации парафинов и нафтенов к концентрации ароматических соединений в нефти месторождения Конерли (тип I) сравниваются с вычисленными отношениями для гипотетической нефти, находящейся в равновесии с тонкозернистыми породами трех разных фаций формации Таскалуса (рис. 11-17). Это сравнение показывает, что нефть месторождения Конерли (тип I)

генетически связана с материнскими отложениями, аккумулировавшимися в обстановке приморских болот.

На рис. 11-17 приведены также аналогичные данные для нефти месторождения Бакстервилл (тип II). По диапазону значений рассматриваемых отношений к нефтям месторождения Бакстервилл наиболее близки гипотетические нефти из отложений прибрежно-морской обстановки осадконакопления. Следовательно, нефти типа II образовались из материнского вещества с более высоким содержанием органических компонентов морского происхождения. Таким образом, расчеты, основанные на способности осадочных пород сорбировать углеводороды, дают результаты, совпадающие с данными химических анализов [355].

Интерпретация результатов корреляции нефтей и материнских пород затруднена тем, что неизвестна степень фракционирования углеводородных компонентов во время их миграции из материнских пород в резервуар. Янг и Мак-Айвер [674] показали, что для корреляции можно успешно использовать параметры, изменяющиеся в результате миграции, например соотношение насыщенных и ароматических углеводородов, если может быть учтен эффект абсорбции нефтеобразующих компонентов органическим веществом материнских пород. В некоторых отношениях это более предпочтительный метод корреляции, потому что он учитывает степень фракционирования углеводородов при переходе их из материнских пород в резервуар. Это значит, что определение абсорбционной способности потенциальных материнских пород и содержания в них различных углеводородных компонентов во время поискового бурения в малоизученных районах даст возможность в деталях предсказать состав нефти до того, как она будет найдена.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Для корреляции нефтей используют следующие аналитические методы: перегонку по Хемпелу (метод Горнорудного бюро США), газовую хроматографию, колоночную хроматографию, масс-спектрометрию, включая изотопный анализ и методы высокого разрешения: ЯМР-спектрометрию, спектрометрию поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра и поляриметрию.

2. Такие общие свойства, как плотность и содержание асфальтенов, не подходят для корреляции нефтей, потому что первоначальный состав нефти изменяется в результате разделения нефти по плотности, вымывания водой, биодеградации, созревания и деасфальтизации.

3. Для корреляции нефтей успешно используют следующие параметры: индекс корреляции (Горнорудное бюро США), групповой состав углеводородов фракций C_4—C_7 и C_{15+}, отношения концентраций углеводородов фракции C_2—C_{10}, характер распределения *н*-парафинов, стеранов и тритерпанов и их ароматизированных производных, содержание углерода-13 в различных фракциях нефти, оптическую активность и отношение ванадий/никель.

4. При корреляции нефтей и битумоидов материнских пород нужно учитывать изменения, происходящие в составе нефти во время ее миграции из материнских пород и нахождения в резервуаре; последние связаны с поступлением новой нефти и с биохимическими и химическими процессами.

5. Пробы, отобранные из обнажений и из скважин вблизи поверхности несогласия, можно использовать для корреляции нефтей и материнских пород, если имеются свидетельства того, что органическое вещество не было заметно изменено в результате выветривания. Таким свидетельством является, например, присутствие пирита.

6. Для корреляции нефтей и материнских пород следует отбирать образцы всех тонкозернистых пород независимо от их литологического состава, находящихся в непосредственной близости от грубозернистых слоев в системе дренажа, ведущей к залежи.

7. Во время первичной миграции из материнских пород удаляются преимущественно насыщенные углеводороды, а ароматические углеводороды и (N, S, O)-соединения прочнее удерживаются материнскими породами.

8. Равновесное распределение углеводородов между материнскими породами и коллекторами может быть вычислено на основе данных определения абсорбционной способности органического вещества материнских пород по отношению к этим углеводородам. Результаты этих расчетов позволяют предсказать состав нефтей, которые могли быть генерированы потенциальными материнскими породами. Сравнение этих гипотетических нефтей с известными нефтями позволяет использовать для корреляции такие параметры, как отношение насыщенных и ароматических углеводородов, так как при этом учитывается степень фракционирования нефтеобразующих компонентов во время их миграции из материнских пород.

Глава

12

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ

Поиски нефти в США проводятся частными компаниями, которые традиционно делятся на две группы: независимые и главные. К главным принадлежат компании, обладающие мощностями для очистки 175 000 баррелей нефти в день, их самообеспечение нефтью составляет более 30 %. Все другие компании относятся к независимым. О численном соотношении главных и независимых производителей дает представление табл. 12-1. В ней также указано количество разведочных скважин, которые были пробурены теми и другими в 1969—1974 гг. [316].

За этот период успешность бурения у главных компаний была почти в два раза выше, чем у независимых. Однако последние пробурили в 8 раз больше скважин и ими было открыто 75 % новых площадей, что дало около 52 % всего прироста запасов. Главные компании открыли более крупные месторождения, так как ими пробурено больше глубоких скважин и скважин в удаленных от берега участках моря, где еще имеются неразведанные крупные структуры.

Среди новых месторождений, открытых с помощью так называемых диких кошек, почти 59 % составляют месторождения

Таблица 12-1

Успешность поисковых работ в США в 1969—1974 гг.

	16 главных нефтяных компаний	5819 независимых нефтяных компаний
Количество пробуренных поисковых скважин (wildcat)	3565	28 634
Количество открытых крупных нефтяных *или газовых залежей (с запасами* $0{,}14 \cdot 10^6$ т извлекаемой нефти или $17 \cdot 10^6$ м³ природного газа)	177	537
Успешность бурения, %	5	1,9
Средняя глубина бурения, м	2739	1715
Вновь открытые запасы (из расчета 680 м³ газа = 1 т нефти), $1{,}37 \cdot 10^8$ т нефти	2,6	2,9

газа, что связано с увеличением глубины бурения. При линейном увеличении глубины бурения стоимость операций возрастает по экспоненте, поэтому успешная разведка газа неизбежно становится более дорогостоящей в сравнении с разведкой нефтяных залежей.

Тот факт, что бурение только одной поисковой скважины (wildcat) из 50 приводит к открытию новой крупной залежи, указывает на недостаточность наших знаний о причинах отсутствия нефти в структуре или ловушке. Помочь разобраться в этом может геохимия, способная дать полезную информацию даже при проходке сухих скважин. Эта глава посвящена обзору различной информации, которую необходимо собирать при бурении разведочных скважин. В ней мы рассмотрим некоторые интересные случаи и обсудим роль геохимии в будущих поисковых работах на нефть.

АНАЛИЗ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Многие главные нефтяные компании имеют геохимические лаборатории для выполнения анализов образцов нефтематеринских пород и корреляции нефтей методами, о которых рассказывалось в этой книге. Другие компании пользуются услугами консультантов-геохимиков и отдают в другие фирмы образцы для выполнения необходимых анализов. Любая компания, насчитывающая в своем штате несколько геологов, имеет либо постоянного консультанта-геохимика, либо одного или нескольких штатных геохимиков. Несмотря на то что многие геологи и геофизики интересуются геохимией, они обладают недостаточными знаниями в этой области и могут дать неправильную интерпретацию геохимических данных. К тому же объем и виды необходимых анализов будут лучше определены геохимиком, работающим в тесном и постоянном контакте с геологами. В организационном отношении наиболее эффективным представляется образование геохимического отдела в составе геологической службы. Обычно наиболее успешно работают те геохимики, которые имеют высшее образование или ученую степень по химии и обладают хотя бы минимальными знаниями в одной из наук о Земле. Фундаментальная подготовка по химии имеет тем более важное значение, что эта дисциплина зачастую отсутствует в программе факультетов, на которых готовятся геологи-поисковики.

Геохимические методы, о которых шла речь в предыдущих главах, перечислены в табл. 12-2. К их числу принадлежат методы исследования нефтематеринских пород, а также корреляция нефтей и анализ нефти и газа поверхностных проявлений. Чтобы дать ответ на любой вопрос, поставленный геологом,

Таблица 12-2

Перечень геохимических методов

1. Газовый каротаж
2. Определение содержания органического углерода
3. Пиролиз—ДИП (пиролиз с применением газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором)
4. Пиролиз—газовая хроматография—масс-спектрометрия (П—ГХ—МС)
5. Пиролиз в сочетании с флуоресценцией
6. Определение содержания углеводородов C_1—C_7 в битумоидах:
   а) газохроматографический анализ углеводородов C_4—C_7
7. Определение содержания углеводородов C_{15+} в битумоидах:
   а) определение коэффициента CPI или OEP
   б) выявление особенностей распределения *н*-парафинов
   в) выявление особенностей распределения насыщенных и ароматических углеводородов
   г) масс-спектрометрия различных фракций (поликонденсированных нафтенов, ароматических углеводородов и т. д.)
   д) измерение величины оптической активности по фракциям
   е) исследование изотопного состава углерода в соединениях из различных фракций
8. Определение отражательной способности витринита
9. Определение цвета керогена
10. Элементный анализ керогена и твердых битумов
11. Газохроматографический анализ нефти (определение содержания углеводородов C_4—C_{10})
12. ГХ—МС-анализ нефти (выявление распределения терпанов, углеводородов C_{27+} и т. д.)
13. Анализ по Хемпелу
14. Изотопный анализ углерода, кислорода, водорода и серы в газах и различных фракциях нефти
15. Определение отношения ванадия к никелю

достаточно некоторых из этих методов. Небольшие компании могут извлечь много преимуществ, освоив всего два или три наиболее часто применяемых метода, выполняя остальные анализы на стороне.

Любая геологическая проблема, касается ли она оценки нефтегазоматеринских отложений в новом районе или корреляции нефтей в старом районе нефтедобычи, требует достаточно широкого понимания геологических факторов, с ней связанных.

Геолог и геохимик, работающие вместе, могут лучше определить необходимое количество образцов и виды анализов, которые должны быть выполнены.

Районы поисков месторождений нефти и газа. *Рекогносцировочные исследования.* Геологическая и геофизическая съемки дают возможность выделить структуры, потенциальные ловушки и зоны распространения хороших коллекторов и нефтегазоматеринских пород. С их помощью можно также проследить глубинные разломы и зоны нарушений (дробления), которые определяют миграцию углеводородов. Такого рода информация имеет существенное значение для повышения эффективности геохимических исследований.

Геохимию нефти было бы ошибочно рассматривать в качестве совокупности косвенных методов разведки. По существу, речь идет об углеводородной съемке, подобной литологической съемке, осуществляемой геологом, либо структурной съемке, которую ведет геофизик. Геохимия отличается тем, что способна определить наличие глубинных зон и областей вероятной генерации углеводородов.

Углеводородная съемка определяет три важнейших фактора: 1) содержание органического вещества; 2) его качество или нефте- и газоматеринские свойства; 3) уровень зрелости органического вещества (незрелое, зрелое или метаморфизованное). Для оценки этих трех важнейших параметров достаточно двух видов анализа (из тех, что перечислены в табл. 12-2): пиролиз — ДИП (метод 3) и определение отражательной способности витринита (метод 8). Проанализировав этими методами образцы невыветрелых пород из обнажений распространенных в данном районе формаций, можно получить данные об относительном распределении и изменении углеводородов в погруженных частях бассейна. Отражательная способность витринита может быть использована как показатель глубины погружения пород в геологическом прошлом. Применение пиролиза позволит определить тип органического вещества и степень обогащения отложений этим веществом. Результаты этого анализа указывают также и на уровень зрелости органического вещества, их можно сопоставить с соответствующими определениями по витриниту. Оба этих метода, дающие максимальное количество информации, следует рекомендовать для освоения лаборатории, вновь организуемой для проведения геохимической съемки. Если в лаборатории уже собран основной объем информации и накоплен опыт применения других методов, то будет естественным развивать ее в этом направлении. Новые методы должны внедряться на базе сравнения с другими, ранее использовавшимися методами, иначе получаемые результаты невозможно будет сопоставить с накопленными данными.

Анализ органического углерода представляет собой наиболее дешевый способ изучения обогащенности пород органическим веществом при проведении рекогносцировочных исследований. Содержание органического углерода зачастую определяют во всех имеющихся образцах, чтобы выбрать из них наиболее интересные для изучения методом пиролиза и измерения отражательной способности витринита. Преимущество этих трех методов над другими, упомянутыми в табл. 12-2, заключается в том, что с их помощью можно исследовать и старые образцы керна, полученные десятилетия назад при бурении поисковых скважин на исследуемой территории.

Образцы пород, залегающих под верхним выветрелым горизонтом, можно получить в исследуемом районе при бурении неглубоких сейсмических скважин.

Если в районе поисковых работ имеются отложения, которые в других провинциях являются нефтегенерирующими, то целесообразно провести детальный анализ углеводородов в составе битумоидов, извлеченных из пород этих отложений (метод 7, табл. 12-2). Сопоставление этих битумоидов с нефтями и битумоидами из районов с доказанной нефтеносностью поможет установить сходство и различие между сравниваемыми нефтематеринскими отложениями.

Твердые битумы из любых поверхностных проявлений могут быть охарактеризованы с помощью элементного анализа, пиролиза или исследования битумоидов. Нефть из естественных источников обычно подвержена биодеградации. В этом случае следует применить метод газовой хроматографии — масс-спектрометрии, а также определить отношение содержания ванадия к никелю. При изучении газопроявлений полезным является определение изотопного состава углерода и водорода индивидуальных углеводородов для установления генезиса газа и путей его миграции.

Первая скважина. Прежде чем начать бурение скважины, следует решить по данным изучения обнажений, из каких формаций необходимо отбирать возможно большее число образцов. При проходке первой скважины рекомендуется проводить газовый каротаж, чтобы определить наличие углеводородов в отложениях изучаемого разреза. Если в промывочную жидкость добавляют нефть, то для дегазации ее в сепараторе применяют пар или CO_2. С помощью газового каротажа получают оперативную информацию непосредственно на скважине. Однако более детальные данные дает исследование герметизированного шлама. Шлам следует предохранять от высыхания, консервируя его с водой. В дальнейшем необходимо определить содержание в нем легких углеводородов, используя пиролиз — ДИП (метод 3) или экстракцию с газохроматографическим определением

углеводородов C_1—C_7. Более детальные виды анализа, например изучение экстрактов на содержание углеводородов C_{15+}, следует проводить по отдельным образцам в зависимости от результатов первоначального исследования. Желательно определить в шламе отражательную способность витринита, так как это даст информацию о степени преобразования органического вещества и о термической эволюции отложений.

Необходимо исследовать любые флюиды, получаемые в процессе опробования пластов, будь то вода, газ или нефть, даже если обнаружены лишь следы последней. Такой анализ может показать, что существовавшая некогда нефтяная залежь была разрушена в результате деятельности микроорганизмов, что особенно вероятно, если вода имеет низкую соленость.

Во всех скважинах следует вести замер температуры. Роль температуры в процессах генезиса углеводородов подчеркивалась много раз. Сравнение современного геотермического градиента с результатами определения отражательной способности витринита и с любой информацией о наличии зон высоких давлений оказывается весьма полезным для интерпретации возможных изменений нефтематеринского потенциала пород в течение геологического времени.

В том случае, если при бурении скважины была открыта нефть, ее следует изучать одним из методов (11—15), перечисленных в табл. 12-2. В гл. 11 уже отмечалась необходимость оценки корреляционных связей между материнскими породами и нефтью. Полезным может оказаться также сравнение вновь обнаруженной нефти с нефтями из местных проявлений и соседних нефтедобывающих районов.

В гл. 11 были рассмотрены результаты применения изотопного анализа для решения проблемы генезиса газа в бассейне Уиллистон. Доу [164] определил, что меловые отложения в этом бассейне являются недостаточно зрелыми, чтобы генерировать нефть или газ, и на основании этого сделал вывод, что газ мигрировал из меловых песчаников Игл, развитых в провинции Монтана. Райс же [494] показал, что значение $^{13}C_{PDB}$ для этого газа составляет —70 ‰, что указывает на его биогенное происхождение.

Открытие любых залежей, связанных с системами разломов и зонами дробления, а также с поверхностями несогласий, свидетельствует о том, что толщи, генерирующие углеводороды, вероятно, находятся на некотором удалении по вертикали или латерали от мест аккумуляции. Близкое соседство нефте- и/или газогенерирующих пород и природных резервуаров — явление частое, но не обязательное.

Районы с установленной нефтегазоносностью. Геохимические методы находят применение и в районах, где давно разрабаты-

ваются нефтяные залежи. Слишком часто нефтегазоносность одних формаций порождает предубежденность в отношении других. Когда одна из крупных нефтяных компаний бурила первую скважину на рифе Скарри в Техасе, было решено, что залегающий ниже рифа известняк Элленбергер является единственным горизонтом, заслуживающим опробования. Бурение велось вращательным способом, и закачкой раствора оказалось задавлено в рифовых известняках Скарри до 2 млрд. баррелей нефти. Опробование же горизонта известняков Элленбергер ничего не дало. Скважина была заброшена. Между тем почти все улавливаемые в этой зоне углеводороды несут в своей структуре отпечаток генерации в породах формации Скарри.

Во многих осадочных бассейнах формации и целые районы изучены с разной степенью детальности. Уровень зрелости материнских пород той или иной формации может сильно меняться в различных частях бассейна. Значение имеют также особенности геотермической истории отложений и состав исходного органического вещества. В одной части бассейна нефтяные залежи могут быть разрушены вследствие высачивания углеводородов на поверхность или воздействия на них атмосферных вод. Однако в других частях бассейна они могли сохраниться. Геохимическое изучение керна скважин относительно недорого в сравнении со стоимостью самого бурения, но оно способно дать обильную информацию о распределении углеводородов в недрах. Все эти исследования должны проводиться геологом, который прекрасно представляет себе весь район в целом, совместно с геохимиком, способным делать заключения на основе химических анализов.

В районах с установленной нефтегазоносностью обычно приходится использовать большую часть аналитических методов, перечисленных в табл. 12-2, так как корреляция между различными нефтями или материнской породой и нефтью дает хорошие результаты в том случае, когда образцы нефти и газа отбирались из нескольких горизонтов. В то же время можно ограничиться лишь теми видами анализа, которые способны разрешить ряд специальных вопросов, возникающих у геолога, без применения шаблонного обследования всего разреза, вскрытого скважиной, как это делается обычно в районах бурения первых поисковых скважин.

Примеры применения геохимических методов. *Бассейн Дуала в Камеруне.* Хорошим примером использования некоторых геохимических методов является детальное исследование бассейна Дуала, проведенное Альбрехтом и др. [9]. Этот бассейн находится в юго-восточной части современной дельты реки Нигер. Разрез верхнемеловых отложений на 70 % сложен глинами, содержащими линзы песчаников, выклинивающихся по

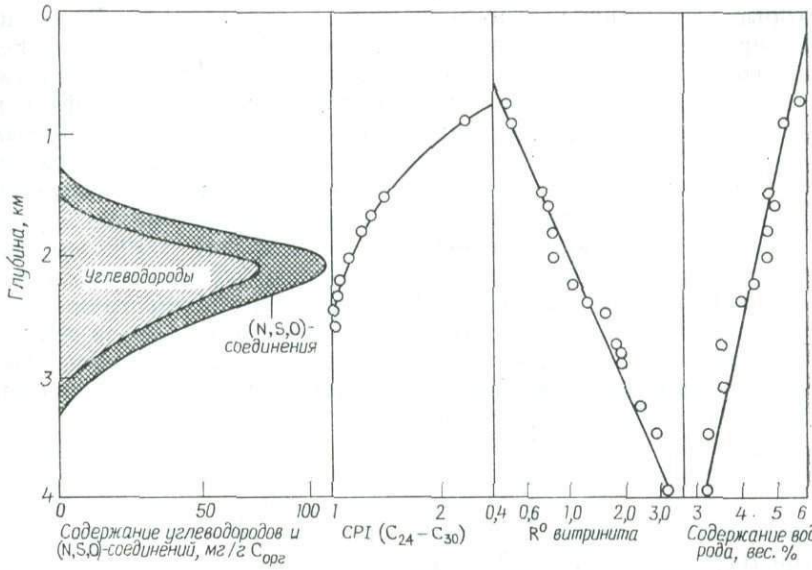


Рис. 12-1. Геохимическая характеристика верхнемеловых глин Логбаба из бассейна Дуала, Камерун (по данным Альбрехта и др. [9], Дюрана и Эспиталье [180]).

Показано содержание углеводородов и (N, S, O)-соединений, коэффициент нечетности CPI *н*-парафинов, отражательная способность витринита и содержание водорода в керогене (в вес.%).

простиранию. Скорости накопления осадков были достаточно высокими, и кероген почти нацело состоит из остатков травянистой и древесной растительности, произраставшей на континенте. Как и следовало ожидать, в коллекторских горизонтах бассейна Дуала содержится главным образом газ и отношение H/C керогена в большинстве случаев меньше единицы. Результаты исследования состава углеводородов битумоидов и керогена газогенерирующих пород представлены на рис. 12-1. Большая часть углеводородов образуется в интервале глубин от 1500 до 2600 м, которому соответствуют значения отражательной способности витринита (R^0) между 0,7 и 1,5 %. В этом интервале глубин наблюдается уменьшение значения отношения нечетных *н*-парафинов к четным (CPI) от ~ 2 до 1. Содержание водорода в керогене также понижается от ~ 5 до 3,5 % одновременно с уменьшением значения отношения H/C от 0,8 до 0,5. После того как содержание водорода понизится примерно до 3,4 %, углеводороды больше не продуцируются. Лабораторные опыты, в которых на нескольких образцах была смоделирована термическая эволюция органического вещества, подтверждают реальность процессов преобразования (созревания) отложений,

которые можно предполагать в природных условиях. Все данные, представленные на рис. 12-1, могут быть получены в результате изучения шлама. Подобная информация имеет особую ценность при оконтуривании зоны распространения нефте- и газоматеринских пород, а также непродуктивных зон в новых областях, обследуемых с помощью бурения поисковых скважин.

Исследования при бурении морских опорных скважин по программе COST. На северо-восточном склоне банки Кортес (внешняя часть южнокалифорнийского шельфа) в 1975 г. был пробурен разрез мощностью 3353 м. Целью бурения было получение информации о стратиграфии, структуре и геохимии этого неразведанного района, входящего в состав бордерленда южной Калифорнии. Геотермический градиент в скважине рассчитывался по данным измерения температуры прибором, периодически опускавшимся на стальном тросе. До глубины 3050 м он в среднем был равен 3,2°С на 100 м, но на бо́льших глубинах было отмечено его повышение. Истинный геотермический градиент, вероятно, несколько выше замеренного, так как время, затраченное на спуск и подъем прибора, не превышало двух часов (скв. OCS-CAL 75-70 № 1 [459]).

Газовый каротаж выявил лишь небольшие количества метана. При изучении керна и шлама не было отмечено никаких признаков нефти. Встреченные в шламе на глубине 1225 м частички твердого битуминозного вещества были определены как гильсонит — материал, использовавшийся при цементаже обсадной колонны на глубине 472 м. Этот цемент был разрушен при спуске более глубокой обсадной колонны (глубина 1186 м). Обломки твердого углеводородистого вещества были встречены также в 15-сантиметровом слое песчанистого алевролита, залегавшего на глубине 2662 м в кровле пласта песчаника с градационной слоистостью, которая указывала на его турбидитное происхождение. Оно напоминало пиробитум, который был переотложен мутьевым потоком.

В десяти образцах керна из интервала 1008—3328 м было определено содержание органического углерода. Исследовались также углеводороды C_{15+} из битумоидов, а также выход продуктов при пиролизе — ДИП (методы 2, 3 и 7 из табл. 12-2) [111]. Эти три вида анализов позволили ответить на три важнейших вопроса: об обогащенности пород органическим веществом, о качественных характеристиках последнего (наличии нефте- и газогенерирующих свойств или их отсутствии) и о степени его зрелости.

Частично эти данные представлены на рис. 12-2, 12-3 и 12-4. Содержание органического углерода (рис. 12-2, *а*) оказалось высоким в олигоценовых и верхнеэоценовых отложениях, но весьма низким в более глубоких частях разреза. Так как это

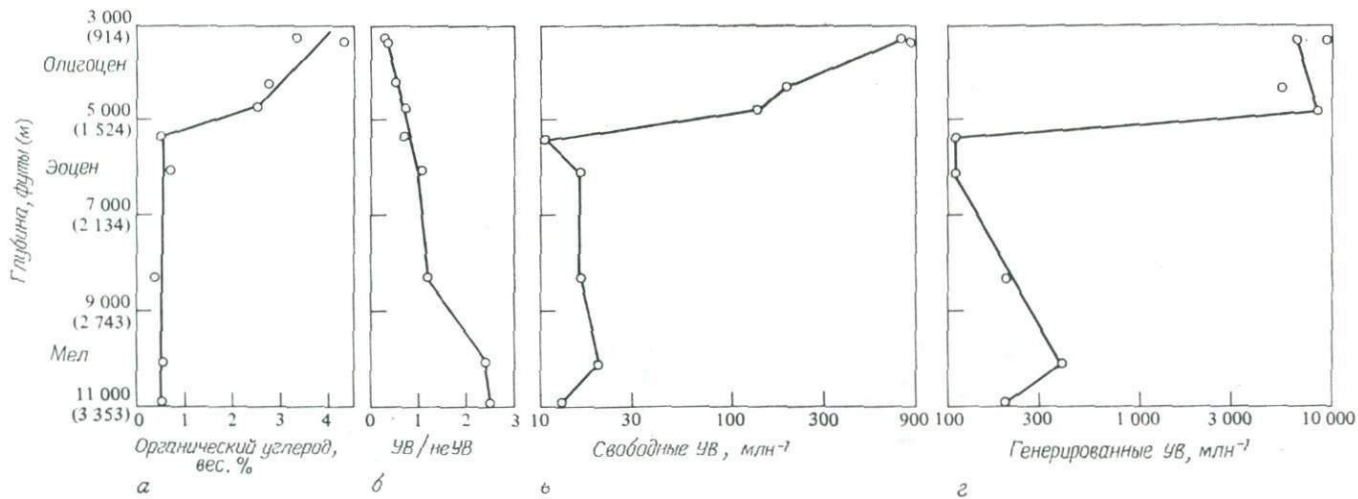


Рис. 12-2. Изменение содержания углеводородов и органического углерода с глубиной по разрезу опорной скважины OCS-CAL 75-70 № 1, пробуренной у берегов Калифорнии [111].

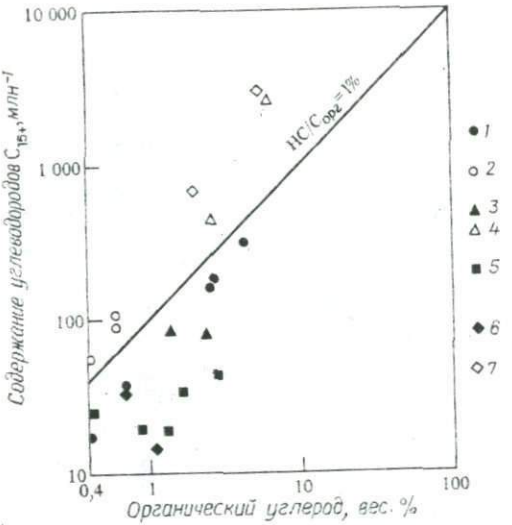


Рис. 12-3. График зависимости содержания углеводородов C_{15+} от концентрации органического углерода.

Образцы пород, расположенные ниже диагональной линии, обычно характерны для незрелых либо для угленосных континентальных отложений. Выше диагональной линии локализуются типичные нефтематеринские породы и слабо преобразованные горючие сланцы.
1 — образцы из скв. OCS-CAL 75-70 № 1, глубина менее 2135 м; *2* — образцы из той же скважины, глубина более 2440 м; *3* — образцы из скв. COST B-2, глубина менее 1220 м; *4* — образцы из той же скважины, глубина 3430—3715 м; *5* — образцы из аптских и альбских отложений, интервал 665—695 м, скв. 391, рейс 44 DSDP; *6* — миссисипские и пермские глины месторождения Прадхо-Бей на Аляске; *7* — юрские и меловые глины того же месторождения. Использованы данные Клейпула и др. [111], Шолле [522], Деро и др. [145] и Моргриджа и Смита [432].

кластические осадки, в значительной мере сложенные материалом, принесенным с суши, то возможно, что часть органического углерода в них представлена аллохтонным материалом и не может быть источником нефти или газа. Это подтвердили данные пиролиза (рис. 12-2, *в* и *г*), показавшие, что концентрации свободных и возникающих в процессе пиролиза углеводородов оставались весьма низкими в образцах пород с глубин более 1524 м. Только породы, залегающие на глубинах менее 1500 м, способны генерировать углеводороды в количестве, достаточном для формирования промышленных залежей нефти. Однако отложения, слагающие эту часть разреза, находятся на низкой стадии преобразования. Значение отношения углеводородов к неуглеводородным компонентам (рис. 12-2, *б*) в верхней части разреза (выше 1500 м) менее единицы, что свидетельствует о незрелости органического вещества (ср. с данными в табл. 10-4). Кроме того, в образцах с глубины менее 2134 м содержание углеводородов C_{15+} составляет <1 вес. % органического углерода (рис. 12-3). Образцы, попадающие в нижнюю

левую часть рис. 12-3 (ср. с рис. 7-1) соответствуют незрелым нефтематеринским отложениям. Однако это не относится к газогенерирующим породам. К тому же некоторые слабо преобразованные горючие сланцы характеризуются содержаниями углеводородов C_{15+} более 1 %, т. е. *попадают на графике в разряд* «зрелых» отложений. Тем не менее подобные данные полезны в качестве приблизительного показателя. Другим свидетельством низкой зрелости потенциально нефтепроизводящих пород верхней части разреза является то, что при пиролизе по методу Клейпула и др. [111] максимум выхода продуктов приходится на интервал около 475—490°С. В разрезе той же опорной скважины на глубине 3328 м *было отмечено общее увеличение* выхода продуктов пиролиза при 520°С. Граница между незрелыми и зрелыми породами по данным пиролиза находится в интервале 2438—2743 м.

Распределение насыщенных углеводородов по данным газовой хроматографии битумоидов (рис. 12-4) также свидетельствует об очень слабой преобразованности отложений из верхних интервалов разреза. На рис. 12-4, *а можно видеть типичный* бимодальный спектр, характерный для ассоциации биогенных углеводородов в слабо преобразованных породах. Второй максимум соответствует преимущественно стеранам и тритерпанам. Сравните этот рисунок с рис. 7-22, который характеризует слабо преобразованные, погруженные на небольшие глубины (1500 м) отложения из бассейна Дуала, и с рис. 7-27, на котором изображены слабо измененные при катагенезе горючие сланцы Ирати. В битумоиде, хроматограмма которого приведена на рис. 12-4, *а*, также доминируют пристан, фитан и другие изопреноидные углеводороды.

Значения отношения нечетных углеводородов к четным (CPI и OEP) в ряду C_{25}—C_{32} слишком высоки, чтобы квалифицировать материнские породы, из которых был извлечен битумоид (хроматограмма на рис. 12-4, *б*), как *достаточно зрелые. Образец* же, представленный на рис. 12-4, *в*, относится к числу «зрелых», о чем свидетельствует сравнительно однородное распределение пиков нечетных и четных *н*-парафинов в битумоиде.

На основании результатов вышеописанных исследований можно сделать следующий вывод: олигоценовые и верхнеэоценовые отложения обогащены органическим веществом, но находятся на ранних стадиях постседиментационного *преобразования*, породы же, залегающие ниже 2130 м, достигли зрелости, однако обеднены органическим материалом. Открытие крупных скоплений нефти в этом районе маловероятно. В глубоких частях разреза можно встретить газ, однако низкий выход продуктов пиролиза и низкие показатели газового каротажа говорят о слабых перспективах открытия промышленных скоплений

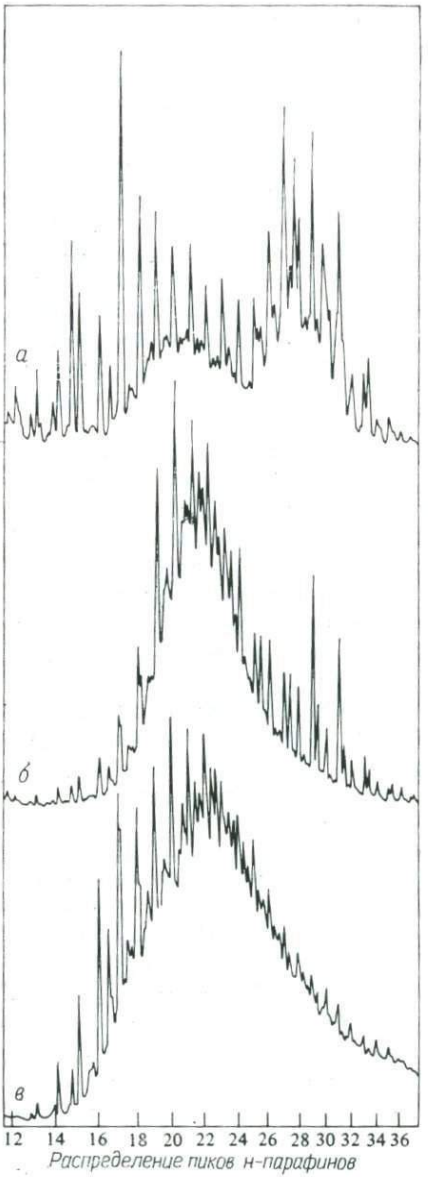


Рис. 12-4. Хроматограммы фракции насыщенных углеводородов, экстрагированных из керна скв. OCS-CAL 75-70 № 1.

а — интервал 1456—1458 м; *б* — интервал 1831—1833 м; *в* — интервал 3260—3262 м. Заимствовано у Клейпула и др. [111].

газа. Более детальная оценка глубоких интервалов разреза, находящихся на благоприятной стадии преобразования органического вещества, должна заключаться в микроскопическом изучении керогена и уточнении выхода CO_2 в процессе пиролиза.

Это даст возможность определить в породах долю органического вещества континентального генезиса, а также содержание переотложенного органического вещества. Наибольшую информацию о последнем даст измерение отражательной способности витринита.

Проведенное исследование показывает, что дальнейшие поиски должны быть сосредоточены в районах, где олигоценовые и верхнеэоценовые отложения погружены на большие глубины. Обогащенность этих пород органическим веществом свидетельствует о том, что они должны оказаться прекрасными нефтепроизводящими отложениями, если достигнут стадии зрелости.

Опыт данного исследования показывает также, какую важную геохимическую интерпретацию можно получить из анализа относительно небольшого числа образцов. Как уже говорилось выше, при бурении первых поисковых скважин необходимо отбирать образцы через каждые 15—30 м с дополнительным отбором на наиболее важных литологических границах. Впрочем, чтобы получить первое представление об изменениях, происходящих с увеличением глубины погружения пород в разрезе мощностью 3050 м, необходимо обследовать всего 30—40 образцов. После того как будут определены основные геохимические границы, можно, если это необходимо, провести дополнительные анализы. Так, в исследовании, о котором шла речь в данном разделе, полезным было бы дополнительное изучение образцов из критического интервала глубин 1830—2745 м, где происходит переход к зрелым породам.

Другая опорная скважина (COST B-2) была пробурена до глубины 4890 м на внешней части атлантического шельфа США [522]. Современный геотермический градиент здесь равен 2,3°С на 100 м, а температура на забое скважины составляла около 135°С. Это интересный пример исследования, так как выводы были сделаны по нескольким параметрам, определенным в различных лабораториях.

Наиболее древние отложения, вскрытые бурением,— нижнемеловые. По диаграмме Коннана (рис. 4-17), зная температуру на забое скважины (135°С), можно предположить, что скважина достигла зоны генерации нефти. Это предположение, справедливое при условии, что скорость накопления осадков была одинаковой в течение всего времени их формирования, для данного случая не является обязательным. Значение отражательной способности витринита в нижней части вскрытого разреза равно примерно 0,75 %. Это подтверждает вывод о том, что температура на забое скважины действительно отвечает фазе максимальной генерации нефти в породах. График изменения содержаний углеводородов по отношению к общему содержанию

органического углерода указывает на то, что породы, слагающие верхнюю часть разреза (до глубины 1220 м), еще находятся в зоне незрелого органического вещества, тогда как породы, залегающие ниже 3355 м, достигли стадии зрелости (рис. 12-3).

В табл. 12-3 представлены дополнительные геохимические данные. В породах, залегающих выше 1800 м, кероген представлен аморфным веществом, способным продуцировать нефть. Ниже этой глубины в разрезе преобладает углистое вещество (остатки древесной и травянистой растительности), способное генерировать газ. Это подтверждается изменениями отношения H/C: в отложениях верхней части разреза его значения выше единицы, тогда как в интервале 1525—1830 м они становятся ниже единицы. Низкие значения H/C, равные 0,6, отмечены и на глубине 610 м. Выход углеводородов C_4—C_7 из отложений верхней половины разреза (0—2745 м), а также из отложений интервала 4270—4880 м ничтожно мал, однако он относительно высок в интервале 2745—4270 м. В нескольких образцах из этой части разреза были определены также высокие концентрации углеводородов C_{15+}. Однако детальный газохроматографический анализ показал, что доля биогенных углеводородов в их составе выше, чем доля углеводородов, образованных в про-

Таблица 12-3

Результаты геохимических исследований отложений, пробуренных скв. COST B-2 (Балтиморский каньон, Восточное побережье США, данные Шолле [522])

Глубина, м	Тип керогена	TAI *	H/C	Выход УВ C_4—C_7, ман$^{-1}$	Температура максимального выхода при пиролизе—ДИП, °C
0—1830	20—70 % аморфного вещества	1—2	1—1,4	60	460
1830—2745	30—50 % травянистого вещества	2—3	0,6—0,95	100	470
2745—4270	30—60 % древесного и углистого вещества			1000	480
4270—4880	80 % древесного и углистого вещества	$2^1/_5$—3	<0,6	150	485
	20 % травянистого вещества				

* Показатель термической превращенности: 1 — незрелые отложения: 2 — зрелые отложения (зона нефти); 3 — зрелые отложения (зона конденсата и газа).

цессе термальной трансформации органического вещества в недрах. Газовая хроматография углеводородов ряда C_4—C_7 показала также присутствие значительного количества циклических углеводородов, что типично для незрелых отложений. Максимум выхода углеводородов при пиролизе — ДИП никогда не наблюдался при температуре 488°С, которая по Клейпулу и др. [111] отвечает границе зоны зрелости. Впрочем, интерпретация максимальных температур пиролиза зависит от условий проведения анализа. При пиролизе по методике Эспиталье и др. [197] температуры максимального выхода продуктов из отложений, находящихся в зоне слабых постседиментационных трансформаций, составляют 400—435°С, в зоне генерации нефти (зоне зрелого органического вещества) 435—460°С, в зоне генерации глубинного газа — более 460°С.

Другими показателями недостаточной зрелости пород являются значение CPI, которое на глубине 3660 м составляет 1,5, а также высокое содержание пристана в породе. Впрочем, присутствие пристана является скорее свидетельством наземного происхождения органического вещества, чем показателем степени его зрелости (табл. 7-5).

Анализ всей совокупности геохимических данных и показателей степени зрелости отложений, вскрытых скважиной COST B-2 [522], показывает, что верхняя часть разреза до глубины 2745 м сложена слишком незрелыми отложениями (по всем характеристикам), чтобы в них генерировались углеводороды в количестве, достаточном для образования промышленных скоплений нефти. Здесь нельзя исключать возможности формирования залежей биогенного (диагенетического) метана, хотя нет таких методов, которые позволили бы установить это.

От 2745 м до забоя скважины (4890 м) органическое вещество пород более чем на 80 % сложено остатками наземной растительности и характеризуется слишком низкими значениями отношения H/C, чтобы оно могло продуцировать в значительных масштабах нефтяные углеводороды. Однако оно могло генерировать газ или конденсат.

Таким образом, остается вопрос: где будет генерироваться газ или конденсат? В отчете по скважине COST B-2 высказано предположение, что это происходит глубже интервала, пройденного скважиной. Оно основывалось на допущении, что максимум генерации нефти соответствует интервалу 3350—4880 м, следовательно, максимальная генерация газа и конденсата должна происходить соответственно глубже.

В гл. 7 говорилось, что в общем зона распространения конденсата находится ниже зоны генерации нефти. Из этого правила, однако, имеются исключения. Сноудон [563] отмечал, что древесные смолы выделяют конденсат нафтенового состава

в интервале, где отражательная способность витринита (R^o) составляет 0,45 %. Он полагает, что как газ, так и конденсат в бассейне Свердруп, Канада, могли формироваться при низких значениях R^o и высоких значениях CPI, свидетельствующих о том, что вмещающие породы еще только приближаются к уровню полной зрелости. Хотя древесные смолы и не были детально изучены в качестве возможного источника нефтяных углеводородов, известно, что они выделяют дитерпены, из которых в условиях зоны зрелости органического вещества могут образоваться циклические (нафтеновые и ароматические) углеводороды бензин-керосинового ряда. Смолы содержатся в ядровой древесине, коре и листьях деревьев [601], а производные дитерпана широко распространены в экстрактах из бурых и длиннопламенных углей. Древесные смолы могли быть тем исходным веществом, из которого образовались легкие циклические углеводороды, установленные в составе органического вещества наземного происхождения в интервале 2745—4270 м скв. В-2.

На вопрос о том, как рано может формироваться в промышленных количествах извлекаемая нефть, пока не дано удовлетворительного ответа. При испытании пластов во многих районах были обнаружены керосины, конденсаты и смолистые нефти специфического состава, которые ассоциируются с глинистыми отложениями, характеризовавшимися значениями CPI выше 1,3 и R^o менее 0,4 %. Это наблюдалось, например, в Камеруне, Африка, в дельте реки Маккензи, Канада, и на Арктических островах. Для того чтобы определить границу созревания различных типов органического вещества как морского, так и наземного происхождения, потребуется большой объем исследований. До тех пор пока не появилось новых более надежных данных, мы вправе предполагать, что район бурения скважины В-2 потенциально перспективен на газ или конденсат на глубинах более 2745 м, если допустить, что соответствующие отложения содержат достаточное количество органического вещества. Однако в диапазоне 4420—4880 м содержание органического углерода в целом слишком низкое (в среднем менее 0,2 %) для того, чтобы можно было обоснованно говорить об углеводородном потенциале пород.

Внешняя часть западноатлантической континентальной окраины. Скв. 388 была пробурена в соответствии с Проектом глубоководного бурения DSDP Национального научного фонда в нижней части континентального подножия у мыса Хаттерас; другие скважины (389—391) бурились в Блейк-Багамской котловине. Эти точки представляли значительный интерес как будущие районы поискового бурения в открытом море. Лаборатории четырех нефтяных компаний, три академических института,

Геологическая служба США и Французский институт нефти принимали участие в геохимических исследованиях образцов осадков и пород. При этом использовались все возможные методы изучения нефтематеринских отложений (2—10, табл. 12-2). Четыре образца, извлеченные с глубины 332 м (скв. 388А), и около 15 образцов из разреза скв. 391А и 391С до глубины 1393 м, были изучены различными лабораториями. Из других скважин было получено слишком мало образцов, пригодных для анализа вследствие плохого выхода керна. Подробные результаты геохимических исследований опубликованы в предварительном отчете по рейсу 44 Проекта глубоководного бурения под редакцией Бенсона и Шеридана [51].

Газ был обнаружен лишь в очень немногих образцах керна, извлеченных в процессе бурения. Концентрация углеводородов C_2—C_5 в общем составе газа равнялась примерно $^1/_{100}$ количеств, фиксируемых в других районах, например в Черном море или Капской и Ангольской котловинах близ берегов Юго-Западной Африки.

Основные выводы, сделанные по результатам различных геохимических исследований, были близки, хотя и выявились некоторые незначительные расхождения. Количество органического вещества в миоценовых и меловых отложениях является достаточным для генерации нефти или газа, если не считать нижнемеловую часть разреза глубже 1200 м. Органическое вещество в скв. 391 имеет в значительной степени континентальное происхождение, т. е. обладает преимущественно газогенерационным потенциалом. Пробуренная часть осадочного чехла характеризуется незрелым органическим веществом, хотя некоторые данные указывают на то, что наиболее глубокие образцы из этого разреза располагались вблизи верхней границы зоны генерации нефти.

На рис. 12-5 представлены некоторые геохимические данные относящиеся к скв. 391. Это — распределение органического углерода, максимум концентрации которого приходится на верхнеальбские отложения. Визуальное изучение керогена показало, что в миоценовых осадках он на 75 % и более представлен аморфным органическим веществом морского происхождения, остальное приходится на гумусовое вещество, принесенное с континента. Содержание аморфного вещества понижается в меловых образцах при одновременном увеличении концентрации гумусового и переотложенного органического вещества. Доу [167] выделил две разновидности переотложенного витринита в меловых и юрских отложениях.

О незрелости отложений со всей очевидностью свидетельствовали цвет керогена, данные пиролиза и ГХ—МС-анализа битумоидов, отношение углеводородов к неуглеводородным

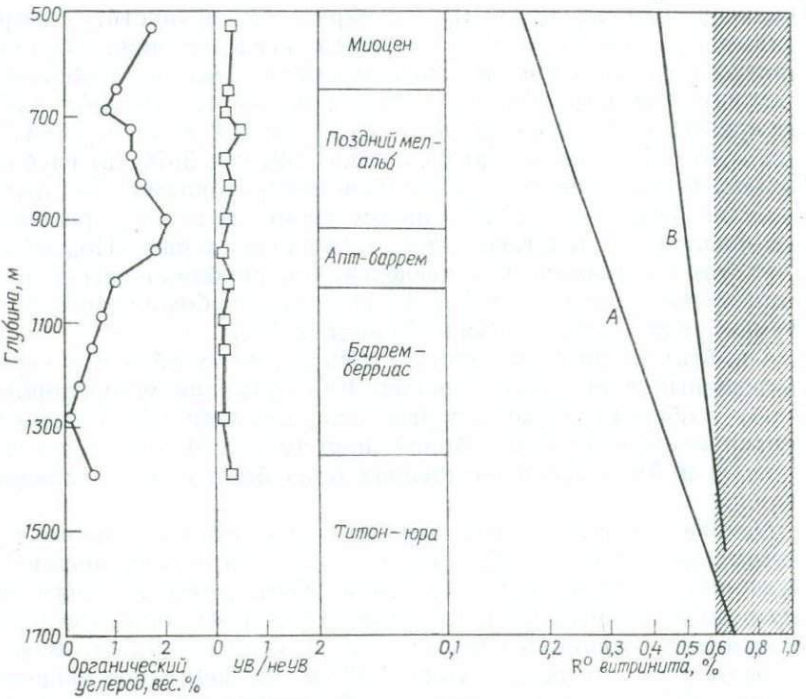


Рис. 12-5. Геохимическая характеристика керна из скв. 391, рейс 44 DSDP.
Прямые *A* и *B*, характеризующие изменение отражательной способности витринита, построены по данным Кардозо и др. [93] и Доу [167] соответственно.

соединениям, а также значения отражательной способности витринита. Последние приведены на рис. 12-5. Значения отношения углеводородов к неуглеводородным компонентам по всему изученному разрезу близки к значениям, которые характерны для молодых, современных осадков (ср. с рис. 12-2 и табл. 10-4). Результаты измерения отражательной способности витринита показывают, что осадки в интервале 1400—1600 м должны находиться в зоне генерации нефти. Расхождения в данном случае можно объяснить тем, что представленные на рис. 12-5 прямые строились лишь по 6—8 точкам, отвечающим замерам отражательной способности первичного витринита. Этого недостаточно, так как даже незначительное изменение угла наклона прямой существенно влияет на определение глубины. Желтый цвет керогена, которому отвечает индекс созревания +1, был характерен для всей совокупности образцов, полученных при бурении скв. 388 и 391, за исключением образца 391C-52-2, поднятого с глубины 1393 м. В последнем слу-

чае кероген имел оранжевый цвет (индекс +2), что свидетельствует о его нахождении на той стадии катагенеза, с которой связана генерация нефтяных углеводородов.

Результаты оценки степени зрелости отложений в дальнейшем были подтверждены данными пиролиза, который проводился в двух различных лабораториях. Определение температуры максимальной генерации углеводородов показало, что все исследованные отложения по крайней мере до глубины 959 м (наиболее глубокий уровень, которому соответствовали проанализированные с помощью пиролиза образцы) являются недостаточно зрелыми. О незрелости отложений свидетельствовали и другие показатели, в том числе обилие изопреноидов, стеранов, тритерпанов, нечетных *н*-парафинов и свободных хлоринов. При воздействии повышенных температур хлорины обычно превращаются в металлопорфирины.

Исследование состава органического вещества показало, что даже если эти отложения и достигнут зрелости, они будут генерировать главным образом газ и лишь ничтожное количество нефтяных углеводородов. В экспериментах с применением пиролиза был действительно получен газ, выход углеводородов C_{15+} был весьма незначительным. Если на основании данных пиролиз-флуоресцентного анализа породы с отличными нефтематеринскими качествами оцениваются показателем порядка нескольких тысяч, то меловые породы из указанных районов получат оценку от 0 до 3, а миоценовые осадки — 12. Последнее указывает на то, что меловые отложения не могли бы генерировать нефть, даже если бы достигли зрелости.

На рис. 12-3 нанесены содержание органического углерода и выход углеводородов C_{15+}, которые были определены в образцах из аптской и альбской частей разреза [143]. Все точки, расположенные ниже диагонали, отвечают зоне недостаточной зрелости. По данным элементного анализа на углерод, водород и кислород [143], в керогене рассчитывались также величины отношений H/C и O/C. Полученные значения были нанесены на диаграмму, отражающую направление изменения различных типов керогена при катагенезе (рис. 12-6). За основу взят рис. 7-47, на котором показаны кривые созревания лейптинита, витринита и инертинита, а также примерное положение различных уровней отражательной способности витринита. На рис. 12-6 нанесены точки, отвечающие восьми образцам из скв. 391, которые характеризуют диапазон глубин от 665 до 959 м. Для сравнения приведены также данные исследования керогена материнских пород силурийского — девонского возраста из ливийской части Сахары. Последний принадлежит к лейптинитовому типу и характеризуется низким отношением H/C, что обусловлено генерацией нефти и газа. В отличие от

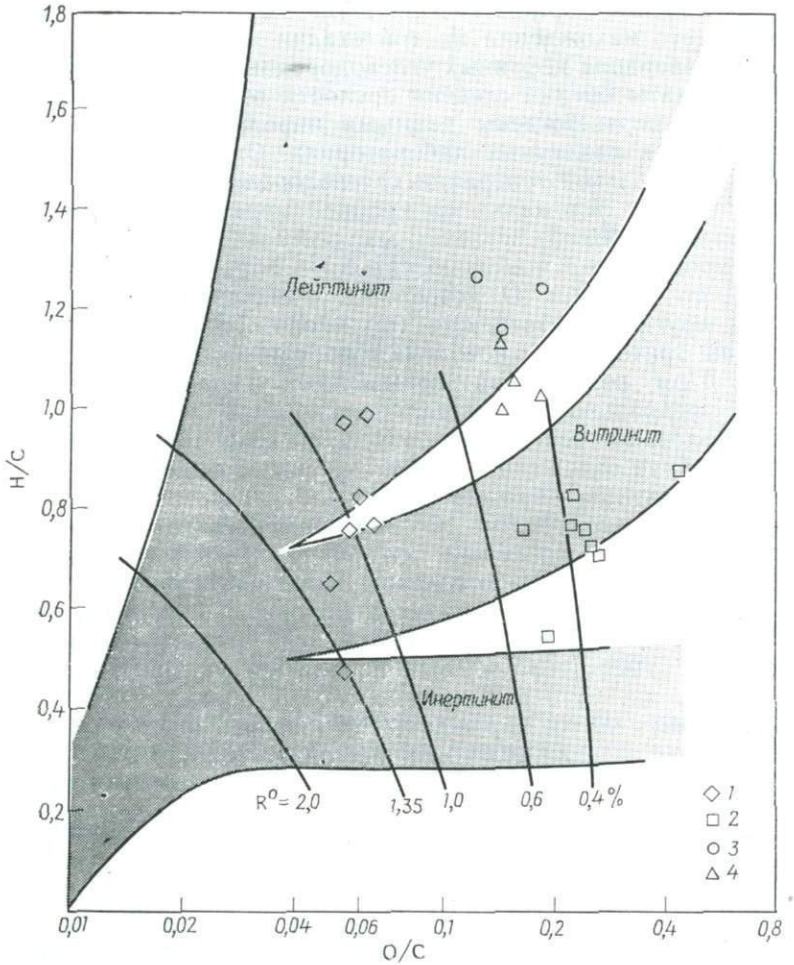


Рис. 12-6. Пути изменения основных типов керогена, выраженные посредством изменения отношений H/C и O/C.

R^o — приблизительное положение различных уровней отражательной способности витринита. Использованы данные Эспиталье и др. [197], Деро и др. [145], Комера и Литлджона [120].

1 — керогen нефтематеринских пород силурийского и девонского возраста из Ливии; *2* — керогen аптских и альбских отложений из интервала 665—959 и скв. 391, пробуренной в рейсе 44 DSDP в Блейк-Багамской котловине; *3* — керогen мезозойских отложений, скв. 327А, глубина 390—463 м (восточнее Фолклендских островов); *4* — керогen пород из разреза скв. 330, интервал 315—525 м.

этого керогена образцы, полученные при бурении скв. 391 (рейс 44), содержат витринитовое органическое вещество, приближающееся к стадии генерации углеводородов. Значения атомного отношения H/C для керогена из разреза скв. 391

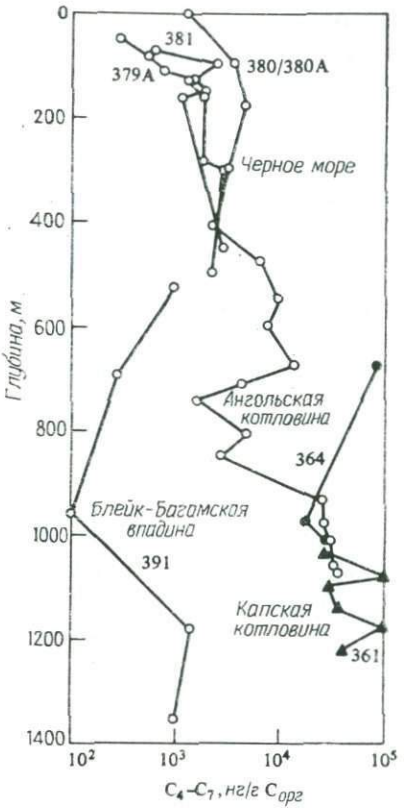


Рис. 12-7. Концентрация свободных углеводородов C_4—C_7 в образцах осадков из разреза скв. DSDP № 379А, 380, 380А и 381 в Черном море; № 361 в Капской котловине; № 364 в Ангольской котловине; № 391 в Блейк-Багамской впадине [309].

колеблются от 0,55 до 0,84, что отвечает стадии генерации газа.

Информацию о качестве и количество исходного органического вещества можно также получить из анализа распределения свободных углеводородов C_4—C_7, образующихся в отложениях. На рис. 12-7 приводятся сравнительные данные о содержании этих углеводородов в нанограммах на грамм органического углерода в осадках Черного моря, Ангольской и Капской котловин. Все образцы, помещенные на этом рисунке, находятся на стадии диагенеза, т. е. являются незрелыми. Эти осадки способны генерировать небольшое количество углеводородов C_4—C_7, хотя и являются потенциально нефтематеринскими. Представленные данные показывают, что образцы из скв. 361, 364 и 380 обладают нефтегенерационным потенциалом, в 100 раз превышающим таковой образцов из скв. 391 [309].

Ограниченная информация, имеющаяся по скв. 388, показывает, что миоценовые глины обладают достаточным содержа-

нием аморфного органического материала для того, чтобы генерировать нефтяные углеводороды. Однако они находятся на весьма низкой стадии постседиментационного преобразования.

Разнообразные геохимические исследования, проведенные несколькими лабораториями по материалам рейса 44, привели в основном к аналогичным заключениям, а именно, что меловые отложения в этой части западной Атлантики способны генерировать газ и весьма ограниченное количество нефти (либо неспособны продуцировать ее вообще). Однако для реализации своего потенциала они должны оказаться в условиях воздействия высоких температур. Следует все же подчеркнуть, что этот вывод основан на изучении весьма небольшого числа образцов, взятых в основном из одной точки. Обстановки накопления осадков могут меняться на относительно коротких расстояниях. Поэтому, чтобы подтвердить этот предварительный вывод, необходимо большее количество анализов из дополнительных точек.

В образцах из рейса 36 по Проекту глубоководного бурения DSDP (скв. 327А и 330 к востоку от Фолклендских островов в южной Атлантике) Комер и Литлджон [120] исследовали содержание и степень зрелости органического вещества осадков. Визуальные наблюдения позволили отнести кероген к аморфному и смешанному типам. Относительно высокая просвечиваемость палиноморф и значительное преобладание нечетных структур среди экстрагированных углеводородов свидетельствуют о незрелости органического вещества. Значения отношений H/C и O/C по данным элементного анализа керогена нанесены на диаграмму (рис. 12-6). Они также подтверждают вывод о недостаточной зрелости вещества, так как большинство точек попадает между линиями, отвечающими значениям отражательной способности витринита R^o, равным 0,4—0,5 %. Образцы из скв. 327А и 330 обладают бóльшим нефтегенерационным потенциалом, чем меловые отложения из скв. 391 в Блейк-Багамской котловине. Кероген из отложений, пробуренных скв. 327А, особенно обогащен лейптинитовым материалом и ложится на диаграмме рядом с точками, отвечающими сапропелевому керогену тоарских глин Парижского бассейна. Поэтому с ним связаны хорошие перспективы на нефть, если в других частях бассейна соответствующие отложения погружены на значительные глубины.

Прадхо-Бей в районе Барроу-Арч, Аляска. Месторождение Прадхо-Бей на арктической окраине Аляски считается крупнейшим на Северо-Американском континенте. Разведанные запасы составляют здесь 2,75 млрд. т нефти и около 1 триллиона $м^3$ газа. Нефть залегает под поверхностью несогласия

между юрой и нижним мелом в отложениях формации Купарук-Ривер. Из отложений других формаций, имеющих возраст от пенсильванского до раннеюрского, добываются и нефть, и газ.

Оценка степени обогащенности органическим веществом и нефтегенерационного потенциала отложений района Прадхо-Бей производилась двумя способами [432]: путем определения весового содержания органического углерода и содержания углеводородов C_{15+}. Эти данные в графической форме представлены на рис. 12-3 и 12-8. Концентрация органического углерода в базальных миссисипских горизонтах достаточно высока для того, чтобы эти отложения могли генерировать нефть или газ. Однако слишком низкое содержание углеводородов C_{15+} говорит о том, что они не могут генерировать нефть. Вероятно, эти отложения неспособны продуцировать и газ в большом количестве. Низкими концентрациями органического углерода и углеводородов отличается толща красноцветов миссисипского возраста, кровля которой находится на глубине 3780 м. В пенсильванских карбонатных породах, а также базальных пермских глинах были зафиксированы весьма низкие содержания углеводородов ряда C_{15+}. Поэтому эти отложения нельзя отнести к нефтематеринским. Однако они вмещают достаточное количество органического углерода, что позволяет рассматривать их в качестве газопроизводящих. Если судить по двум упомянутым параметрам, то наилучшими нефтегенерационными свойствами несомненно обладают нижнемеловые и юрские отложения. Концентрация органического углерода здесь превышает среднее значение для большинства осадочных разрезов, равное 1 %, а по содержанию углеводородов C_{15+} эти породы в соответствии с табл. 7-1 попадают в категории «хороших» и «отличных» нефтематеринских отложений. На рис. 12-3 как юрские, так и меловые образцы располагаются в секторе, который отвечает зрелым нефтегенерирующим породам.

Геологические исследования показывают, что нижнемеловые морские глины являются наиболее вероятным источником нефти месторождений Прадхо-Бей, так как это единственная пачка глин, с которой контактируют все основные нефтесодержащие коллекторские горизонты в этом районе. Любой из горизонтов-коллекторов, показанных на рис. 12-8, срезается в восточном направлении по восстанию пластов поверхностью домелового несогласия и контактирует с перекрывающими морскими глинами мелового возраста. Впрочем, по данным Янга и др. [675], нефть в меловом коллекторе Прадхо-Бей имеет возраст $87 \cdot 10^6$ лет, а нефть, находящаяся в нижнетриасовом природном резервуаре, имеет возраст $218 \cdot 10^6$ лет. Из этого, вероятно, сле-

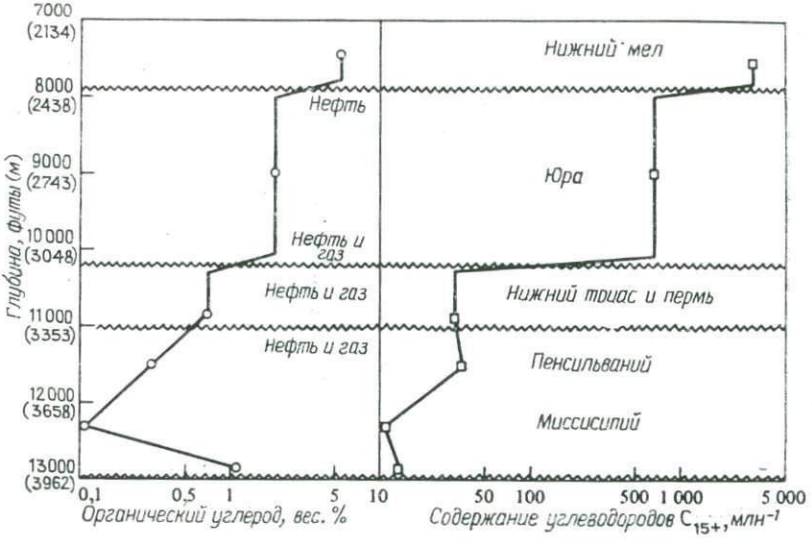


Рис. 12-8. Изменение содержания органического углерода и углеводородов C_{15+} в отложениях миссисипского — раннемелового возраста, месторождение Прадхо-Бей, Аляска.

дует, что нефть генерировали по меньшей мере две различные по возрасту толщи.

Скопления газа более вероятны в глубоких частях разреза, так как он мог поступать сюда из многих источников, кроме того, степень превращения нефти в газ больше на бóльших глубинах. Геотермический градиент в этой области составляет 4,4°С на 100 м. Следовательно, температура в содержащем нефть природном резервуаре, залегающем на глубине 2440 м, должна достигать примерно 100°С. В продуктивном горизонте, расположенном на глубине 3050 м, температура должна превышать 127°С. Если нанести эти температуры на рис. 4-17, то окажется, что коллекторский пласт, залегающий на глубине 2440 м, находится в зоне генерации нефти, тогда как более глубокие вмещающие горизонты приурочены к зоне, где нефть переходит в газ. Измерения отражательной способности витринита в той же скважине могли бы дать более точные сведения о глубине превращения нефти в газ. Этот метод особенно полезен в таких районах, как Прадхо-Бей, где в разрезе фиксируется много несогласий. Построение диаграмм, отражающих историю изменений температурного режима за период существования той или иной формации [387, 388] района Барроу-Арч, позволило бы установить связь месторождения Прадхо-Бей с другими потенциальными скоплениями нефти и газа.

РОЛЬ ГЕОХИМИИ В ПОИСКОВО-РАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТАХ БУДУЩЕГО

Геохимия наряду с геологией и геофизикой становится неотъемлемой частью всех поисково-разведочных программ. Медленное внедрение геохимических концепций отчасти обусловлено тем, что нефтяная геохимия как наука относительно молода. Несмотря на то что исследования в области нефтяной геохимии проводятся около 30 лет, только в последнее десятилетие они стали в широком масштабе успешно использоваться в практике поисковых работ. За этот период становления новой науки геохимики должны были не только показать возможности своих методов, но и убедить обычно консервативных руководителей поисковых работ, что эти методы действительно окупают затраты на них, способствуя открытию новых залежей и своевременному отказу от исследования неперспективных районов.

Успешному внедрению геохимии в практику ряда компаний препятствовало также то обстоятельство, что оно начиналось с лабораторных исследований, а не с полевых работ. Последнее очень часто было причиной отсутствия взаимопонимания между геохимиком и геологом. Мостом через эту пропасть в какой-то степени стала необходимость использования методов оценки степени зрелости нефтематеринских пород. Палеонтолог и литолог, которые изучают кероген и особенности его преобразования, обычно находятся в более тесном контакте с персоналом полевых подразделений, чем геохимик. Компании, в которых геохимические исследования используются наиболее успешно, проводят геохимические семинары для геологов и геофизиков, направляют геохимиков на полевые работы и геологов в лаборатории.

Специфика геохимических методов состоит в том, что многие из них должны выполняться в лабораторных условиях. Поэтому важно, чтобы лаборатории не становились своего рода «башнями из слоновой кости», а принимали непосредственное участие в решении проблем, возникающих в процессе поисково-разведочных работ.

Новые и более глубокие продуктивные горизонты. Скважины оказываются пустыми в силу самых разнообразных обстоятельств, в том числе нередко просто из-за случайных промахов. Среди историй, которые имеют хождение среди нефтяников, есть одна о буровом мастере, который перевозил буровое оборудование на новую точку, тщательно выбранную с учетом всех геофизических и геологических данных. Грузовик сломался в двух милях от выбранной точки, но буровой мастер как ни в чем не бывало установил свою вышку и начал бурить. Было открыто

новое месторождение, контуры которого не распространялись до того места, в котором сначала предполагалось бурить скважину.

В ряде случаев геологи открывали залежи после пересмотра старых данных, проведя расконсервирование и новое испытание «сухих» скважин. Залежи удавалось обнаружить и благодаря настойчивому опробованию скважин. Месторождение Лауден в Иллинойсе, которое длительное время до второй мировой войны эксплуатировалось Carter Oil Company, было открыто буровым мастером, который в течение трех дней проводил тартание скважины и в конце концов получил приток нефти. Принять решение о продолжении бурения или проведении повторного опробования может помочь геохимик, рекомендуя то или другое в зависимости от того, как он оценивает углеводородные показатели (положительные или отрицательные).

Перспективы обнаружения новых нефтяных и газовых месторождений на континентах еще очень велики, но их реализация зависит от решения политических, экономических и экологических проблем. В США, где любой, обладающий достаточным капиталом человек может пробурить скважину, на 1 января 1968 г. было открыто 23 000 нефтяных и газовых месторождений в пределах осадочных бассейнов общей площадью почти 6,5 млн. км^2 [249]. Легко подсчитать, что на 1 млн. км^2 приходится 3500 месторождений. Для сравнения скажем, что в СССР пока обнаружено 1118 месторождений при общей площади осадочных бассейнов в 14 млн. км^2, что составляет около 80 месторождений на 1 млн. км^2. Если бы в СССР бурение велось в таких же масштабах, как и в США, число открытых месторождений могло бы в 40 раз превысить нынешнее. Такие же расчеты можно выполнить и в отношении других районов мира. Несомненно, что геохимик может сыграть важную роль в том, чтобы свести к минимуму количество пустых скважин при поисковом бурении.

Геохимические определения уровня зрелости органического вещества особенно ценны при исследовании глубоких скважин. В 1975 г. в США было пробурено 413 скважин, глубина которых превышала 4570 м. Почти 180 из них достигли глубины 5486 м. Это составило только 6 и 2 % соответственно от общего количества (7026) пробуренных поисковых скважин. Потенциальные возможности открытия на этих уровнях скоплений углеводородов достаточно велики, так как температуры здесь обычно соответствуют тем, с которыми связаны процессы генерации нефти и газа. Нефть на таких глубинах можно встретить в областях с низким геотермическим градиентом, газ — в областях с высоким градиентом. Уилсон [664] в континентальной

части США и Аляски оконтурил несколько площадей, которые являются благоприятными для глубокого бурения. Только один континентальный шельф Аляски по размерам равен почти одной четверти площади шельфа США, и большая его часть потенциально нефтегазоносна.

Необходимы более глубокие скважины. Однако нельзя забывать и о том, что при глубоком бурении можно выйти за пределы диапазона глубин, на которых возможна генерация, аккумуляция и сохранение углеводородов. Хотя метан не разрушается при тех температурах, которые существуют в осадочных бассейнах, он может рассеяться, как об этом говорилось в гл. 8, вследствие диффузии, миграции или химических реакций. В любой скважине, глубиной более 6100 м, должен весьма тщательно осуществляться непрерывный контроль за уровнем зрелости органического вещества. Стоимость этого анализа ничтожна в сравнении со стоимостью глубокого бурения. В настоящее время неизвестны промышленные скопления углеводородов на глубинах, где кероген тонкозернистых пород характеризуется содержанием водорода ниже 3 %, а отражательная способность витринита превышает 3,5 %. Такое месторождение, возможно, и будет открыто когда-нибудь, однако все говорит против этого. В обязанности геохимика как раз и входит информировать геолога о том, улучшаются или ухудшаются в процессе бурения скважины шансы на обнаружение залежи.

Гигантские месторождения. В недрах иногда складываются такие условия, которые способствуют сбору углеводородов из материнских пород, развитых на гигантской площади, в огромную, расположенную в благоприятных структурных условиях и хорошо изолированную ловушку. Это приводит к формированию месторождений-гигантов. Открыть такое месторождение — мечта каждого поисковика, однако в США осталось лишь несколько районов, как, например, зона надвига вдоль западной границы штата Вайоминг, северная часть Аляски и подводная окраина, где, вероятно, еще остались гигантские залежи.

Мало кто из непрофессионалов понимает ту огромную роль, которую играет небольшое количество гигантских месторождений в нефтяной промышленности. Всего только восемь месторождений содержат 56 % всех подтвержденных мировых запасов извлекаемой нефти в мире, не считая социалистические страны [249]. Шесть из них находятся на Ближнем Востоке. На 1961 г. в СССР лишь в 8 % всех нефтяных месторождений было сосредоточено 80 % разведанных запасов нефти. В США 36 % запасов нефти содержится лишь в 46 из 23 000 месторождений. Запасы газа распределены подобным же образом. Одно месторождение Панхандл—Хьюготон дало почти 10 %

всего газа, добытого в США. В 1965 г. из 11 гигантских месторождений Канады добывалось 58 % газа.

По Хэлбути и др. [250] в разряд нефтяных гигантов попадает месторождение, в котором заключено более 68,5 млн. т извлекаемой нефти при современном уровне развития технологии добычи. К газовым гигантам принадлежат месторождения, содержащие более 100 млрд. м^3 извлекаемого газа. К 1970 г. было выявлено 187 нефтяных и 79 газовых гигантских месторождений. Большинство гигантов приурочено к пяти осадочным бассейнам: 1) бассейн Персидского залива (56); 2) Западно-Сибирский бассейн в СССР (29); 3) бассейн Сирт в Ливии (13); 4) Волго-Уральский бассейн (10); 5) бассейн Мексиканского залива на территории США (10). Следует отнести к причудам природы, что в США, которые являются лидерами в технологии добычи нефти и по числу пробуренных скважин, находится лишь один бассейн из пяти, к которым приурочено большинство гигантов.

Некоторые бассейны, в которых могут быть обнаружены гигантские месторождения, еще мало исследованы. Район залива Кампече в южной Мексике, возможно, содержит больше нефти и газа, чем весь Ближний Восток, если судить по первым результатам бурения вдоль барьерного рифа полуострова Юкатан. В этом районе были обнаружены нефтяные залежи высотой более одного километра и площадью более 200 км^2. Но еще более 200 структур, выявленных сейсмическими методами, остаются неразбуренными.

Все гиганты обычно локализованы в крупных ловушках большой мощности или огромной протяженности либо отвечающих обоим этим условиям. Наличие структуры, впрочем, не является единственной предпосылкой, как об этом свидетельствует пример пустого антиклинального поднятия Дестин во Флориде или преобладание мелких скоплений углеводородов в пределах гигантского свода Поркьюпайн в центральной части Монтаны. Не менее важными предпосылками являются: широкое распространение материнских толщ; достижение стадии максимальной генерации углеводородов; миграция углеводородов при наличии достаточно пористых сред и непроницаемых покрышек. Геохимики-нефтяники могли бы повысить престиж своей профессии, изучив в совокупности процессы происхождения, миграции и аккумуляции нефти применительно к некоторым из этих гигантских месторождений. Возможно, удалось бы выявить определенные геохимические параметры, характерные только для гигантов. Происхождение нефти даже самого гигантского из известных гигантов — месторождения Гавар в Саудовской Аравии — еще недостаточно ясно. По Янгу и др. [675], возраст нефти месторождения Гавар равен 166 млн. лет, т. е. является

средне- и позднеюрским (см. рис. 8-26). Известняк Джубайла (юра) в центральной части Саудовской Аравии представлен мелководными фациями. Однако в восточном направлении эти фации сменяются типично морскими, а в базальной части пачки появляются черные глинистые известняки с невыдержанными прослоями черной карбонатной глины [581]. Даннингтон [176] говорит о широком распространении верхнеюрских и нижнемеловых глин и глинистых известняков, отлагавшихся в условиях застойного водоема. К сожалению, не опубликовано никаких геохимических результатов исследования этих предполагаемых материнских пород. Воздействие каких температур испытали эти горизонты после захоронения и соответствует ли объем потенциально нефтематеринских пород подобным скоплениям нефти? Очень важен вопрос: насколько далеко на северо-восток в сторону бассейна Персидского залива распространяются материнские породы, из которых собираются углеводороды? Если толща юрских известняков проницаема для углеводородов на всей площади ее распространения, то зона развития нефтегенерирующих пород, из которой поступают углеводороды, вероятно, простирается более чем на 160 км до складчатого пояса гор Загрос. Диккинсон [158] заключил, что субдукция части Аравийской плиты при столкновении с Евразиатской плитой вызвала миграцию нефти из материнских пород, затянутых под складчато-надвиговый пояс Загрос, по пластам, некогда сформировавшимся в пределах краевой части рифтовой зоны. Несомненно, что высокие температуры, характерные для зоны субдукции, могли бы способствовать максимальной генерации углеводородов. Вопрос о том, реальна ли в данном случае миграция углеводородов более чем на 160 км, можно было бы решить путем сопоставления результатов исследования материнских пород и нефти на всем протяжении от складчатого пояса до мест скопления на платформе.

Хэлбути и др. [250] охарактеризовали геологические факторы, которые обусловили появление гигантских нефтяных и газовых месторождений, имеющих мировое значение. Необходимо, однако, подобное же заключение о геохимических факторах.

Континентальные шельфы и области за пределами шельфов. Известные на 1 января 1975 г. мировые запасы нефти, конденсата и природного газа, пересчитанные на нефть, составили 150 млрд. т [397]. Неразведанные ресурсы в пределах континентов и континентальных шельфов оцениваются в 350 млрд. т. Полагают, что по крайней мере половина всей этой еще не открытой нефти находится в пределах континентальных шельфов. Неоткрытые ресурсы представляют собой приблизительную оценку количества оставшихся на Земле углеводородов, которые могут быть извлечены при современном уровне развития техно-

логии. Однако мы не можем полностью рассчитывать на эту нефть, так как большую ее часть будет очень трудно обнаружить, а определенный ее процент, возможно, вообще не удастся обнаружить. Политические, экономические и экологические ограничения — вот три фактора, которые, вероятно, могут значительно сократить общемировые ресурсы, даже ту их часть, которую в конечном счете можно было бы перевести в категорию доказанных запасов.

Даже если экономические и другие факторы будут достаточно благоприятными, почти неминуем разрыв во времени до нескольких десятилетий между первыми открытиями в бассейне и уточнением его истинного потенциала. Первое промышленное месторождение на Ближнем Востоке было разведано в 1908 г. В течение второй мировой войны, т. е. 35 годами позже, были опубликованы первые работы по нефтяным запасам Ближнего Востока, которые тогда оценивались в 0,7—1,3 млрд. т. В 1978 г., через 70 лет после открытия первого месторождения, нефтяные и газовые запасы оценивались уже более чем в 60 млрд. т (в пересчете на нефть). Перспективность новых бассейнов сегодня оценивается гораздо быстрее, однако потребуется, вероятно, еще 20 лет или более, прежде чем мы до конца выясним потенциал таких районов, как Северное море, бассейн Колвилл на Аляске или залив Кампече.

Приблизительная оценка мировых еще не разведанных ресурсов нефти сделана без учета районов океана, расположенных за пределами континентальных шельфов. В табл. 12-4 представлены средние содержания органического углерода в осадках этих глубоководных океанических областей, вычисленные на основе данных, опубликованных в предварительных отчетах по Проекту глубоководного бурения DSDP [186]. Абиссальные

Таблица 12-4

Содержание органического углерода в осадках по данным, полученным при бурении по Проекту DSDP (заимствовано у Эмери [186])

	Количество скважин	Количество образцов	Средние содержания органического углерода, вес. %
Континентальные склоны	7	239	0,50
Континентальные подножия	18	637	0,60
Обособленные (замкнутые) бассейны	1	58	0,58
Абиссальные районы океана	158	4612	0,19

равнины можно смело вычеркнуть из общего реестра, как отличающиеся слишком низкими содержаниями органического углерода и слишком малой мощностью осадочного чехла. Последнее обстоятельство исключает наличие в осадочной толще температур, которые необходимы для процессов нефтеобразования. В пределах континентальных склонов, которые протягиваются до глубины 1500—3500 м, может находиться достаточное количество пластов, обладающих материнским потенциалом. Однако в этих районах слишком мало крупнозернистых пород-коллекторов, которые необходимы для того, чтобы нефть аккумулировалась в залежи.

Крупнозернистые частицы, транспортируемые в глубоководные районы мутьевыми потоками, обычно выносятся по подводным каньонам через склон на континентальное подножие. Последние представляют собой области со слабо наклонным рельефом, протягивающиеся от основания склонов до глубин 3500—5500 м. Согласно расчетам Эмери и Скиннера [188], общая площадь континентальных подножий и глубоководных окраинных бассейнов, заполненных осадками, равна $62 \cdot 10^6$ км^2, т. е. эквивалентна суммарной площади континентальных склонов и шельфов. Мощность осадочного чехла в пределах подножий на восточных окраинах Северной и Южной Америки, а также западной окраины Африки достигает по меньшей мере 5 км. По оценке Эмери, на подножиях сосредоточено более половины мирового объема осадков. Их следует рассматривать в качестве крупных районов, перспективных на нефть и газ, так как по крайней мере в верхних частях разрезов здесь распространены горизонты крупнозернистых отложений — турбидитов, переслаивающихся с тонкозернистыми пелагическими осадками. Это сочетание отложений, обладающих коллекторскими свойствами, и образований, способных генерировать углеводороды, при большой мощности чехла и достаточно высоком содержании органического вещества делает указанные районы высокоперспективными. По Эмери и Скиннеру [188], геотермический градиент в отложениях континентального подножия равен в среднем 3,5°С на 100 м. Это означает, что осадки континентального подножия, погруженные на глубину 2500 м, должны находиться под воздействием температуры 150°С, что соответствует стадии генерации газа. В разрезе отложений некоторых подножий, например в Мексиканском заливе, известны соляные купола, с которыми могут быть связаны ловушки. Купола могли служить проводниками тепла от глубоко погруженных источников.

Подножия образуются на континентальных окраинах, которые граничат с раздвигающимися океаническими плитами. Глубокие окраинные бассейны образуются в зонах поддвигания

океанической плиты под континентальную. Они представляют экономический интерес, если расположены непосредственно у края материка и относительно мелководны в сравнении с глубоководными желобами.

Невозможно определить, какими потенциальными ресурсами нефти и газа характеризуются подножия и глубоководные окраинные бассейны, так как здесь не пробурено ни одной скважины, достигшей зоны генерации углеводородов. Техника бурения и эксплуатации скважин при глубинах моря более 3050 м разработана достаточно хорошо. В 1976 г. у берегов Таиланда была пробурена скважина при глубине моря 1055 м. Когда первая глубокая скважина будет буриться в пределах континентального подножия или окраинного глубоководного бассейна, очень важно, чтобы геохимики осуществляли непрерывное исследование углеводородов в керне и шламе, применяя самые совершенные методы.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Проводя углеводородную съемку, следует иметь в виду три важнейших ее аспекта: 1) количественную сторону — обогащенность пород органическим веществом; 2) необходимость выявления качественных параметров органического материала — его нефте- и газогенерационных возможностей; 3) необходимость оценки уровня зрелости органического вещества (незрелое, зрелое или метаморфизованное). Эти показатели можно получить, используя анализ содержания органического углерода, метод пиролиз — ДИП и определение отражательной способности витринита.

2. В районах, где проектируется поисковое бурение, указанные параметры устанавливают посредством изучения невыветрелых образцов из обнажений, шлама, оставшегося от бурения старых «сухих» скважин, и выборочных образцов шлама и керна из соседних районов, где развиты отложения тех же формаций. Помимо этого, должны анализироваться любые твердые битумы, нефть и газ из поверхностных проявлений; результаты этого анализа сравниваются с имеющимися данными по соседним районам с доказанной нефтегазоносностью.

3. При бурении первой скважины в еще не разведанной зоне необходимо использовать газовый каротаж, способный фиксировать выделения газа из глин, или отбирать шлам через интервал в 15—30 м и герметизировать его прямо на скважине. На первых порах углеводородную съемку можно осуществить, изучив небольшую коллекцию образцов. Помимо этого, необходимо проводить постоянный замер температуры и исследо-

вать флюиды, которые получают в результате опробования горизонтов для выявления следов углеводородов.

4. В случае если скважиной обнаружена залежь нефти, следует сравнить ее состав с составом битумоидов из предполагаемых нефтематеринских пород и с нефтями из соседних провинций.

5. В районах с доказанной нефтегазоносностью необходимо использовать геохимические методы для исследования продуктивных горизонтов, залегающих на различных глубинах. Эти же горизонты следует исследовать по простиранию в сложно построенных тектонических зонах. Фациальный состав отложений, геотермический градиент и тектоническая обстановка в значительной степени влияют на перспективы открытия залежей углеводородов в различных частях бассейна.

6. Анализ сравнительно небольшого числа образцов из разреза поисковой скважины может послужить основой для далеко идущих геохимических интерпретаций, если он позволяет выявить важнейшие геохимические границы.

7. Опубликованные результаты геохимических исследований, в том числе полученные с помощью различных методов в различных лабораториях, показывают хорошую сходимость.

8. Для успешного применения геохимических методов при поисках нефти необходимо, чтобы геохимик и геолог работали в тесном контакте друг с другом.

9. Геохимическая оценка степени зрелости органического вещества особенно важна при бурении скважин глубже 4570 м, так как они могут выйти за пределы зоны, где могут генерироваться, аккумулироваться и сохраняться залежи углеводородов.

10. В настоящее время существуют огромные потенциальные возможности открытия новых нефтяных и газовых месторождений как в пределах любого из континентов, так и в открытом море. Более половины нефти, которую, как полагают, еще можно обнаружить, находится в Мировом океане. Областями с наилучшими перспективами для поисков углеводородов являются континентальные шельфы, континентальные подножия и глубоководные окраинные бассейны. На подножиях, по-видимому, сосредоточено более половины объема осадков. Это сулит громадные перспективы, если будут решены политические, экономические и инженерные проблемы, затрудняющие бурение в пределах этих областей. Потребуются хорошо скоординированные усилия геологов, геофизиков и геохимиков для того, чтобы определить, где образуются и аккумулируются нефть и газ.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Алканы (парафины) — углеводороды, которым отвечает формула C_nH_{2n+2}. Различаются нормальные алканы с неразветвленной цепью и алканы с разветвленной цепью. К ним относятся метан, этан, пропан, изобутан и др.

Аномальное давление — любое отклонение от гидростатического давления. Избыточные давления обычно превышают 12 кПа/м, пониженные давления не достигают 9,8 кПа/м.

Ароматические углеводороды (арены) — углеводороды, содержащие одно или несколько бензольных колец. Моноароматическим углеводородам отвечает формула C_nH_{2n-6}. К типичным аренам относятся бензол, толуол и ксилолы. Полициклические ароматические углеводороды содержат несколько колец с двумя или несколькими атомами углерода, являющимися общими для соседних колец.

Асфальты — твердые или густой консистенции битумы черного или темно-коричневого цвета, разжижающиеся по мере нагревания. Состоят главным образом из углерода и водорода, но содержат также заметные количества азота, серы и кислорода. В значительной степени растворяются в сероуглероде.

Асфальтены — асфальтовые компоненты нефти, которые растворимы в сероуглероде, но нерастворимы в петролейном эфире и *н*-пентане.

Асфальтиты — черные или темно-коричневые, сравнительно прочные, твердые битумы, которые размягчаются при температуре выше 110 °С. В значительной мере растворяются в сероуглероде. К асфальтитам, в частности, принадлежат гильсонит, блестящая смола (glance pitch) и грэмит.

Белки — высокомолекулярные полимеры аминокислот, которые составляют более 50 % сухого веса животных. Органические азот и сера в живых организмах концентрируются в белковой фракции. Желатин, альбумин, коллаген (соединительные ткани), кератин (волосы, копыта, ногти), сывороточный альбумин — все это типичные белки.

Битумы — природные соединения различного цвета, твердости и летучести, состоящие главным образом из углерода и водорода; в значительной степени растворимы в сероуглероде. Иногда связаны с минеральным веществом.

Витринит — группа мацералов угля, являющихся основными органическими составляющими гумусовых углей. Витринит слагает знакомые всем черные блестящие полоски в угле. К мацералам группы витринита относятся телинит, образующийся из клеточных мембран растений, и коллинит, являющийся производным от содержимого самих клеток. Частицы витринита встречаются почти в 80 % глин и песков, представляющих собой выполнение осадочных бассейнов.

Газогидраты — кристаллические образования, представленные пакетами раскристаллизованной H_2O (льда), которые облекают пространства, вмещающие молекулы газа. Метангидраты могут содержать 8 молекул метана на 46 молекул H_2O, т. е. отвечают формуле $CH_4 \cdot 5{,}75H_2O$.

Геостатическое давление — общее давление, создаваемое частицами, входящими в каркас породы, и водой. Градиент геостатического давления в среднем составляет около 24,4 кПа/м.

Гетероциклические соединения — циклические образования, в которых один или несколько атомов углерода, составляющих кольцо, замещены атомом азота, серы или кислорода.

Гидростатическое давление — давление столба жидкости на единицу поверхности, возрастающее с глубиной. Градиент гидростатического давления для пресной воды равен 9,8 кПа/м.

Горный воск — вид битума с характерным блеском и неприятным запахом. Состоит преимущественно из насыщенных углеводородов и содержит значительное количество способных кристаллизоваться парафинов, растворяющихся в сероуглероде. Пример — озокерит.

Горючий сланец — плотная осадочная порода с содержанием золы более 33 %. Органическое вещество горючего сланца выделяет сланцевое масло при сухой перегонке, однако при экстрагировании растворителями нафтидов горючие сланцы, не подвергавшиеся воздействию высоких температур, не дают заметных количеств битумоидов.

Гумусовое органическое вещество — продукты разложения и полимеризации лигнина, таннинов и целлюлозы, находящихся в составе внутриклеточного и мембранного материала растений (плюс углефицированное органическое вещество). Накапливается в болотах и почвах при аэробных условиях, но с несколько ограниченным доступом кислорода.

Деготь — густая, вязкая жидкость черного или темно-коричневого цвета, образующаяся при сухой перегонке угля, древесины или торфа. Деготь не является природным продуктом, поэтому ошибочно называть дегтем скопления асфальтов.

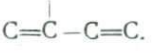
Диагенез — процесс, включающий биологические, физические и химические изменения органических остатков, заключенных в осадках, без заметного воздействия повышенных температур.

Дистиллят — жидкость, состоящая из углеводородов, получаемых в результате сепарации природного газа. В сравнении с конденсатом имеет бо́льшую плотность и обычно собирается в емкости вместе с нефтью. Плотность от 0,74 г/см^3 и выше.

Жирный газ — природный газ, включающий метан и его гомологи. Содержание жидких углеводородов в природном газе может достигать 4 л и более на 100 м^3.

Изомеры — молекулы, имеющие в своем составе одинаковое число атомов, но при этом обладающие различными свойствами. Структурные изомеры различаются тем, в каком порядке эти атомы связаны между собой. В качестве примера можно привести *н*-бутан и изобутан. Стереоизомеры характеризуются различной пространственной ориентацией отдельных групп, например *цис*- и *транс*-изомеры 1,2-диметилциклопропана. Оптические изомеры — это несовмещающиеся зеркальные формы, которые можно сравнить с перчатками для правой и левой рук. Пример: D- и L-молочная кислота (см. гл. 4).

Изопреноид — углеводород, в основе молекулярной структуры которого находится изопреновая единица — цепочка из пяти атомов углерода с ответвлением у второго атома:



Это основной структурный кирпичик многих природных соединений: терпеноидов, стероидов, каротиноидов, пристана и фитана. Многие углеводороды нефти являются диагенетическими (и раннекатагенетическими.— *Ред.*) производными изопреноидных полимеров. Символы i-19 и i-20 употребляются для обозначения изопреноидов с 19 и 20 атомами углерода, в данном случае (на рис. 7-27) соответственно пристана и фитана.

Изотопы — атомы, в ядрах которых содержится одинаковое число протонов, но разное число нейтронов. У всех атомов углерода по шесть протонов.

Однако они могут содержать 6, 7 и 8 нейтронов. Это три изотопа с атомными массами соответственно 12, 13 и 14 (обозначаются как ^{12}C, ^{13}C и ^{14}C).

Индекс вязкости IV — оценка скорости изменения вязкости при повышении температуры с помощью ряда чисел от 0 до 100. IV=100 указывает на небольшие изменения вязкости в диапазоне температур 38—99 °С, тогда как IV=0 свидетельствует об очень значительных ее изменениях.

Индекс корреляции CI. Выведен эмпирическим путем Г. М. Смитом (Горнорудное бюро США). В составленное им уравнение входит величина, обратная абсолютной температуре кипения, и значение удельного веса с соответствующими константами. Уравнение имеет следующий вид:

$$CI = \frac{48\,640}{K} + 473{,}7G - 456{,}8,$$

где K — средняя температура кипения фракции в градусах Кельвина, G — плотность фракции при 16 °С. Индекс *корреляции нормальных парафинов* равен 0, а бензола — 100.

Инертинит — группа неспекающихся или слабо спекающихся мацералов угля. В группу инертинита входит фюзинит (ископаемый древесный уголь), склеротинит, образующийся из остатков грибов, и другие вещества, отличающиеся высоким содержанием углерода, низким содержанием водорода и высокой отражательной способностью.

Испытание пластов — испытание продуктивности отдельных горизонтов разреза в скважине, заполненной буровым раствором. Испытатель пластов *опускается в скважину на бурильных трубах* и помещается против пласта, который предстоит испытать. Эта часть пространства герметизируется с помощью пакеров, исключая давление бурового раствора. После снятия давления на пласт любой флюид, находящийся в пласте, начинает перемещаться в бурильные трубы; его приток замеряется.

Каротиноиды — пигменты растений, состоящие из моно- и бициклических тетратерпенов. Каротины — предшественники витамина А. Желтая, коричневая и красная окраска листьев в период листопада обусловлена присутствием каротиноидов. Каротанами называются алканы, образовавшиеся из каротиноидов.

Катагенез — процесс, связанный с повышением температур в недрах, при котором происходят термические изменения органического вещества в породах. Ему отвечает диапазон температур примерно от 50 до 200 °С. За диагенезом следует катагенез, который в свою очередь сменяется метаморфизмом пород.

Кероген — рассеянное органическое вещество осадочных пород, которое нерастворимо в неокисляющих кислотах, основаниях и органических растворителях. *Органический материал, находящийся* в неуплотненных осадках, является предшественником керогена, но не самим керогеном и превращается в него при диагенезе. Нагревание керогена сапропелевого типа приводит к выделению нефти и газа. Из керогена гумусового типа при нагревании выделяется преимущественно газ. В составе керогена могут находиться органические остатки как морского, так и континентального происхождения, аналогичные компонентам угля.

Конденсат — смесь углеводородов, находящаяся в недрах в газообразном состоянии, но при добыче конденсирующаяся в жидкость. Плотность конденсата обычно равна 0,74 г/см^3 и менее.

Коэффициент нечетности CPI (Carbon Preference Index) — отношение нечетных *н*-алканов к четным в определенном диапазоне молекулярных весов. Вначале Брей и Эванс [79, стр. 9] определили его как отношение суммы мольных процентов *н*-алканов ряда C_{25}—C_{33} с нечетным числом атомов углерода в цепи к сумме *н*-алканов ряда C_{26}—C_{34} с четным числом атомов углерода. В настоящее время этот коэффициент рассчитывается несколько

иначе. Ему, например, соответствует отношение удвоенной суммы нечетных *н*-алканов ряда C_{25}—C_{33} к сумме четных *н*-алканов рядов C_{26}—C_{34} и C_{24}—C_{32}.

Коэффициент преобладания OEP (Odd-Even Predominance) — отношение цепочечных соединений с нечетным числом атомов углерода в цепи к соединениям с четным числом атомов, рассчитанное для определенного интервала молекулярных весов. Если C_i — относительное весовое содержание (в %) *н-алкана с i атомами углерода в молекуле, то*

$$\mathrm{OEP} = \left[\frac{C_i + 6C_{i+2} + C_{i+4}}{4C_{i+1} + 4C_{i+3}}\right]^{(-1)^i + 1}.$$

Более подробно описан у Скалана и Смита [518].

Лейптинит (экзинит) — группа мацералов угля, которые доминируют в составе органического вещества богхедов. К лейптинитовым мацералам принадлежат: споринит, кутинит, *резинит и альгинит, которые происходят* соответственно из спор и пыльцы, кутикулы, смол и остатков водорослей. Битуминит — аморфный мацерал лейптинитовой группы. Лейптинит широко распространен в осадках и является важным источником нефтяных углеводородов. Кероген горючих сланцев имеет в основном лейптинитовый состав.

Липиды — общий термин для обозначения всех соединений растворимых в растворителях масел, но нерастворимых в воде: жиров, восков, жирных кислот, стеролов, пигментов и терпеноидов.

Материнские породы — *тонкозернистые отложения*, генерировавшие и выделявшие в природных условиях углеводороды в количествах, достаточных для формирования залежей нефти или газа.

Мацералы угля — различимые под микроскопом компоненты угля, которые можно дифференцировать по их морфологическим особенностям. Мацералы аналогичны минералам, слагающим неорганическую часть породы. От последних их отличает менее однородный химический состав и изменчивые физические свойства. Содержание углерода в мацералах возрастает при повышении температуры. Основные группы мацералов: витринит, лейптинит и инертинит.

Меркаптаны — соединения, содержащие сульфгидрильную (—SH) группу. Являются аналогами спиртов, в которых кислород карбонильной группы (—OH) заменен на серу.

Метаморфизм — переход слабо измененных пород в новое состояние под действием тепла, давления, стресса и химически активных флюидов, мигрирующих в толще пород. Метаморфизм обычно начинается при температуре выше 200 °C. В этих условиях органическое вещество уже восстановлено и представляет собой углеродистый остаток с низким содержанием водорода, способный выделять лишь газ в небольшом количестве.

Метеорная вода — пресная вода, проникающая с поверхности в глубину осадочного чехла в районах, где обнажаются пласты проницаемых пород. Для нее характерен гидрокарбонатно-натриевый или сульфатно-натриевый состав. Общее количество растворенных в ней твердых веществ менее 10 000 млн$^{-1}$.

Миграция вторичная — перемещение флюидов в пластах проницаемых пород, которое в конечном итоге ведет к разделению нефти и газа в залежах, локализующихся *в определеных частях этих пластов.*

Миграция первичная — перемещение нефти и газа из тонкозернистых материнских пород в проницаемые породы-коллекторы.

Миграция третичная — перемещение нефтяной или газовой залежи из одной части пласта-коллектора в другую.

Насыщенные углеводороды — общее наименование всех нормальных и разветвленных алканов (парафинов), а также циклоалканов (нафтенов). Это неароматическая углеводородная фракция нефти.

Нафтеновые кислоты — кислоты нефти, в составе которых находится нафтеновая, или циклопарафиновая, структура. Наиболее распространены нафтеновые кислоты, содержащие циклопентановое (образованное пятью атомами углерода) кольцо.

Нафтены (циклоалканы, циклопарафины) — углеводородные кольца, которым отвечает формула C_nH_{2n}. Циклопентановые (C_5) и циклогексановые (C_6) структуры — наиболее обычные соединения нефти. Конденсированные или полициклические нафтены содержат кольца с одним или несколькими общими атомами углерода. Тетрациклические и пентациклические нафтены образованы соответственно четырьмя и пятью кольцами соединенными вместе.

Нафтиды (petroleum) — битумы, состоящие главным образом из углеводородов и находящиеся в коллекторах в газообразном или жидком состоянии.

Нефть (crude oil) — жидкое горючее ископаемое, способное перемещаться в недрах Земли и на поверхности в виде жидкости

Основание нефти — описательный термин, относящийся к химической природе основных компонентов нефти. Нефть парафинового основания (парафиновая нефть) содержит преимущественно парафиновые углеводороды. Нефти промежуточного или смешанного основания (нефти смешанного состава) представлены смесью почти равных количеств парафиновых и нафтеновых (циклопарафиновых) углеводородов. Нефть нафтенового основания (нафтеновая нефть) имеет в своем составе преимущественно нафтеновые углеводороды. Нефть асфальтового основания отличается относительно высоким содержанием неуглеводородных компонентов, в том числе азот-, серо- и кислородсодержащих соединений. Термин *ароматическое основание* не употребляется, так как нефти, в составе которых преобладали бы ароматические углеводороды, неизвестны.

Парафиновая грязь — желто-коричневое, смолистое органическое вещество в почвах, представленное азотисто-гумусово-целлюлозными остатками растений, насыщенными грибковыми организмами, дрожжами, актиномицетами и бактериями. Называть эти образования *парафиновыми* неправильно, так как они содержат менее 3 % липидов. Восковой облик обусловлен присутствием клеток живых и мертвых микроорганизмов. Парафиновая грязь обычно накапливается во влажных почвах вблизи естественных выходов углеводородов.

Пиробитумы — черные и темно-коричневые твердые битумы, которые не плавятся и относительно слаборастворимы в сероуглероде. Типичными пиробитумами являются альбертит, вурцилит и импсонит.

Показатель термической превращенности TAI — показатель зрелости форменных элементов органического вещества в осадочных породах, определяемый по его цвету. Характеризует степень термического изменения органического вещества. По Стэплину [580], TAI изменяется от 1 до 5, что соответствует изменениям цвета от желтого к коричневому и до черного и отмечает присутствие соответственно недостаточно зрелого, зрелого и метаморфизованного органического материала.

Порфирины — сложные соединения, унаследованные от живых организмов, в структуре которых находятся четыре взаимосвязанных кольца, причем каждое кольцо содержит четыре атома углерода и один атом азота. К порфиринам относятся красный гемоглобин крови и зеленый хлорофилл растений.

Правило Хилта — выход летучих соединений углерода из угля уменьшается пропорционально глубине захоронения в нормальных стратиграфических разрезах. Содержание нелетучего, или связанного, углерода в углях возрастает с увеличением глубины и температуры.

Природный газ — нафтид, представленный газовыми углеводородами: метаном, этаном, пропаном, изобутаном — в различных количественных соотношениях; может содержать такие жидкие углеводороды, как пентаны и гек-

саны. В его состав входят и неуглеводородные газы: углекислый газ, сероводород, азот, водород и гелий.

Пристан — насыщенный изопреноид с 19 атомами углерода.

Разгонка по Хемпелу — метод разгонки нефти на 15 фракций и остаток. В первую фракцию попадают все соединения, кипящие до 50 °С. Следующие девять фракций отбирают через каждые 25 °С в интервале от 50 до 275 °С при атмосферном давлении. Последние пять фракций разгоняются в вакууме при давлении 40 мм рт. ст. В одиннадцатую фракцию входят вещества, кипящие до 200 °С, а последующие 4 фракции вновь выделяются через каждые 25 °С в диапазоне 200—300 °С при 40 мм рт. ст. Зная результаты разгонки, можно определить основание нефти, а также рассчитать содержание бензина и других компонентов.

Резиниты — мацералы угля из группы лейптинита. Резиниты — ископаемые древесные смолы, ведущие происхождение от бальзама, мастики, латекса и различных восков, камеди, масел и жиров. К резинитам принадлежат янтарь и копал.

Реликтовые воды — воды палеобассейна, которые не вступали в контакт с атмосферой после захоронения. Богаты хлоридами и кальцием. Содержание растворенных соединений в реликтовой воде зачастую превышает 100 000 млн$^{-1}$.

Сапропелевое органическое вещество — продукт разложения и полимеризации органического материала с высоким содержанием липидов: спор и планктонных водорослей, накапливавшихся в субаквальных илах (морских и озерных) при преобладании анаэробных условий.

Сернистые нефти (sour oil) — нефти, содержащие в заметных количествах вредные сернистые соединения, такие, как сероводород и меркаптаны. Ароматные нефти (sweet oil) — нефти, не содержащие этих соединений.

Смолы. *Нефтяные смолы* составляют фракцию остатка, нерастворимую в жидком пропане, но растворимую в *н*-пентане. *Растительные смолы* представлены молекулами терпеноидов разного размера: от сесквитерпенов (C_{15}) до тетратерпенов (C_{40}). Присутствие двойных олефиновых связей в основной изопреновой единице этих молекул обусловливает полимеризацию и окисление жидких смол на воздухе с образованием твердых продуктов. К растительным смолам относятся, в частности, бальзам и мастика.

Сухой газ — природный газ, главным образом метан, не содержащий компонентов, которые способны конденсироваться на устье скважины (бензина). В 100 м^3 природного сухого газа может содержаться до 1,3 л паров жидких углеводородов.

Твердые парафины (wax) *см.* горный воск.

Температура текучести — *температура, при которой нефть перестает течь*, если пробирку, в которой она находится, сначала разогреть на бане до растворения всего твердого парафина, а затем медленно охлаждать. Через каждые 3 °С пробирку кладут горизонтально. Если в течение 5 с нефть не потечет, то достигнута точка застывания.

Теория углеродного коэффициента — теория, согласно которой плотность нефти в ° API увеличивается (плотность в г/см^3 снижается) по мере повышения значения углеродного коэффициента углей, развитых в той же самой зоне (интервале разреза). С увеличением степени карбонизации угля нефти становятся легче и в конечном счете трансформируются в газ. Углеродный коэффициент — это отношение содержания связанного углерода к общему содержанию углерода (связанного плюс летучего) в углях.

Терпеноид — изопреноидный полимер, обычно содержащий 10, 15, 20, 30 или 40 атомов углерода (моно-, сескви-, ди-, три- и тетра- соответственно). К терпеноидам относятся углеводороды, спирты и кислоты. К широко распространенным терпенам (углеводородам) относятся гопаны (пентациклические тритерпаны, см. рис. 4-8).

Углеводороды — соединения, состоящие только из водорода и углерода. Нафтиды, в том числе и нефть, состоят преимущественно (но не целиком) из углеводородов.

Углеводы — органические соединения, отвечающие приблизительной общей формуле $(C \cdot H_2O)_n$, где n обычно равно или больше 4. Сахароза (столовый сахар), глюкоза, крахмал и целлюлоза являются типичными углеводами.

Уголь — горючее ископаемое, порода, более 50 вес. % (или более 70 об. %) которой представлено органическим материалом, сформировавшимся путем уплотнения и отвердения в различной степени измененных растительных остатков. Гумусовые угли образуются из внутриклеточного и мембранного материала растений, накапливавшегося в аэробных условиях. Сапропелевые (и лейптинитовые.— *Ред.*) угли образуются из спор, пыльцы и водорослей, аккумуляция которых происходила в анаэробных условиях.

Фитан — насыщенный изопреноид с 20 атомами углерода.

Фракции нефти. *Бензин* — фракция нефти, кипящая в диапазоне температур примерно от 15 до 200 °С. *Керосин* — фракция нефти, кипящая при температуре примерно от 200 до 260 °С. *Газойль* — фракция нефти с вязкостью менее 50 по универсальному вискозиметру Сейболта при 38 °С, кипящая в диапазоне температур приблизительно от 260 до 332 °С. *Смазочные масла* — фракция нефти с вязкостью более 50 по универсальному вискозиметру Сейболта при 38 °С и температурой кипения примерно от 332 до 421 °С. *Остаток* — остатки после отгонки всех фракций нефти, включая смазочные масла.

Хемофоссилии (biological markers) — органические соединения, углеродная структура, или каркас, которых сформировался в живых организмах и отличается достаточно высокой устойчивостью, что позволяет узнавать их в нефти или органическом веществе древних осадков. Типичными хемофоссилиями являются порфирины, пристан, фитан, стераны, каротаны и пентациклические тритерпаны.

Хитин — полисахарид (полимер углеводной природы), структура которого будет идентичной структуре целлюлозы, если в каждой структурной единице $(C \cdot H_2O)_6$ заменить 2 ОН-группы группами CH_3ONH. Хитин образует твердую роговую оболочку насекомых, ракообразных и отдельные части некоторых других беспозвоночных.

Энергия активации E — энергия, которая должна быть поглощена молекулой или молекулярным комплексом, чтобы произошел разрыв связей и образование новых продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abelson P. H.* Paleobiochemistry: Inorganic synthesis of amino acids. Carnegie Inst. Wash. Yearbook, **55**, 171—174, 1956.
2. *Abraham H.* Asphalts and allied substances. Vol. 1: Historical review and natural raw materials. Princeton, N. J., Van Nostrand, 370 p., 1960.
3. *Aizenshtat Z.* Perylene and its geochemical significance. Geochim. Cosmochim. Acta, **37**, 559—567, 1973.
4. *Акишев И. М., Муслимов Р. Х., Лебедев Н. П., Троепольский В. И.* Битумные залежи пермских отложений Татарии, перспективы их поисков и разведки.— Геология нефти и газа, № 3, стр. 23—28, 1974.
5. *Альбов С. В.* О Керченско-Таманской гидрогеохимической и грязевулканической области.— ДАН СССР, том 197, № 4, стр. 175—177, 1971.
6. *Albrecht P.* Constituants organiques des roches sédimentaires: Étude de la diagénèse dans une serie sedimentarie epaisse. Doctoral thesis, University of Strasbourg, France, 1969.
7. *Albrecht P.* Étude de constituants organiques des séries sédimentaires de Logbaba et de Messel. Transformations diagénétiques. Université de Strasbourg, Mémoires du Service de la Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine, No. 32, 119, p. 1970.
8. *Albrecht P., Ourisson G.* Biogenic substances in sediments and fossils. Angew. Chem., Internat. Ed., **10** (4), 209—286, 1971.
9. *Albrecht P., Vandenbroucke M., Mandengué M.* Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). Part 1: Evolution of the extractable organic matter and the formation of petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta, **40** (7), 791—799, 1976.
10. *Алиев А. Г., Алиева Г. А., Осика Д. Г.* Характер распределения I_2, Br_2, NH_4 и бора в горных растворах и пластовых водах нефтяных месторождений северного Дагестана.— Геохимия, № 12, стр. 1497—1502, 1966.
11. *Alliquander O.* High pressures, temperatures plague deep drilling in Hungary. Oil and Gas J., **71**, 97—100, 1973.
12. *Almon W. R., Johns W. D.* Petroleum-forming reactions. The mechanisms and rate of clay catalyzed fatty acid decarboxylation. In: *Campos R., Goñi J.* (eds.) Advances in organic geochemistry, 1975. S. A. Madrid: Nacional Adaro de Investigaciones Mineras, pp. 157—172, 1977.
13. American Society for Testing and Materials. Standard metric practice guide E380-74. American Society for Testing and Materials, 1916 Race St., Philadelphia, Pa. 19103, 34 p., 1974.
14. *Амосов И. И., Тан Сюи.* Стадии изменения углей и парагенетические отношения горючих ископаемых.— М.: Изд-во АН СССР, стр. 117, 1961.
15. *Амосов Г. А.* Оптическое вращение нефтей.— Труды ВНИГРИ, Новая серия, вып. 57, Геохимический сборник, № 2—3, стр. 220—227, 1951.
16. *Amosov G. A., Kozina T. A.* Interaction of crude oils and water in Sakhalin oil fields. Internat. Geol. Rev., **9** (7), 883—889, 1966.
17. *Anders D. E., Robinson W. E.* Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River Shale. Geochim. Cosmochim. Acta, **35** (6), 661—678, 1971.

18. *Anders D. E., Robinson W. E.* Geochemical aspects of the saturated hydrocarbon constituents of Green River oil shale — Colorado No. 1 core. U. S. Bureau of Mines, Report of Investigations 7737. Washington, D. C.: U. S. Bureau of Mines, 23 p., 1973.
19. *Anderson D. M., Low P. F.* The density of water adsorbed by lithium-, sodium-, and potassium-bentonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **22** (2), 99—103, 1958.
20. *Andreev P. F., Bogomolov A. I., Dobryanskii A. F., Kartsev A. A.* Transformation of petroleum in nature. London: Pergamon Press, 466 p., 1968.
21. *Andrews E. B.* Rock oil, its geological relations and distribution. Amer. J. Sci., second series, **32** (94), 85—93, 1861.
22. *Антонов П. Л.* Об измерении диффузионных параметров некоторых горных пород.— В сб.: Геохимические методы поисков нефти и газа. Вып. 1, Гостехиздат, М.—Л., стр. 15—36, 1953.
23. *Антонов П. Л., Гладышева Г. А., Козлов В. П.* Диффузия углеводородных газов через каменную соль.— Геология нефти и газа, № 2, стр. 47—49, 1958.
24. *Arnold R.* Pseudo-evidences of oil and gas. AAPG Bull., **43** (5), 1058—1079, 1959.
25. *Athy L. F.* Compaction and oil migration. AAPG Bull., **14** (1), 25—36, 1930.
26. *Attaway D. H., Parker P. L., Mears J. A.* Normal alkanes of five coastal spermatophytes. Contributions in Marine Science. Vol. 15, pp. 13—19, 1970.
27. *Авров В. П., Галимов Э. М.* О микробиологической природе метановой залежи, обнаруженной на значительной глубине (по данным изотопного анализа).— ДАН СССР, том 179, № 5, стр. 1203—1205, 1968.
28. *Baedecker M. J., Ikan R. I., Ishiwatari R., Kaplan I. R.* Thermal alteration experiments on organic matter in Recent marine sediments as a model for petroleum genesis. In: *Yen T. F.* (ed.). Chemistry of marine sediments. Ann Arbor, Mich.: Science Publishers, pp. 55—72, 1977.
29. *Bailey N. J. L., Evans C. R., Milner C. W. D.* Applying petroleum geochemistry to search for oil: Examples from Western Canada Basin. AAPG Bull., **58** (11), 2284—2294, 1974.
30. *Bailey N. J. L., Jobson A. M., Rogers M. A.* Bacterial degradation of crude oil: Comparison of field and experimental data. Chem. Geol., **11**, 203—221, 1973.
31. *Bailey T. L.* Origin and migration of oil into Sespe redbeds, California. AAPG Bull., **31** (11), 1913—1915, 1947.
32. *Baker D. A., Lucas P. T.* Strat trap production may cover 280 + square miles. World Oil, **180** (3), 65—68, 1972.
33. *Baker D. R.* Organic geochemistry of Cherokee Group in southeastern Kansas and northeastern Oklahoma. AAPG Bull., **46** (9), 1621—1642, 1962.
34. *Baker D. R.* Organic geochemistry and geological interpretations. J. Geol. Ed., **20** (5), 221—234, 1972.
35. *Baker D. R., Claypool G. E.* Effects of incipient metamorphism on organic matter in mudrock. AAPG. Bull., **54** (3), 456—468, 1970.
36. *Baker E. G.* A geochemical evaluation of petroleum migration and accumulation. In: *Nagy B., Columbo U.* (eds.), Fundamental aspects of petroleum geochemistry. Amsterdam: Elsevier, pp. 299—329, 1967.
37. *Baker E. W.* Vanadium and nickel in crude petroleum of South America and Middle East origin. J. Chem. and Eng. News, **42** (15), 307—308, 1964.
38. *Baker E. W., Eglinton G.* Organic geochemistry related developments in the Deep Sea Drilling Project. Paper presented at Tenth Annual Offshore Technology Conference, May 8—11, 1978, Houston, Texas. OTC 3050, pp. 65—70, 1978.
39. *Baker E. W., Smith G. D.* Chlorophyll derivatives in sediments, site 147. In: *Heezen B. C., MacGregor I. D.* (eds.), Initial reports of the Deep Sea

Drilling Project. Vol. 20. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, pp. 193—194, 1973.
40. *Baker E. W., Smith G. D.* Pleistocene changes in chlorophyll pigments. In: *Tissot B., Bienner F.* (eds.). Advances in organic geochemistry, 1973. Paris: Éditions Technip, pp. 649—660, 1974.
41. *Barker C.* Aquathermal pressuring — role of temperature in development of abnormal pressure zones. AAPG Bull., **56** (10), 2068—2071, 1972.
42. *Barker C.* Pyrolysis techniques for source-rock evaluation. AAPG Bull., **58** (11), 2349—2361, 1974a.
43. *Barker C.* Some thoughts on primary migration of hydrocarbons. AAPG-SEPM Annu. Mtg. Abstr., 1 (April), 4, 1974b.
44. *Barker C., Kemp M. P.* Floor for gas. Paper presented at AAPG-SEPM Annual Convention, June 12—16, 1977, Washington, D.C., 1977.
45. *Барс Е. А., Носова Л. Н.* К вопросу о растворенном органическом веществе в водах меловых и юрских отложений средней части Обь-Иртышского бассейна.— В кн.: Геохимия нефти и нефтяных месторождений, М., АН СССР, стр. 181—198, 1962.
46. *Bass N. W.* Composition of crude oils in northwestern Colorado and northeastern Utah suggests local sources. AAPG Bull., **47**, (12), 2039—2064, 1963.
47. *Beebe B. W., Curtis B. F.* Natural gases of North America: A summary. In: *Beebe B. W., Curtis B. F.* (eds.), Natural gases of North America. AAPG Memoir 9. Vol. 2. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 2245—2355, 1968.
48. *Bell K. G., Hunt J. M.* Native bitumens associated with oil shales. In: *Breger I. A.* (ed.), Organic geochemistry. New York: Pergamon Press, 1963.
49. *Беляева Л. С.* Органическое вещество долеритов Тунгусской разведочной скважины.— ДАН СССР, том 182, № 3, стр. 655—658, 1968.
50. *Bendoraitis J. G.* Hydrocarbons of biogenic origin in petroleum-aromatic triterpenes and bicyclic sesquiterpenes. In: *Tissot B., Bienner F.* (eds), Advances in organic geochemistry, 1973. Paris: Éditions Technip, pp. 209—224, 1974.
51. *Benson W. E., Sheridan R. E.* (eds.). Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 44. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office. 1005 p., 1978.
52. *Bernard B. B., Brooks J. M., Sackett W. M.* Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. Earth and Planet. Sci. Letters, **31**, 48—54, 1976.
53. *Bernard B. B., Brooks J. M., Sackett W. M.* A geochemical model for characterization of hydrocarbon gas sources in marine sediments. In: Offshore Technology Conference (May 1977). OTC 2934, pp. 435—438, 1977.
54. *Berry F. A. F.* Relative factors influencing membrane filtration effects in geologic environments. Chem. Geol., **4**, 295—301, 1969.
55. *Bestougeff M. A.* Petroleum hydrocarbons. In: *Nagy B., Columbo U.* (eds.). Fundamental aspects of petroleum geochemistry. Amsterdam: Elsevier, pp. 73—108, 1967.
56. *Biju-Duval B., Letouzey J., Montadert L., Courrier P., Mugniot J. F., Sancho J.* Geology of the Mediterranean Sea basins. In: *Burk C. A., Drake C. L.* (eds.), The geology of continental margins. New York: Springer-Verlag, pp. 695—721, 1974.
57. *Биккенина Д. А., Шапиро А. И.* Углеводородный состав органического вещества пород куонамской свиты южного склона Анабарской антеклизы.— ДАН СССР, том 185, № 4, стр. 909—912, 1969.
58. *Bily C., Dick J. W. L.* Naturally occurring gas hydrates in the Mackenzie Delta, N.W.T. Canadian Petrol. Geol. Bull., **22**, 340—352, 1974.
59. *Blake W. P.* Preliminary geological report of the U.S. Pacific Railroad survey, 1853. Amer. J. Sci., **19**, 433—434, 1855.

60. *Blasko D. P., Wenger W. J., Morris J. C.* Oilfields and crude oil characteristics: Cook Inlet Basin, Alaska. U. S. Department of Interior, U. S. Bureau of Mines, Report 7688. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office. 44 p., 1972.
61. *Blumer M.* Benzpyrenes in soil. Science, **134**, 474—475, 1961.
62. *Blumer M.* Hydrocarbons in digestive tract and liver of a basking shark. Science, **156**, 390—391, 1967.
63. *Blumer M.* Polycyclic aromatic compounds in nature. Sci. Amer., **234** (3), 35—45, 1976.
64. *Blumer M., Souza G.* "Zamene", isomeric C_{19} mono-olefins from marine zooplankton, fishes, and mammals. Science, **148**, 370—371, 1965.
65. *Blumer M., Guillard R. L., Chase T.* Hydrocarbons of marine phytoplankton. Mar. Biol., **8** (3), 183—189, 1971.
66. *Blumer M., Mullin M. M., Guillard R. R. L.* A polyunsaturated hydrocarbon (3-, 6-, 9-, 12-, 15-, 18-heneicosahexaene) in the marine food web. Mar. Biol., **6** (3), 226—235, 1970.
67. *Blumer M., Mullin M. M., Thomas D. W.* Pristane in zooplankton. Science, **140** (3570), 974, 1963.
68. *Blumer M., Mullin M. M., Thomas D. W.* Pristane in marine invironment. Helgol. Wiss. Meeresunters, **10**, 187—201, 1964.
69. *Blytas G. C., Peterson D. L.* Determination of kerosine-range *n*-paraffins by a molecular-sieve, gas-liquid chromatography method. Anal. Chem., **39** (12), 1434—1437, 1967.
70. *Богомолов А. И., Панина К. И.* Низкотемпературные каталитические превращения органических соединений над глиной. II. Превращение олеиновой кислоты.— Труды ВНИГРИ, вып. 174, Геохим. сб., № 7, Л., стр. 17—25, 1961.
71. *Богомолов Г. В., Кудельский А. В., Козлов М. Ф.* Аммоний как один из показателей нефтегазоносности.— ДАН СССР, том 195 (4), стр. 938—940, 1970.
72. *Bordenave M., Combaz A., Giraud A.* Influence de l'origine des matières organiques de leur degre d'évolution sur les produits de pyrolyse du kérogène. In: *Hobson G. D., Speers G. C.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1966. London: Pergamon, pp. 389—405, 1970.
73. *Bordovskiy O. K.* Accumulation and transformation of organic substance in marine sediments. Mar. Geol., 3 (3—4), 1—114, 1965.
74. *Borneff J., Selenka F., Kunte H., Maximos A.* Experimental studies on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants. Envir. Res., **2**, 22—29, 1968.
75. *Borst R. L., Keller W. D.* Scanning electron micrographs of API reference clay minerals and other selected samples. In: International Clay Conference, Tokyo, Proc. Vol. 1. Jerusalem: Israel University Press, pp. 871—901, 1969.
76. *Borst R. L., Shell F. J.* The effects of thinners on the fabric of clay muds and gels. J. Petrol. Tech., October, pp. 1193—1201, 1971.
77. *Bostick N.* Time as a factor in thermal metamorphism of phytoclasts (coaly particles). In: Congrès Internat. Strat. Geol. Carbonif., Compte Rendue. Septième, Krefeld, August 23—28. Vol. 2. Maastricht, Netherlands: E. Van Aelst, pp. 183—193, 1973.
78. *Bray E. E., Evans E. D.* Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. Geochim. Cosmochim. Acta, **22**, 2—15, 1961.
79. *Bray E. E., Evans E. D.* Hydrocarbons in nonreservoir-rock source beds: Part 1. AAPG Bull., **49** (3), 248—257, 1965.
80. *Brenneman M. C., Smith P. V., Jr.* The chemical relationships between crude oils and their source rocks. In: *Weeks L. G.* (ed.), Habitat of oil: A symposium. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists. pp. 818—849, 1958.

81. *Brooks B. T.* Active-surface catalysts in formation of petroleum. AAPG Bull., **32** (12), 2269—2286, 1948.
82. *Brooks J. D.* The use of coals as indicators of the occurrence of oil and gas. APEA Journal (Australia), **10** (2), 35—50, 1970.
83. *Brooks J. D., Gould K., Smith J. W.* Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. Nature, **222**, 257—259, 1969.
84. *Brooks J. M., Sackett W. M.* Light hydrocarbon concentrations in the Gulf of Mexico. Paper presented at a joint meeting of the American Geophysical Union and the American Meteorological Society, August 15—17, St. Petersburg Beach, Florida, 1972.
85. *Brooks J. M., Gormly J. R., Sackett W. M.* Molecular and isotopic composition of two seep gases from the Gulf of Mexico. Geophys. Res. Letters, **1** (5), 213—216, 1974.
86. *Buckley S. E., Hocott C. R., Taggart M. S., Jr.* Distribution of dissolved hydrocarbons in subsurface waters. In: *Weeks L. G.* (ed.). Habitat of oil: A symposium. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 850—882, 1958.
87. *Burgess J. D.* Microscopic examination of kerogen (dispersed organic matter) in petroleum exploration. Geological Society of America, Special Paper 153, pp. 19—30, 1974.
88. *Burgess J. D.* Historical review and methods for determining thermal alteration of organic materials. In: Palynology: Proceedings of the eighth annual meeting of the American Association of Stratigraphic Palynologists. Vol. 1. Houston, Texas: American Association of Stratigraphic Palynologists, pp. 1—7, 1975.
89. *Burlingame A. L., Schnoes H. K.* Mass spectrometry in organic geochemistry. In: *Eglinton G., Murphy M. T. J.* (eds.), Organic geochemistry: Methods and results. New York: Springer-Verlag, pp. 89—149, 1969.
90. *Burst J. F.* Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. AAPG Bull., **53** (1), 73—93, 1969.
91. *Butler B. S., Burbank W. S.* The copper deposits of Michigan. U. S. Geological Survey, Professional Paper 144, pp. 169—172, 1929.
92. *Byramjee R.* Problème géochimique de la genèse et de la migration du pétrole. Rev. de L'Inst. Français Pétrol. et Ann. Combust. Liq., **22** (5), 791—796. Ref. 14: 475, 1967.
93. *Cardoso J. N., Wardroper A. M. K., Watts C. D., Barnes P. J., Maxwell J. R., Eglinton G., Mound D. G., Speers G. C.* Preliminary organic geochemical analyses, Site 391, Leg 44 of the Deep Sea Drilling Project. In: *Benson W. E., Sheridan R. E.* (eds.) Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 44. Washington, D.C.: U. S. Government Printing Office, pp. 617—624, 1978.
94. *Cardwell A. L.* Petroleum source-rock potential of Arbuckle and Ellenburger groups, southern mid-continent, United States. Quarterly of the Colorado School of Mines, **72** (3), 1—134, 1977.
95. *Carlisle C. T., Bayliss G. S., Van Delinder D. G.* Distribution of light hydrocarbon in sea floor sediments: Correlations between geochemistry seismic structure and possible reservoired oil and gas. In: 1975 Offshore Technology Conference, Proceedings. Vol. 3. Dallas, Texas, pp. 65—70, 1975.
96. *Cartmill J. C.* Obscure nature of petroleum migration and entrapment. AAPG Bull., **60** (9), 1520—1530, 1976.
97. *Cartmill J. C., Dickey P. A.* Flow of a disperse emulsion of crude oil in water through porous media. AAPG Bull., **54**, 2438—2447, 1970.
98. *Cernock P. J., Bayliss G. S.* Organic geochemical analyses of drill cuttings from KCM No. 1 Forest Federal Well Hidalgo Country, New Mexico. New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources, Circular 152, pp. 37—47, 1977.

99. *Chapman R. E.* Primary migration of petroleum from clay source rocks. AAPG Bull., **56** (11), 2185—2191, 1972.
100. *Chapman R. E.* Petroleum geology: A concise study. Amsterdam: Elsevier, 304 p., 1973.
101. *Chibnall A. C., Piper S. H., Pollard A., Williams E. F., Sahai P. N.* Constitution of primary alcohols, fatty acids, and paraffins present in plant and insect waxes. Biochem. J., **28**, 2189, 1934.
102. *Chilingar G. V., Bissell H. J., Wolf K. H.* Diagenesis of carbonate rocks. In: *Larsen G., Chilingar G. V.* (eds.), Diagenesis in sediments. Amsterdam: Elsevier, pp. 179—322, 1967.
103. *Clark R. C., Jr.* Saturated hydrocarbons in marine plants and sediments. Master's thesis, M. I. T.—W. H. O. I. Joint Program, 1966.
104. *Clark R. C., Jr., Blumer M.* Distribution of *n*-paraffins in marine organisms and sediment. Limnol. and Oceanogr., **12** (1), 79—87, 1967.
105. *Claypool G. E.* Anoxic diagenesis and bacterial methane production in deep sea sediments. Doctoral thesis, University of California at Los Angeles, 1974.
106. *Claypool G. E.* Review of shipboard gas analysis, DSDP legs 10—31. JOIDES Journal, **1** (Special Issue, No. 4), c6—c9, 1976.
107. *Claypool G. E., Baysinger J. P.* Thermal analysis/pyrolysis of Cretaceous sapropels, DSDP Leg 44, Hole 391 C, Blake—Bahama Basin. In: *Benson W. E., Sheridan R. E.* (eds.). Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 44. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 635—638, 1978.
108. *Claypool G. E., Kaplan I.* The origin and distribution of methane in marine sediments. In: *Kaplan I.* (ed.), Natural gases in marine sediments. New York: Plenum Press, pp. 99—139, 1974.
109. *Claypool G. E., Reed P. R.* Thermal-analysis technique for source rock evaluation: Quantitative estimate of organic richness and effects of lithologic variation. AAPG Bull., **60** (4), 608—626, 1976.
110. *Claypool G. E., Love A. H., Maughan E. K.* Organic geochemistry, incipient metamorphism, and oil generation in black shale members of Phosphoria Formation, western interior United States. AAPG Bull., **62** (1), 98—120, 1978.
111. *Claypool G. E., Lubeck C. M., Patterson J. M., Baysinger J. P.* Organic geochemical analyses of cores. U. S. Department of the Interior Geological Survey, Open-File Report 76—232. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 45—56, 1976.
112. *Clayton J. L., Swetland P. J.* Subaerial weathering of sedimentary organic matter. Geochim. Cosmochim. Acta **42** (3), 305—312, 1978.
113. *Clayton R. B.* Biogenesis of cholesterol and the fundamental steps in terpenoid biosynthesis. Quart. Rev. London Chem. Soc., **19**, 168—230, 1965.
114. *Coleman D. D.* The origin of drift gas deposits as determined by radiocarbon dating of methane. Paper presented at the Ninth International Radiocarbon Conference, June 20—26, 1976, University of California, Los Angeles, and San Diego, 1976.
115. *Coleman H. J., Dooley J. E., Hirsch D. E., Thompson C. J.* Compositional studies of a high-boiling 370—535° distillate from Prudhoe Bay, Alaska crude oil. Anal. Chem., **45** (9), 1724—1737, 1973.
116. *Collins A. G.* Geochemistry of oilfield waters: Developments in petroleum science. Amsterdam: Elsevier. 496 p., 1975.
117. *Columbo U., Sironi G.* Geochemical analysis of Italian oils and asphalts. In: 5th. World Petroleum Congress, Proc. Vol. 1. New York, pp. 177—205, 1959.
118. *Columbo U., Gazzarrini F., Gonfiantini R., Tongiorgi E., Caflisch L.* Carbon isotopic study of hydrocarbons in Italian natural gases. In:

Schenck P. A., Havenaar I. (eds.), Advances in organic geochemistry, 1968. New York: Pergamon Press, pp. 499—516, 1969.
119. *Combaz A.* Essai de classification des roches carbonees et des constituants organiques des roches sédimentaires. In: *Alpern B.* (ed.), Pétrographie organique et potentiel pétrolier. Paris: Centre National de la Recherche Scientifique, pp. 93—101, 1975.
120. *Comer J. B., Littlejohn R.* Content, composition, and thermal history of organic matter in Mesozoic sediments, Falkland Plateau. In: *Barker P. F., Dalziel I. W. D.* (eds.), Initial reports of the Deep Sea Drilling Project, Leg 36. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 941—944, 1976.
121. *Connan J.* Geochemical significance of the extraction of amino acids from sediments. Bull. Centre Rech. Pau-SNPA, **1** (1), 165—171, 1967.
122. *Connan J.* Time-temperature relation in oil genesis. AAPG Bull., **58**, 2516—2521, 1974.
123. *Connan J.* Time-temperature relation in oil genesis: Reply. AAPG Bull., **60** (5), 885—887, 1976.
124. *Connan J., Le Tran K., Van Der Weide B.* Alteration of petroleum in reservoirs. In: 9th World Petroleum Congress, Proc. Vol. 2. London: Applied Science Publishers, pp. 171—178, 1975.
125. *Conybeare C. E. B.* Hydrocarbon-generation potential and hydrocarbon-yield capacity of sedimentary basins. Canadian Petrol. Geol. Bull., **13** (4), 509—528, 1965.
126. *Cordell R. J.* Depths of oil origin and primary migration: A review and critique. AAPG Bull., **56** (10), 2029—2067, 1972.
127. *Correia A.* Contribution a la recherche de zones favorables a la genèse du pétrole par l'observation microscopique de la matière organique figuree. Rev. de l'Inst. Français Pétrol., **24**, 1417—1454, 1969.
128. *Coustau H.* Formation waters and hydrodynamics. J. Geochem. Explor., **7**, 213—241, 1977.
129. *Craig H.* The geochemistry of the stable carbon isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta, **3**, 53—92, 1953.
130. *Craig H.* Geochemistry and origin of the Red Sea brines. In: *Degens E. T., Ross D. A.* (eds.), Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea. New York: Springer-Verlag, pp. 208—250, 1969.
131. *Culberson O. L., McKetta J. J., Jr.* Phase equilibria in hydrocarbon—water systems. Part 3: The solubility of methane in water at pressures to 10 000 psia. Petroleum Transactions, AIME, **192**, 223—226, 1951.
132. *Datsko V. G.* Organic matter in Soviet southern waters. Moscow: Izd. Akad. Nauk SSSR, 1959.
133. *Davis J. B.* Petroleum microbiology. Amsterdam: Elsevier. 604 p., 1967.
134. *Davis J. B., Bray E. E.* Analyses of oil and cap rock from Challenger (Sigsbee) Knoll. In: *Ewing M., Worzel J. L.* (eds.), Initial reports of the Deep Sea Drilling Project, Leg 1. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 415—426, 1969.
135. *Davis J. B., Squires R. M.* Detection of microbially produced gaseous hydrocarbons other than methane. Science, **119** (3090), 381—382, 1954.
136. *Davis J. C.* Petrology of Cretaceous Mowry shales of Wyoming. AAPG Bull., **54** (3), 487—502, 1970.
137. *Davis T. L.* Velocity variations around Leduc Reefs, Alberta. Geophys., **17** (4), 548—604, 1972.
138. *Day W. C., Erdman J. G.* Ionene: A thermal degradation product of β-carotene. Science, **141**, 808, 1963.
139. *Degens E. T.* Biogeochemistry of stable carbon isotopes. In: *Eglinton G., Murphy M. T. J.* (eds.), Organic geochemistry: Methods and results. New York: Springer-Verlag, pp. 304—329, 1969.
140. *Degens E. T., Chilingar G. V., Pierce W. D.* On the origin of petroleum

inside freshwater carbonate concretians of Miocene age. In: *Columbo U. Hobson G. D.* (eds.) Advanced in organic geochemistry, 1962. New York: Macmillan, pp. 149—164, 1964.
141. *Demaison G. J., Moore G. T.* Anoxic conditions and organic carbon enrichment in modern aquatic sediments. Paper presented at the 10th International Congress on Sedimentology, July 9—14, 1978, Jerusalem, Israel, 1978.
142. *Dembicki H., Jr., Meinschein W. G., Hatton D. E.* Possible ecological and environmental significance of the predominance of even-carbon number C_{20}—S_{30} *n*-alkanes. Geochim. Cosmochim. Acta, **39**, 203—208, 1975.
143. *Deroo G., Powell T. G., Tissot B., McCrossan R. G.* with contributions by *P. A. Hacquebard.* The origin and migration of petroleum in the western Canadian sedimentary basin, Alberta: A geochemical and thermal maturation study. Geological Survey of Canada Bull. 262. Ottawa: Geological Survey of Canada, 136 p., 1977.
144. *Deroo G., Tissot B., McCrossan R. G., Der F.* Geochemistry of heavy oils of Alberta. Canadian Soc. Petrol. Geol. Memoir 3. Calgary, Canada: Stacs Data Services, pp. 148—167, 1974.
145. *Deroo G., Herbin J. P., Rouchaché J., Tissot B., Albrecht P., Dastillung M.* Organic geochemistry of some Cretaceous claystones from Site 391, Leg 44, western North Atlantic. In: *Benson W. E., Sheridan R. E.* (eds.), Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 44. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 593—598, 1978.
146. *Desouza N. J., Nes W. R.* Steroids: Isolation from a blue-green alga. Science, **162**, 363, 1968.
147. *Deuser W. G., Degens E. T.* Carbon isotope fractionation in the system CO_2 (gas)—CO_2 (aqueous)—HCO_3^- (aqueous). Nature, **215**, 1033, 1967.
148. *Deuser W. G., Degens E. T., Guillard R. R. L.* Carbon isotope relationships between plankton and seawater. Geochim. Cosmochim. Acta **32**, 657—660, 1968.
149. *Deuser W. G., Degens E. T., Harvey G. R., Rubin M.* Methane in Lake Kivu: New data bearing on its origin. Science, **181**, 51—54, 1973.
150. *Dickey P. A.* Increasing concentration of subsurface brines with depth. Chem. Geol., **4**, 361—370, 1969.
151. *Dickey P. A.* Possible primary migration of oil from source rock in oil phase. AAPG Bull., **59** (2), 337—345, 1975.
152. *Dickey P. A., Baharlou A.* Chemical composition of pore water in some Paleozoic shales from Oklahoma. Paper presented at Fourtheenth Annual Logging Symposium of Society of Professional Well Log Analysts, May 6—9, 1973. 7 p., 1973.
153. *Dickey P. A., Hunt J. M.* Geochemical and hydrogeologic methods of prospecting for stratigraphic traps. In: *King R. E.* (ed.), Stratigraphic oil and gas fields. AAPG Memoir 16. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 136—137, 1972.
154. *Dickey P. A., Soto C.* Chemical composition of deep subsurface waters of the western Anadarko Basin. SPE-AIME Paper No. SPE 5178. Dallas: Society of Petroleum Engineers and American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 17 p., 1974.
155. *Dickey P. A., Collins A. G., Fajardo I.* Chemical composition of deep formation waters in southwestern Louisiana. AAPG Bull., **56** (8), 1530—1533, 1972.
156. *Dickey P. A., Sherrill R. E., Matteson L. S.* Oil and gas geology of the city quadrangle, Pennsylvania. Harrisburg: Pennsylvania Geological Survey, 4th series, Bull. M25, 201 p., 1943.
157. *Dickinson G.* Geological aspects of abnormal reservoir pressures in Gulf Coast Louisiana. AAPG Bull., **37** (2), 410—432, 1953.

158. *Dickinson W. R.* Subduction and oil migration. Geology, **2**, 421—424, 1974.
159. *Dooley J. E., Hirsch D. E., Coleman H. J., Thompson C. J.* Compoundtype separation and characterization studies for a 370° to 535 °C distillate of Swan Hills (south field), Alberta, Canada, crude oil. U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Report 7821. Washington, D. C.: U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 30 p., 1973.
160. *Dorsey N. E.* Properties of ordinary water-substance. New York: Reinhold, 1940.
161. *Dostalek M., Staud M., Rosypalova A.* The action of microorganisms on petroleum hydrocarbons. Cesk. Mikrobiol., **2** (1), 43—47, 1957.
162. *Douglas A. G.* Gas chromatography. In: *Eglinton G., Murphy M. T. J.* (eds.), Organic geochemistry: Methods and results. New York: Springer-Verlag, pp. 161—180, 1969.
163. *Douglas A. G., Mair B. J.* Sulfur: Role in genesis of petroleum. Science, **147**, 499—501, 1965.
164. *Dow W. G.* Application of oil-correlation and source-rock data to exploration in Williston Basin. AAPG Bull., **58** (7), 1253—1262, 1974.
165. *Dow W. G.* Kerogen studies and geological interpretations. J. Geochem. Explor., **7** (2), 77—79, 1977a.
166. *Dow W. G.* Petroleum source beds on continental slopes and rises. In: Geology of continental margins. AAPG Continuing Education Course Note Series 5, AAPG Continuing Education Program. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 37 p., 1977b.
167. *Dow W. G.* Geochemical analysis of samples from Holes 391A and 391C, Leg 44, Blake—Bahama Basin. In: *Benson W. E., Sheridan R. E.* (eds.), Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 44. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 625—634, 1978.
168. *Dow W. G., Pearson D. B.* Organic matter in Gulf Coast sediments. In: Preprints, Offshore Technology Conference, Houston, Texas, pp. 85—94. 1975.
169. *Drost-Hansen W.* Structure of water near solid interfaces. I. and E. Chem., **61** (11), 10—46, 1969.
170. *Дроздова Т. В., Коченов А. В.* Органическое вещество в костях ископаемой рыбы.— Геохимия, № 8, стр. 900—903, 1960.
171. *Дуброва Н. В., Несмелова З. Н.* Изотопный состав углерода природного метана.— Геохимия, № 9, стр. 1066—1071, 1968.
172. *Dufour J.* On regional migration and alteration of petroleum in South Sumatra. Geol. en Mijnbouw, new series, **19**, 172—181, 1957.
173. *Dungworth G., Schwartz A. W.* Organic matter and trace elements in Pre-Cambrian rocks from South Africa, Chem. Geol., **14** (3), 167—172, 1974.
174. *Dunlap H. F., Hutchinson C. A., Jr.* Marine seep detection. Offshore, **21**, 11—12, 1961.
175. *Dunnington H. V.* Generation, migration, accumulation and dissipation of oil in northern Iraq. In: *Weeks L. G.* (ed.), Habitat of oil: A symposium. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 1194—1251, 1958.
176. *Dunnington H. V.* Aspects of diagenesis and shape change in stylolitic limestone reservoirs. In: 7th World Petroleum Congress, Proc. Vol. 2. London: Elsevier, pp. 39—352, 1967a.
177. *Dunnington H. V.* Stratigraphical distribution of oil fields in the Iraq-Iran-Arabian Basin. J. Inst. Petrol., **53** (250), 129—161, 1967b.
178. *Dunton M. L., Hunt J. M.* Distribution of low-molecular-weight hydrocarbons in Recent and ancient sediments. AAPG. Bull., **46** (12), 2246—2248, 1962.

179. *Durand B., Espitalié J.* Formation and evolution of C_1 to C_4 hydrocarbons and permanent gases in the Toarcian clays of the Paris Basin. In: *Gaertner H. R. v., Wehner H.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1971. New York: Pergamon Press, pp. 455—468, 1972.
180. *Durand B., Espitalié J.* Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). Part 2: Evolution of kerogen. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 801—808, 1976.
181. *Дурмишьян А. Г.* К вопросу об уплотнении глинистых пород.— Изв. АН СССР, сер. геол., № 8, стр. 85—89, 1973.
182. *Джангирьянц Д. А.* Геотермическая характеристика Эмбенской области.— Геология нефти и газа, № 1, стр. 52—58, 1965.
183. *Eichmann R., Schidlowski M.* Isotopic fractionation between coexisting organic carbon — carbonate pairs in Precambrian sediments. Geochim. Cosmochim. Acta., **39**, 585—595, 1975.
184. *Eisma E., Jurg J. W.* Fundamental aspects of the diagenesis of organic matter and the formation of hydrocarbons. In: 7th World Petroleum Congress, Proc. Vol. 2. London: Elsevier, pp. 61—72, 1967.
185. *Emery K. O.* The sea off southern California. New York: Wiley, 366 p., 1960.
186. *Emery K. O.* Fossil fuels in the ocean. In: A joint meeting of National Academy of Sciences — National Academy of Engineering on national materials policy, Proc. October 25—26, 1973, Washington, D. C. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 79—86, 1975.
187. *Emery K. O., Hoggan D.* Gases in marine sediments. AAPG Bull., **42** (9), 2174—2188, 1958.
188. *Emery K. O., Skinner B. J.* Mineral deposits of the deep-ocean floor. Mar. Min., **1** (1—2), 1—71, 1977.
189. *Engler C.* Die Bildung der Hauptbestandteile des Erdöls. Petrol, Zhurnal, 7, 399, 1911—1912.
190. *Epstein A. G., Epstein J. B., Harris L. D.* Conodont color alteration — An index to organic metamorphism. U. S. Department of the Interior, Geological Survey, Open-File Report 75—379, 54 p., 1975.
191. *Erdman J. G.* Oxygen, nitrogen, and sulfur in asphalts. API Division of Science and Technology Summer Symposium, **42** (8), 33—40, 1962.
192. *Erdman J. G.* Geochemical formation of oil. In: *Fischer A. G., Judson S.* (eds.), Petroleum and global tectonics. Princeton, N. J.: Princeton University Press, pp. 225—248, 1975.
193. *Erdman J. G., Morris D. A.* Geochemical correlation of petroleum. AAPG Bull., **58** (11), 2326—2337, 1974.
194. *Erdman J. G., Borst R. L., Hines W. J.* Composition of gas sample 1 (cores) by components (1.5.1). In: *Ewing M., Worzel J. L.* (eds.), Initial reports of the Deep Sea Drilling Project, Leg 1, Vol. 1. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 461—463, 1969.
195. *Еременко Н. А.* Геология нефти и газа.— М.: Гостоптехиздат, 372 стр., 1961.
196. *Eremenko N. A., Michailov I. M.* Hydrodynamic pools at faults. Canadian Petrol. Geol. Bull., **22** (2), 106—118, 1974.
197. *Espitalié J., LaPorte J. L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J., Boutefeu A.* Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'evolution. Rev. de l'Inst. Français Pétrol., **32** (1), 23—42, 1977.
198. *Evans C. R., Staplin F. L.* Regional facies of organic metamorphism in geochemical exploration. In: 3rd Internat. Geochemical Exploration Symposium, Proc. Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Special Vol. 11. Montreal: Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp. 517—520, 1971.

199. *Evans C. R., McIvor D. K., Magara K.* Organic matter, compaction history and hydrocarbon occurrence — MacKenzie Delta, Canada. In: 9th World Petroleum Congress, Proc. Vol. 2. London: Applied Science Publishers, pp. 149—157, 1975.
200. *Farmer R. E.* Genesis of subsurface carbon dioxide. In: *Young A., Galley J. E.* (eds.), Fluids in subsurface environments. AAPG Memoir 4. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 378—385, 1965.
201. *Fenske M. R., Carnahan F. L., Breston J. N., Caser A. H., Rescorla A. R.* Optical rotation of petroleum fractions. I and E Chem., **34**, 638—646, 1942.
202. *Fertl W. H.* Worldwide occurrence of abnormal formation pressures. Part 1. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Paper No. SPE 3844. Dallas: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1972.
203. *Fertl W. H.* Abnormal formation pressures: Implications to exploration, drilling, and production of oil and gas resources. Developments in Petroleum Science. No. 2. Amsterdam: Elsevier, 382 p., 1976.
204. *Fertl W. H., Timko D. J.* How downhole temperatures affect drilling pressures, an engineering practices report. Part 3. World Oil, **179**, 36—39, 66, 1972.
205. *Forgotson J. M., Sr.* Indication of proximity of high-pressure fluid reservoir, Louisiana and Texas Gulf Coast. AAPG Bull., **53** (1), 171—173, 1969.
206. *Forsman J. P., Hunt J. M.* Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks of marine origin. In: *Weeks L. G.* (ed.), Habitat of oil: A symposium. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 747—778, 1958.
207. *Frank D. J., Gormly J. R., Sackett W. M.* Revaluation of carbon isotope compositions of natural methanes. AAPG Bull., **58** (11), 2319—2325, 1974.
208. *Friedman G. M.* The making and unmaking of limestones or the downs and ups of porosity. J. Sed. Petrol., **45** (2), 379—398, 1975.
209. *Фрост А. В.* Роль глин при образовании нефти в земной коре.— Успехи химии, том 14, вып. 6, стр. 501—509, 1945.
210. *Fuex A. N.* The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. J. Geochem. Explor., **7** (2), 155—188, 1977.
211. *Габриэлян А. Г.* О формировании залежей нефти и газа в Волгоградском Поволжье.— В кн.: Геологическое строение и нефтегазоносность Волгоградской области. Труды ВНИИНГ, вып. 1, стр. 248—273, 1962.
212. *Gagosian R. B.* A detailed vertical profile of sterols in the Sargasso Sea. Limnol. and Oceanogr., **21** (5), 702—710, 1976.
213. *Galimov E. M.* Isotopic composition of carbon in gases of the crust. Internat. Geol. Rev., **11** (10), 1092—1104, 1968.
214. *Галимов Э. М., Кузнецова Н. Г., Прохоров В. С.* К вопросу о составе древней атмосферы Земли в связи с результатами изотопного анализа углерода докембрийских карбонатов.— Геохимия, № 11, стр. 1378—1381, 1968.
215. *Gallegos E. J.* Identification of phenylcycloparaffin alkanes and other monoaromatics in Green River Shale by gas chromatography — mass spectrometry. Anal. Chem., **45** (8), 1399—1403, 1973.
216. *Gallegos E. J.* Terpane — sterane release from kerogen by pyrolysis gas chromatography — mass spectrometry. Anal. Chem., **47** (9), 1524—1528, 1975.
217. *Gallegos E. J., Green J. W., Lindeman L. P., LeTourneau R. L., Teeter R. M.* Petroleum group-type analysis by high-resolution mass spectrometry. Anal. Chem., **39** (14), 1833—1838, 1967.

218. *Galwey A. K.* The rate of hydrocarbon desorption from mineral surfaces and the contribution of heterogeneous catalytic-type processes to petroleum genesis. Geochim. Cosmochim. Acta., **36** (10), 1115—1130, 1972.
219. *Gardner F. J.* Here are the whys, wherefores of elephant hunting. Oil and Gas J., **69**, 108—110, 1971.
220. *Гаврилов А. Я., Драгунская В. С.* Конденсат ароматического основания на востоке Туркмении.— Изв. АН ТуркменССР, № 3, стр. 111—113, 1963.
221. *Gehman H. M., Jr.* Organic matter in limestones. Geochim. Cosmochim. Acta, **26**, 885—897, 1962.
222. *Gelpi E., Schneider H., Mann J., Oro J.* Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. Phytochem., **9**, 603—612, 1970.
223. *Geodekian A. A., Stroganov V. A.* Geochemical prospecting for oil and gas using reference horizons. J. Geochem. Explor., **2**, 1—9, 1973.
224. *Gerarde H. W., Gerarde D. F.* The ubiquitous hydrocarbons. Vols. 25, 26. Washington, D. C.: Association of Food and Drug Officials of the United States, pp. 1—47, 1961—1962.
225. *Germann F. E. E., Ayres W.* The origin of underground carbon dioxide. J. Phys. Chem., **46**, 61—68, 1942.
226. *Германов А. И.* Геохимическое значение органического вещества в гидротермальном процессе.— Геохимия, № 7, стр. 834—843, 1965.
227. *Getz F. A.* Molecular nitrogen: Clue in coal-derived-methane hunt. Oil and Gas. J., **75**, 220—221, 1977.
228. *Гимпелевич Э. Д.* О сходстве и различиях химического состава углеводородов нефтей и битумов рассеянного органического вещества.— В сб.: Проблема происхождения нефти и газа и условия формирования их залежей.— М.: Гостоптехиздат, стр. 455—459, 1960.
229. *Giraud A.* Application of pyrolysis and gas chromatography to geochemical characterization of kerogen in sedimentary rock. AAPG Bull., **54** (3), 439—455, 1970.
230. *Gnilovskaya M. G.* The oldest aquatic plants of the Wendian of the Russian Platform (late Pre-Cambrian). J. Paleontol., **5** (3), 372—378, 1971.
231. *Гольдберг И. С.* Твердые битумы в нефтяных залежах Прибалтики как показатель стадийности миграции нефти.— ДАН СССР, том 209, № 2, стр. 462—465, 1973.
232. *Гольдберг И. С., Черников К. А.* О природе битуминозности щелочных и ультраосновных пород севера Сибирской платформы.— Геохимия, № 4, стр. 476—482, 1968.
233. *Goldstein T. P.* Geocatalytic reactions in the formation of oil. AAPG Bull., в печати.
234. *Гончаров В. С., Гончаров Э. С., Перепеличенко В. Ф., Хельквист В. Г.* О возможном увеличении ресурсов сероводорода за счет поступления его из остаточных флюидов.— Геология нефти и газа, № 10, стр. 45—52, 1973.
235. *Горохов С. С., Петрова Н. И., Коваленко В. С.* Экспериментальное изучение эволюции биогенного углерода при высоких температурах и высоких давлениях.— ДАН СССР, том 209, № 1, стр. 197—200, 1973.
236. *Горская А. И.* Исследование органического вещества четвертичных и современных осадков различных фаций.— В кн.: Битумообразование в четвертичных осадках и генезис нефти.— М.: Гостоптехиздат, 1960.
237. *Govett G. J. S.* Origin of banded iron formations. Geol. Soc. Amer. Bull., **77**, 1191—1212, 1966.
238. *Gransch J. A., Eisma E.* Characterization of the insoluble organic matter of sediments by pyrolysis. In: *Hobson G. D., Speers G. C.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1966. New York: Pergamon, pp. 407—426, 1970.
239. *Gray J., Boucot A. J.* Color changes in pollen and spores: A review. Geol. Soc. Amer. Bull., **86**, 1019—1033, 1975.

240. *Grayson J., La Plante R. E.* Estimated temperature history in the lower part of Hole 181 from carbonization measurements. In: *Kulm L. D., von Huene R.* (eds.), Initial reports of the Deep Sea Drilling Project, Leg 18. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, 1077 p., 1973.
241. *Greensfelder B. S., Voge H. H., Good G. M.* Catalytic and thermal cracking of pure hydrocarbons. I. and E. Chem., **41**, 2573—2584, 1949.
242. *Gretener P. E.* Pore pressure: Fundamentals, general ramifications and implications for structural geology. AAPG Continuing Education Program Course Note Series No. 4. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 87 p., 1976.
243. *Grob K.* The glass capillary column in gas chromatography: A tool and a technique. Chromatographia, **8** (9), 423—433, 1975.
244. *Grob K., Grob K., Jr., Grob G.* Organic substances in potable water and its precursor. Part 3: The closed-loop stripping procedure compared with rapid liquid extraction. J. Chromatog., **106**, 299—315, 1975.
245. *Гуревич М. С.* Материалы по нефтепоисковой гидрогеологии южной части Западной Сибири.— Труды ВСЕГЕИ, том I, М.: Госгеолтехиздат, 1954.
246. *Гуревич М. С. и др.* Гидрохимическая карта Сибири и Дальнего Востока. Объяснительная записка.— Труды ВСЕГЕИ, том III, Госгеолтехиздат, 250 стр., 1956.
247. *Гусева А. Н., Файнгерш Л. А.* Условия накопления азота в природных газах на примере Центрально-Европейского и Чу-Сары-су нефтегазоносных бассейнов.— ДАН СССР, том 209, стр. 466—468, 1973.
248. *Gutjahr C. C. M.* Carbonization measurements of pollen grains and spores and their application. Leidse Geol. Mededelingen, **38**, 1—29, 1966.
249. *Halbouty M. T.* Geology of giant petroleum fields: Introduction. In: *Halbouty M. T.* (ed.), Geology of giant petroleum fields. AAPG Memoir 14. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 1—7, 1970.
250. *Halbouty M. T., Meyerhoff A. A., King R. E., Dott R. H., Sr., Klemme H. D., Shabad T.* World's giant oil and gas fields. In: *Halbouty M. T.* (ed.), Geology of giant petroleum fields. AAPG Memoir 14. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 502—528, 1970.
251. *Hammond D. E.* Dissolved gases in Cariaco Trench sediments: Anaerobic diagenesis. In: *Kaplan I. R.* (ed.), Natural gases in marine sediments. New York: Plenum Press, pp. 71—89, 1974.
252. *Han J., Calvin M.* Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbiological activity in sediments. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., **64** (2), 436—443, 1969.
253. *Hanshaw B. B., Coplen T. B.* Ultra-filtration by a compacted clay membrane. Part 2: Sodium ion exclusion at various ionic strengths: Geochim. Cosmochim. Acta, **37** (10), 2311—2327, 1973.
254. *Hare P. E.* Geochemistry of peptides and amino acids. In: *Eglinton G., Murphy M. T. J.* (eds.), Organic geochemistry: Methods and results. New York: Springer-Verlag, pp. 438—463, 1969.
255. *Hare P. E.* Amino acids, amino sugars, and ammonia in sediments from the Cariaco Trench. In: *Heezen B. C., MacGregor I. D.* (eds.), Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 20. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 941—942, 1973.
256. *Harwood R. J.* Biodegradation of oil. The geology of fluids and organic matter in sediments. National Conference on Earth Science, April 30—May 4, 1973, Banff, Alberta, Canada. Edmonton: University of Alberta, pp. 149—156, 1973.
257. *Harwood R. J.* Oil and gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen. AAPG Bull., **61** (12), 2082—2102, 1977.

258. *Hase A., Hites R. A.* On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent sediments: Biosynthesis by anaerobic bacteria. Geochim. Cosmochim. Acta, **40**, 1141—1143, 1976.
259. *Heacock R. L., Hood A.* Process for measuring the live carbon content of organic samples. U. S. Patent 3.508.877. Patent Trademark Office, Washington, D. C. 20231, 1970.
260. *Hedberg H. D.* The effect of gravitational compaction on the structure of sedimentary rocks. AAPG Bull., **10**, (11), 1035—1073, 1926.
261. *Hedberg H. D.* Gravitational compaction of clays and shales. Am. J. Sci., fifth series, **31** (184), 241—287, 1936.
262. *Hedberg H. D.* World oil prospects from a geological viewpoint. AAPG Bull., **38**, 1724, 1954.
263. *Hedberg H. D.* Geological aspects of origin of petroleum. AAPG Bull., **48** (11), 1755—1803, 1964.
264. *Hedberg H. D.* Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. AAPG Bull., **52 (5)**, 736—750, 1968.
265. *Hedberg H. D.* Relation of methane generation to undercompacted shales, shale diapirs, and mud volcanoes. AAPG Bull., **58** (4), 661—673, 1974.
266. *Hedberg H. D., Sass L. C., Funkhouser H. J.* Oil fields of Greater Oficina area, Central Anzoategui, Venezuela. AAPG Bull., **31** (12), 2089—2149, 1947.
267. *Hedberg W. H.* Pore water chlorinities of subsurface shales. Doctoral dissertation, University of Wisconsin. Ann Arbor, Mich.: University Microfilms, No. 67—12, 121 p., 1967.
268. *Heling D.* Alteration of smec titic mixed-layered minerals to illite controlled by temperature in Tertiary shales of the Rhein Graben. Paper presented at 8th International IAS Sedimentological Congress Program, July 1971, Heidelberg, Germany, 1971.
269. *Hilt C.* Die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den technischen Eigenschaften der Steinkohle. Sitzber. Aachener Bezirksvereinigung VDI, 4, 1873.
270. *Hitchon B.* Geochemical studies of natural gas. J. Canadian Petrol. Tech., **2** (3), 100—116; (4), 165—174, 1963.
271. *Hitchon B.* Application of geochemistry to the search for crude oil and natural gas. In: *Levinson A. A.* (ed.), Introduction to exploration geochemistry. Calgary, Canada: Applied Publishing, pp. 509—545, 1974a.
272. *Hitchon B.* Occurrence of natural gas hydrates in sedimentary basins. In: *Kaplan I. R.* (ed.), Natural gases in marine sediments. Vol. 3. New York: Plenum Press, pp. 195—225, 1974b.
273. *Hitchon B., Gawlak M.* Low molecular weight aromatic carbons in gas condensates from Alberta, Canada. Geochim. Cosmochim. Acta., **36**, 1043—1059, 1972.
274. *Hitchon B., Horn M. K.* Petroleum indicators in formation waters from Alberta, Canada. AAPG Bull., **58** (3), 464—473, 1974.
275. *Hobson G. D., Tiratsoo E. N.* Introduction to petroleum geology. Beaconsfield, England: Scientific Press, 300 p., 1975.
276. *Hodgson G. W.* Vanadium, nickel and iron trace metals in crude oils of western Canada. AAPG Bull., **38** (12), 2537—2554, 1954.
277. *Hoefs J.* Carbon abundance in common igneous and metamorphic rock types. In: *Wedepohl K. H.* (ed.), Handbook of geochemistry. New York: Springer-Verlag, pp. 6E1-6, 6M-1, 1969.
278. *Holder G. D., Katz D. L., Hand J. H.* Hydrate formation in subsurface environments. AAPG Bull., **60** (6), 981—988, 1976.
279. *Holland H. D.* Model for the evolution of the earth's atmosphere. In: *Engel A. E. J., James H. L., Leonard B. F.* (eds.). Petrologic studies: A volume to honor A. F. Buddington. Geological Society of America, pp. 447—477, 1962.

280. *Holland H. D.* Ocean water, nutrients and atmospheric oxygen. In: Proc. Symposium on Hydrogeochemistry and Biochemistry, Vol. 1. Washington, D. C.: Clark, pp. 68—81, 1973.
281. *Holland H. D.* The volution of seawater. Paper presented at the meeting on early Earth, Spring 1975, Leicester, England, 12 p., 1975.
282. *Holmquest H. J.* Deep pays in Delaware and Val Verde basins. In: *Young A., Galley J. E.* (eds.), Fluids in subsurface environments. AAPG Memoir 4. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 257—279, 1965.
283. *Hood A., Castaño J. R.* Organic metamorphism: Its relationship to petroleum generation and application to studies of authigenic minerals. United Nations ESCAP CCOP (Committee for Coordination of Joint Prospecting for Mineral Resources in Asian Offshore Areas) Technical Bull., 8, 85—118, 1974.
284. *Hood A., Gutjaha C. C. M., Heacock R. L.* Organic metamorphism and the generation of petroleum. AAPG Bull., **59**, 986—996, 1975.
285. *Hubbert M. K.* Entrapment of petroleum under hydrodynamic conditions. AAPG Bull., **37**, 1954—2026, 1953.
286. *Hubbert M. K., Rubey W. W.* Role of fluid pressure in mechanics of overthrust faulting. Part 1: Mechanics of fluid-filled porous solids and its application to overthrust faulting. AAPG Bull., **70**, 115—165, 1959.
287. *Huc A. Y., Durand B., Monin J. C.* Humic compounds and kerogens in cores from Black Sea sediments, Leg 42B, Holes 379A, B, and 380A. In: *Ross D. A., Neprochov Y. P.* (eds.), Initial reports of the Deep Sea Drilling Project, Leg 42B. Vol. 42, Part 2. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 737—748, 1978.
288. *Hunt J. M.* Composition of crude oil and its relation to stratigraphy in Wyoming. AAPG Bull., **37**, 1837—1872, 1953.
289. *Hunt J. M.* Chemistry applied to exploration. In: Preprints, 10th Southwest Regional ACS Mtg., Fort Worth, Texas, December 2—4, 1954, Washington, D. C.: American Chemcial Society, 6 p., 1954.
290. *Hunt J. M.* Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, **22**, 37—49, 1961.
291. *Hunt J. M.* Composition and origin of the Uinta Basin bitumens. In: *Crawford A. L.* (ed.), Oil and gas possibilities of Utah, re-evaluated. Utah Geological and Mineralogical Survey, Bull. 54, Paper 24. Salt Lake City: Utah Geological Society, pp. 249—273, 1963a.
292. *Hunt J. M.* Geochemical data on organic matter in sediments. In: *Bese V.* (ed.), 3rd International Scientific Conference on Geochemistry, Microbiology and Petroleum Chemistry, Proc. Vol. 2. Budapest, October 8—13, Budapest: KULTURA, pp. 394—412, 1963b.
293. *Hunt J. M.* The origin of petroleum in carbonate rocks. In: *Chilingar G. V., Bissell H. J., Fairbridge R. W.* (eds.), Carbonate rocks. New York: Elsevier, pp. 225—251, 1967.
294. *Hunt J. M.* How gas and oil form and migrate. World Oil, **167**, 140—150, 1968.
295. *Hunt J. M.* The significance of carbon isotope variations in marine sediments. In: *Hobson G. D., Speers G. C.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1966. New York: Pergamon Press, pp. 27—35, 1970.
296. *Hunt J. M.* Distribution of carbon in the crust of the earth. AAPG Bull., **56** (11), 2273—2277, 1972.
297. *Hunt J. M.* An examination of petroleum migration processes.— Доклады по геохимическим и химико-физическим вопросам разведки и добычи нефти и газа, **1**, 219—229, 1973.
298. *Hunt J. M.* Is there a geochemical depth limit for hydrocarbons? Petrol. Eng., **47** (3), 112—127, 1975a.

299. *Hunt J. M.* Origin of gasoline range alkanes in the deep sea. Nature, **254** (5499), 411—413, 1975b.
300. *Hunt J. M.* Origin of Athabaska oil. AAPG Bull., **60**, 1112, 1976.
301. *Hunt J. M.* Distribution of carbon as hydrocarbons and asphaltic compounds in sedimentary rocks. AAPG Bull., **61** (1), 100—104, 1977a.
302. *Hunt J. M.* Ratio of petroleum to water during primary migration in Western Canada Basin. AAPG Bull., **61** (3), 434—435, 1977b.
303. *Hunt J. M.* Characterization of bitumens and coals. AAPG Bull., **62** (2), 301—303, 1978.
304. *Hunt J. M.* Hydrocarbon studies in deep ocean sediments. In: *Baker E. W.* (ed.), Symposium on organic geochemistry of Deep Sea Drilling Project cores. Princeton, N. J.: Science Press, 1979.
305. *Hunt J. M., Jamieson G. W.* Oil and organic matter in source rocks of petroleum. AAPG Bull., **40** (3), 477—488, 1956.
306. *Hunt J. M., Kidwell A. L.* Oil migration in recent sediments. World Oil, **147**, 79—83, 1958.
307. *Hunt J. M., Meinert R. N.* Petroleum prospecting. U. S. Patent 2.854.396. Patent Trademark Office, Washington, D. C. 20231, 1954.
308. *Hunt J. M., Whelan J. K.* Dissolved gases in Black Sea sediments. In: *Ross D. A., Neprochov Y. P.* (eds.), Initial reports of Deep Sea Drilling Project, Leg 42B. Vol. 42, Part 2. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 661—665, 1978a.
309. *Hunt J. M., Whelan J. K.* Light hydrocarbons in sediments of DSDP, Leg 44 holes. In: *Benson W. E., Sheridan R. E.* (eds.), Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 44. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 651—652, 1978b.
310. *Hunt J. M., Stewart F., Dickey P. A.* Origin of hydrocarbons of Uinta Basin, Utah. AAPG Bull., **38** (8), 1671—1698, 1954.
311. *Hunt T. S.* Notes on the history of petroleum or rock oil. Canadian Natur. and Geol., **6** (4), 241—255, 1861.
312. *Hunt T. S.* Report on the geology of Canada. In: Canadian Geological Survey Report: Progress to 1863. Canadian Geological Survey, 983 p., 1863.
313. *Illing V. C.* Migration of oil and natural gas. J. Inst. Petrol., **19** (114), 229—274, 1933.
314. Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, 1971—1978.
315. International petroleum encyclopedia. (*McCaslin J.*, ed.). Tulsa, Okla.: Petroleum Publishing, 480 p., 1975.
316. *Jackson J. R., Jr.* Independents-majors: Their exploratory role. Oil and Gas J., **75**, 95—96, 1977.
317. *Jeffrey D. A., Zarella W. M.* Geochemical prospecting at sea. AAPG Bull., **54** (5), 583—584, 1970.
318. *Jewell D. M., Weber J. H., Bunger J. W., Plancher H., Lantham D. R.* Ion-exchange, coordination and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distilates. Anal. Chem., **44** (8), 1391—1395, 1972.
319. *Jobson A., Cook F. D., Westlake D. W. S.* Microbial utilization of crude oil. Applied Microbiol., **23** (6), 1082—1089, 1972.
320. *Johns W. D., Shimoyama A.* Clay minerals and petroleum-forming reactions during burial and diagenesis. AAPG Bull., **56**, 2160—2167, 1972.
321. *Jones P. H., Wallace R. H., Jr.* Hydrogeologic aspects of structural deformation in the northern Gulf of Mexico Basin. J. Res. U. S. Geol. Survey, **2** (5), 511—517, 1974.
322. *Jones R. W.* Some mass balance and geological restraints on migration mechanisms. In: Physical and chemical constraints on petroleum migration. Vol. 2. Notes for AAPG short course, April 9, 1978, AAPG National Meeting, Oklahoma City. 43 p., 1978.

323. *Jüntgen H., Klein J.* Origin of natural gas from coaly sediments. Erdöl und Kohle, **28** (2), 65—73, 1975.
324. *Juranek J.* A contribution to the problem of the origin of C_1—C_5 hydrocarbons in samples of soil air in gas survey work. Czech. Inst. Petrol. Res., Transactions, **9**, 57—79, 1958a.
325. *Juranek J.* Das Verhältnis der Oberflächen-Anomalien hangender Kennzeichen des Bitumengehaltes in Gesteinen zu den Bitumenlagersätten. Chemie der Erde, **19** (4), 450—453, 1958b.
326. *Каломазов Р. У., Вахитов М. А.* О проявлениях и природе аномально высоких пластовых давлений в Кулябской мегасинклинали Таджикской впадины.— Нефтегазовая геология и геофизика, № 10, стр. 3—6, 1975.
327. *Kaneda T.* Hydrocarbons in spinach: Two distinctive carbon ranges of aliphatic hydrocarbons. Phytochem., 8, 2039—3044, 1969.
328. *Kanehara K., Motojima K., Ishiwada Y.* Natural gas. Tokyo: Asakurashoten. Cited in R. Sugisaki, 1964, AAPG Bull., **48** (1), 85—101, 1958.
329. *Карцев А. А.* Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений.— М.: Гостоптехиздат, 353 стр., 1963.
330. *Karlsev A. A.* Geochemical transformation of petroleum. In: *Columbo U., Hobson G. D.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1962. New York: Pergamon Press, pp. 11—14, 1964.
331. *Karlsev A. A., Vassoevich N. B., Geodekian A. A., Neruchev S. G., Sokolov V. A.* The principal stage in the formation of petroleum. In: 8th World Petrol. Congr., Proc. Vol. 2. London: Applied Science Publishers, pp. 3—11, 1971.
332. *Karweil J.* Aktuelle Probleme der Geochemie der Kohle. In: *Schenk P. A., Havenaar I.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1968. Oxford, England: Pergamon Press, pp. 59—84, 1969.
333. *Katz D. L.* Depths to which frozen gas fields (gas hydrates) may be expected. J. Petrol. Tech., **23**, 419—558, 1971.
334. *Katz D. L., Cornell D., Kobayashi R., Poettmann F. H., Vary J. A., Elenbaas J. R., Weinaug C. F.* Water-hydrocarbon systems. In: *Katz D. L. et al.* (eds.), Handbook of natural gas engineering. New York: McGraw-Hill, pp. 189—221, 1959.
335. *Kawai K.* Some considerations concerning the genesis of natural gas deposits of dissolved-in-water type in the Kuzasa Group, with special reference to diffusion of methane from gas reservoirs. J. Japanese Assoc. Petrol. Tech., **28**, (1), 6—15, 1963.
336. *Kawai K., Totani S.* Relationship between crude-oil properties and geology in some gas fields in the Nigata Basin, Japan. Chem. Geol., **8**, 219—246, 1971.
337. *Kendrick J. W., Hood A., Castaño J. R.* Petroleum-generating potential of sediments from Leg 41, Deep Sea Drilling Project. In: *Gardner J., Herring H.* (eds.), Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 41. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 817—820, 1978a.
338. *Kendrick J. W., Hood A., Castaño J. R.* Petroleum-generating potential of sediments from the Eastern Mediterranean and Black Seas. In: *Usher J. I., Supko P.* (eds.), Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 42. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 729—735, 1978b.
339. *Kennedy W. A.* Solubilization of hydrocarbons as a process of formation of petroleum deposits. Doctoral thesis, University of Texas at Austin, 1963.
340. *Kharaka Y. K., Smalley W. C.* Flow of water and solutes through compacted clays. AAPG Bull., **60** (6), 973—980, 1976.
341. *Хитаров Н. И., Пугин В. А.* Монтмориллонит в условиях повышенных температур и давлений.— Геохимия, № 7, стр. 790—795, 1966.
342. *Kidwell A. L., Hunt J. M.* Migration of oil in Recent sediments of Pedernales, Venezuela. In: *Weeks L. G.* (ed.), Habitat of oil: A symposium.

Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 790—817, 1958.
343. *Kim A. G.* The composition of coalbed gas. U. S. Bureau of Mines, Report of Investigations, RI7762. Washington, D. C.: U. S. Department of Interior, Bureau of Mines, 9 p., 1973.
344. *King L. H.* On the origin of anthraxolite and impsonite. Mines Branch Research Report R116. Ottawa: Department of Mines and Technical Survey, 9 p., 1963.
345. *King L. H., Goodspeed F. E., Montgomery D. S.* A study of sedimented organic matter and its natural derivatives. Mines Branch Research Report R114. Ottawa: Department of Mines and Technical Survey, 68 p., 1963.
346. *Киссин И. Г., Пахомов С. И.* О возможности генерации углекислоты в недрах при умеренно высоких температурах.— ДАН СССР, том 174, № 2, стр. 451—454, 1967.
347. *Klein J., Jüntgen H.* Studies on the emission of elemental nitrogen from coals of different rank and its release under geochemical conditions. In: *Gaertner H. R. V., Wehner H.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1971. New York: Pergamon Press, pp. 647—656, 1972.
348. *Klemme H. D.* Heat influences size of oil giants. Parts 1 and 2. Oil and Gas J., **70** (29, 30), 76—78, 134—144, 1972.
349. *Klemme H. D.* Geothermal gradients, heat flow and hydrocarbon recovery. In: *Fischer A. G., Judson S.* (eds.), Petroleum and global tectonics. Princeton, N. J.: Princeton University Press, pp. 251—306, 1975.
350. *Knebel G. M., Rodriguez-Eraso G.* Habitat of some oil. AAPG Bull., **40** (4), 547—561, 1956.
351. *Knoche H., Ourisson G.* Organic compounds in fossil plants (Equisetum, horsetails). Angew. Chem., Internat. Ed., **6**, 1085, 1967.
352. *Komae H.* Catalytic reaction of Japanese acid clay with 1,8-cineole and with limonene. J. Sci. Hiroshima Univ., Series A, **24**, 699—731, 1960.
353. *Kononova M. M.* Soil organic matter. New York: Pergamon Press, 1966.
354. *Конюхов А. И., Теодорович Г. И.* Оптимальные глубины образования нефти в терригенной юре Восточного Предкавказья.— ДАН СССР, том 188, № 2, стр. 50—53, 1969.
355. *Koons C. B., Bond J. G., Peirce F. L.* Effects of depositional environment and postdepositional history on chemical composition of Lower Tuscaloosa oils. AAPG Bull., **58** (7), 1272—1280, 1974.
356. *Koons C. B., Jamieson G. W., Ciereszko L. S.* Normal alkane distributions in marine organisms: Possible significance to petroleum origin. AAPG Bull., **49** (3), 301—316, 1965.
357. *Корценштейн В. Н.* Сравнительная характеристика содержания бензола в пластовых водах мезозойских комплексов Южного Мангышлака и Восточного Предкавказья.— ДАН СССР, том 180, № 3, стр. 697—699, 1968.
358. *Kotel'nikov D. D., Florenskaya T. V.* Clay minerals in Upper Riphean—Wendian terrigenous rocks and in the base of the Markovsk deposit. Internat. Geol. Rev., **16** (2), 194—201, 1974.
359. *Козлов В. П.* О тяжелых углеводородах в газах углей Донбасса.— Геология нефти и газа, № 6, стр. 46—48, 1960.
360. *Кравец В. В.* Температурное поле Днепровско-Донецкой впадины и размещение в ней залежей нефти и газа.— В сб.: Геология и геохимия горючих ископаемых, вып. 39, Киев, Наукова думка, 1974.
361. *Krouse H. R.* Sulfur isotope studies and their role in petroleum exploration. J. Geochem. Explor., **7** (2), 189—212, 1977.
362. *Кругликов Н. М.* Гидрогеология северо-западного борта Западно-Сибирского артезианского бассейна.— Л.: Недра, 1964.
363. *Кудрявцева Е. И., Андреева З. А., Супруненко О. И.* О находке природного керосина на Юго-Западной Камчатке.— ДАН СССР, том 216, № 2, стр. 418—421, 1974.

364. *Кудрявцев Н. А.* Нефть, газ и твердые битумы в изверженных и метаморфических породах.— Л.: Гостоптехиздат, Труды ВНИГРИ, № 142, стр. 278, 1959.
365. *Кушнарева Т. И.* Гидротермальные проявления в нефтеносной карбонатной толще верхнего девона на Печорской гряде.— ДАН СССР, том 198, № 1, стр. 175—177, 1971.
366. *Kvenvolden K. A.* Organic geochemistry of early Precambrian sediments. In: 24th International Geological Congress, Proc. Montreal, Quebec, Sec. 1. Ottawa: International Geological Congress; Gardenvale, Pa.: Harpell's Press Cooperative, pp. 31—41, 1972.
367. *Knevolden K. A., Squires R. M.* Carbon isotopic composition of crude oils from Ellenburger Group (Lower Ordovician), Permian Basin, West Texas and eastern New Mexico. AAPG Bull., **51** (7), 1293—1303, 1967.
368. *Landa St., Hala St.* Über die Bestimmung von Adamantan in Rohölen durch Bildung von Addukten mit Thioharnstoff. Erdöl und Kohle, **11**, 698—700, 1958.
369. *Landes K. K.* Eometamorphism and oil and gas in time and space. Part. 1. AAPG Bull., **51** (6), 828—841, 1967.
370. *Landes K. K.* Mother Nature as an oil polluter. AAPG Bull., **57** (4), 637—641, 1973.
371. *LaPlante R. E.* Hydrocrabon generation in Gulf Coast Tertiary sediments. AAPG Bull., **58** (7), 1281—1289, 1974.
372. *Ларская Е. С., Жабрев Д. В.* О влиянии температур и давления пластов на состав рассеянного органического вещества (на примере мезо-кайнозойских отложений Западного Предкавказья).— ДАН СССР, том 157, № 4, стр. 896—900, 1964.
373. *Le Tran K.* Geochemical study of hydrogen sulfide absorbed in sediments. In: *Gaertner H. R. v., Wehner H.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1971. New York: Pergamon Press, pp. 717—726, 1972.
374. *Le Tran K., Connan J., Van Der Weide B.* Problems relatifs à la formation d'hydrocarbures et d'hydrogène sulfuré dans Le Bassin Sud-ouest Aquitain. In: *Tissot B., Bienner F.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1973. Paris: Éditions Technip, pp. 761—789, 1974.
375. *Leventhal J. S.* Stepwise pyrolysis — gas chromatography of kerogen in sedimentary rocks. Chem. Geol., **18**, 5—20, 1976.
376. *Levorsen A. I.* Geology of petroleum (2nd ed.). San Francisco: W. H. Freeman, 724 p., 1967.
377. *Levy E. J., Doyle R. R., Brown R. A., Melpolder F. W.* Identification of components in paraffin wax by high-temperature gas chromatography and mass spectrometry. Anal. Chem., **33** (6), 698—704, 1961.
378. *Lewis C. R., Rose S. C.* A theory relating high temperatures and overpressures. J. Petrol. Tech., **22**, 11—16, 1970.
379. *Leythaeuser D.* Effects of weathering on organic matter in shales. Geochim. Cosmochim. Acta, **37**, 113—120, 1973.
380. *Leythaeuser D., Welte D. H.* Relation between distribution of heavy *n*-paraffins and coalification in carboniferous coals from the Saar district, Germany. In: *Schenck P. A., Havenaar I.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1968. New York: Pergamon Press, pp. 429—442, 1969.
381. *Leythaeuser D., Hollerbach A., Hagemann H. W.* Source rock/crude oil correlation based on distribution of C_{27+} cyclic hydrocarbons. In: *Campos R., Goñi J.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1975. S. A. Madrid: Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras, pp. 3—20, 1977.
382. *Lijmbach G. M. G.* On the origin of petroleum. In: 9th World Petroleum Congress, Proc. Vol. 2. London: Applied Science Publishers, pp. 357—369, 1975.
383. *Lindblom G. P., Lupton M. D.* Microbiological aspects of organic geochemistry. Develop. Ind. Microbiol., **2**, 9—22, 1961.

384. *Link W. K.* Significance of oil and gas seeps in world oil exploration. AAPG Bull., **36** (8), 1505—1540, 1952.
385. *Livingston H. K.* Knock resistance of pure hydrocarbons in correlations with chemical structure. I. and E. Chem., **43** (12), 2834—2840, 1951.
386. *Лондон Э. Е.* Степень насыщения пластовых вод растворенными углеводородами и сульфатами, как поисковый признак при оценке перспектив нефтегазоносности.— Геология нефти и газа, 11, стр. 41—47, 1964.
387. *Лопатин Н. В.* Температура и геологическое время как факторы углефикации.— Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, стр. 95—106, 1971.
388. *Лопатин Н. В.* К определению влияния температуры и геологического времени на катагенетические процессы углефикации и нефтегазообразования.— В кн.: Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков.— М.: Наука, стр. 361—366, 1976.
389. *Louis M. C.* Etudes géochimiques sur les "Schistes cartons" du Toarcien du Bassin de Paris. In: *Hobson G. D., Louis M. C.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1964, pp. 85—94, 1966.
390. *Louis M. C., Tissot B. P.* Influence de la temperature et de la pression sur la formation des hydrocarbures dans les argiles a kerogen. In: 7th World Petroleum Congress, Proc. (Mexico), Vol. 2. London: Elsevier, pp. 47—60, 1967.
391. *Low P. F.* Viscosity of interlayer water in montmorillonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **40** (4), 500—505, 1976.
392. *Lutz M., Kaasschieter P. H., Van Wijhe D. H.* Geological factors controlling Rotliegend gas accumulations in the mid-European Basin: In: 9th World Petroleum Congress, Proc. Vol. 2, London: Applied Science Publishers, pp. 93—103, 1975.
393. *McAuliffe C. D.* Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cyclo-elefin, and aromatic hydrocarbons. J. Phys. Chem., **70** (4), 1267—1275, 1966.
394. *McAuliffe C. D.* Determination of dissolved hydrocarbons in subsurface brines. Chem. Geol., **4**, 225—233, 1969.
395. *McAuliffe C. D.* Chemical and physical constraints on petroleum migration with emphasis of hydrocarbon solubilities in water. In: Physical and chemical constraints on petroleum migration. Vol. 2. Notes for AAPG short course, April 9, 1978, AAPG National Meeting, Oklahoma City, 39 p., 1978.
396. *MacCarthy C. R.* Colors produced by iron in minerals and the sediments. Amer. J. Sci., **12**, 17—36, 1926.
397. *McCaslin J.* (ed.). International petroleum encyclopedia. Tulsa, Okla.: Petroleum Publishing, 480 p., 1975.
398. *McCrossan R. G.* Resistivity mapping and petrophysical study of Upper Devonian inter-reef calcareous shales of central Alberta, Canada. AAPG Bull., **45** (4), 441—470, 1961.
399. *McIver R. D.* Composition of kerogen — clue to its role in the origin of petroleum. In: 7th World Petroleum Congress, Proc., Mexico City. Vol. 2. London: Elsevier, pp. 26—36, 1967.
400. *McKay J. F., Latham D. R.* Polyaromatic hydrocarbons in high-boiling petroleum distillates: Isolation by gel permeation chromatography and identification by fluorescence spectrometry. Anal. Chem., **45** (7), 1050—1055, 1973.
401. *McKenna E. J., Kallio R. E.* The biology of hydrocarbons. Ann. Rev. Microbiol., **19**, 183—208, 1965.
402. *McKinney C. M., Ferrero E. P., Wenger W. J.* Analyses of crude oils from 546 important oilfields in the United States. U. S. Bureau of Mines Report of Investigations 6819. Washington, D. C.: U. S. Department of Interior, Bureau of Mines, 345 p., 1966.

403. *McNair H. M., Bonelli E. J.* Basic gas chromatography. Madison, N. J.: Gow Mac Instrument Co., 306 p., 1969.
404. *Magara K.* Compaction and migration of fluids in Miocene mudstone, Nagoaka Plain, Japan. AAPG Bull., **52**, 2466—2501, 1968.
405. *Magara K.* Permeability considerations in generation of abnormal pressures. J. Soc. Petrol. Eng., pp. 236—242, 1971.
406. *Magara K.* Compaction and fluid migration in Cretaceous shales of western Canada. Canadian Geological Survey Paper No. 72—18. Ottawa: Canadian Geological Survey, 90 p., 1973.
407. *Magara K.* Water expulsion from clastic sediments during compaction — directions and volumes. AAPG Bull., **60** (4), 543—553, 1976a.
408. *Magara K.* Thickness of removed sedimentary rocks, paleopore pressure, and paleotemperature, southwestern part of Western Canada Basin. AAPG Bull., **60** (4), 554—565, 1976b.
409. *Mair B. J.* Annual report for the year ending June 30, 1967. American Petroleum Institute Research Project 6. Pittsburg, Pa.: Carnegie Institute of Technology, 1967.
410. *Макаренко Ф. А., Сергиенко С. И.* Геотермическая зональность состава нефтей Восточного Предкавказья.— ДАН СССР, том 193, № 1, стр. 188—191, 1970.
411. *Макаренко Ф. А., Сергиенко С. И.* Тепловой поток на нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождениях континентов.— ДАН СССР, том 214, № 1, стр. 173—175, 1974.
412. *Макогон Ю. Ф., Царев В. П., Черский Н. В.* К вопросу формирования крупных месторождений газа в зонах распространения пониженных температур.— ДАН СССР, том 205, № 3, стр. 700—703, 1972.
413. *Макогон Ю. Ф., Требин Ф. А., Трофимук А. А., Царев В. П., Черский Н. В.* Обнаружение залежи природного газа в твердом (газогидратном) состоянии.— ДАН СССР, том 196, стр. 203—206, 1971.
414. *Малышек В. Т., Шойхет П. А., Гасанов М. В., Шальмиев Ш. Х.* О биогенном образовании высших газообразных углеводородов в донных осадках.— Изв. АзССР, *сер. геол.-геогр. наук и нефти*, № 1, стр. 63—72, 1962.
415. *Manheim F. T., Horn M. K.* Composition of deeper subsurface waters along Atlantic continental margin. Southeastern Geol., **9** (4), 215—236, 1968.
416. *Marsden S. S., Kawai K.* "Suiyōsel-Ten'nengasu", a special type of Japanese natural gas deposit. Part 1. AAPG Bull., **49** (3), 286—295, 1965.
417. *Martin R. L., Winters J. C.* Determination of hydrocarbons in crude oil by capillary-column gas chromatography. Paper delivered at American Chemical Society Meeting, Divisiono of Petroleum Chemistry, September 1963, 5 p., 1963.
418. *Martin R. L., Winters J. C., Williams J. A.* Distributions of *n*-paraffins in crude oils and their implications to origin of petroleum. Nature, **199**, 110—113, 1963.
419. *Матвиенко В. Н.* Сравнительная характеристика гидротермальных условий некоторых месторождений Западной Сибири.— Нефтегазовая геология и геофизика, № 10, стр. 12—14, 1975.
420. *Maxwell J. R., Douglas A. G., Eglinton G., McCormick A.* The botryococcenes — hydrocarbons of novel structure from alga Botryococcus braunii Kutzing, Phytochem., **7**, 2157—2171, 1968.
421. *Meinschein W. G.* Hydrocarbons — saturated, unsaturated and aromatic. In: *Eglinton G., Murphy M. T. J.* (eds.), Organic geochemistry: Methods and results. New York: Springer-Verlag, pp. 330—356, 1969.
422. *Meissner F. F.* Patterns of source-rock maturity in non-marine source-rocks of some typical western interior basins. In: Non-marine Tertiary and Upper Cretaceous source rocks and the occurrence of oil and gas

in west central U. S. Rocky Mountain Association of Geologists (RMAG) Continuing Education Lecture Series, January 16—18, 1978, Denver, Colorado, pp. 1—43, 1978a.

423. *Meissner F. F.* Petroleum geology of the Bakken Formation, Williston Basin, North Dakota and Montana. Proceedings of 1978 Williston Basin Symposium, "The Economic Geology of the Williston Basin", September 24—27, 1978, Montana Geological Society, Billings, pp. 207—227, 1978b.
424. *Merchant P., Jr.* Resolution of C_4 to C_{12} petroleum mixtures by capillary gas chromatography Anal. Chem., **12** (14), 2153—2167, 1968.
425. *Metwalli M. H.* Investigations on the relation between oil gravity, depth, environment of the oil-bearing rock and the composition of the crudes. In: 7th Arab Petroleum Congress, Proc. Kuwait, March 1970. Paper No. 50 (B-3). 20 p., 1970.
426. *Miller C. J.* Carbon dioxide accumulations in geologic structures. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **129**, 439—468, 1938.
427. *Могилевский Г. А.* Современное состояние и перспективы развития комплекса газобнохимических методов поисков нефти и газа в СССР. In: *Bese V.* (ed.), 3rd International Scientific Conference on Geochemistry, Microbiology, and Petroleum Chemistry, Proc. Budapest, October 8—13, 1962. Vol. 2, Part 1, pp. 579—623, 1963.
428. *Mold J. D., Stevens R. K., Means R. E., Ruth J. M.* The paraffin hydrocarbons of tobacco: Normal, iso-, and anteiso-homologs. Biochem. J., 2, 605—610, 1963.
429. *Momper J. A.* Oil migration limitations suggested by geological and geochemical considerations. In: Physical and chemical constraints on petroleum migration. Vol. 1. Notes for AAPG short course, April 9, 1978, AAPG National Meeting, Oklahoma City, 60 p., 1978.
430. *Moody J. D.* Distribution and geological characteristics of giant oil fields. In: *Fischer A. G., Judson S.* (eds.), Petroleum and global tectonics. Princeton, N. J.: Princeton University Press, pp. 307—320, 1975.
431. *Moody J. D., Mooney J. W., Spivak J.* Giant oil fields of North America. In: *Halbouty M. T.* (ed.), Geology of giant petroleum fields. AAPG Memoir 14. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 8—16, 1970.
432. *Morgridge D. L., Smith W. B., Jr.* Geology and discovery of Prudhoe Bay field, eastern Arctic slope, Alaska. In: *King R. E.* (ed.), Stratigraphic oil and gas fields — classification, exploration methods, and case histories. AAPG Memoir 16. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 489—501, 1972.
433. *Мухин Ю. В.* Оценка перспектив нефтегазоносности в древних артезианских бассейнах по газам, растворенным в пластовых водах.— Советская геология, № 6, стр. 20—33, 1966.
434. *Müller E. P., Goldbecher K., Abotnewa T.* Zur Geochemie und Genese Stickstoffreicher Erdgase. Zeitschrift für Angewandte Geologie, **19** (10), 494—499, 1973.
435. *Muller J.* Palynological contributions to the history of Tertiary vegetation in N. W. Borneo. In: *Murchison D., Westoll T. S.* (eds.), Coal and coal-bearing strata. New York: Elsevier, pp. 39—40, 1964.
436. *Munn M. J.* Studies in the application of anticlinal theory of oil and gas accumulation. Econ. Geol., **4**, 141, 1909.
437. *Murchison D.* Some recent advances in coal petrology. Congrès Internat. Strat. Géol. Carbonif., Compte Rendu, Sheffield. Vol. 1. Maastricht, Netherlands: E. van Aelst, pp. 351—368, 1969.
438. *Murray G.* Indigenous Pre-Cambrian petroleum. AAPG Bull., **49** (1), 3—21, 1965.
439. *Nakai N.* Carbon isotope fractionation of natural gas in Japan. J. Earth Sci., Nagoya Univ., **8**, 174—180, 1960.

440. *Nakai N.* Geochemical studies on the formation of natural gases. J. Earth Sci., Nagoya Univ., **10**, 71—111, 1962.
441. *Нечаева О. Л.* К вопросу о водороде в газах, растворенных в водах Западно-Сибирской низменности.— ДАН СССР, том 179, № 4, стр. 961—962, 1968.
442. *Neglia S.* Migration of fluids in sedimentary basins. AAPG Bull., 63 (4), 573—597, 1979.
443. *Nelson W. L.* Wax and lube content of crude oil — an approximation. Oil and Gas J., **60**, 122—124, 1962.
444. *Nelson W. L.* What's the average sulfur content vs. gravity? Oil and Gas J., **70** (5), 59, 1972.
445. *Nelson W. L.* What are the amounts of nitrogen and oxygen in U. S. products? Oil and Gas J., **72** (5), 112—114, 1974.
446. *Newberry J. S.* The rock oils of Ohio. Ohio Agricultural Report for 1859, 14 p., 1860.
447. *Nixon R. P.* Oil source beds in Cretaceous Mowry shales of northwest interior United States. AAPG Bull., **57** (1), 136—161, 1973.
448. *Oakwood T. S., Shriver D. S., Fall H. H., McAleer W. J., Wunz P. R.* Optical activity of petroleum. I and E. Chem., **44** (11), 2568—2570, 1952.
449. *O'Connor J. G., Burow F. H., Norris M. S.* Determination of normal paraffins in C_{20} to C_{32} paraffin waxes by molecular sieve adsorption: Molecular weight distribution by gas-liquid chromatography. Anal. Chem., **34** (1), 82—85, 1962.
450. *Odom I. F.* Clay fabric and its relation to structural properties in mid-continent Pennsylvanian sediments. J. Sed. Petrol., **37**, 610—623, 1967.
451. *Oro J., Nooner D. W.* Aliphatic hydrocarbons in Precambrian rocks. Nature, **213**, 1082—1085, 1967.
452. *Oro J., Tornabene T. G., Nooner D. W., Gelpi E.* Aliphatic hydrocarbons and fatty acids of some marine and freshwater microorganisms. J. Bacteriol., **93**, 1811—1818, 1967.
453. *Orr W. L.* Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation — study of Big Horn Basin Paleozoic oils. Part I. AAPG Bull., **58** (11), 2295—2318, 1974.
454. *Owen E. W.* Trek of the oil finders. In: A history of exploration for petroleum. AAPG Memoir 6. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 1—4, 1975.
455. *Пахомов С. И., Киссин И. Г.* Новые данные о геохимии углекислоты в глубинных подземных водах.— ДАН СССР, том 180, № 2, стр. 469—472, 1968.
456. *Park R., Epstein S.* ^{13}C in lake waters and its possible bearing on paleolimnology. Amer. J. Sci., **258**, 253—272, 1960.
457. *Parker C. A.* Geopressures in the deep Smackover of Mississippi. J. Petrol. Tech., **28** (8), 971—979, 1973.
458. *Patterson C.* Age of meteorites and the earth. Geochim. Cosmochim. Acta, **10**, 230—237, 1956.
459. *Paul R. G., Arnal R. E., Baysinger J. P., Claypool G. E., Holte J. L., Lubeck C. M., Patterson J. M., Poore R. Z., Slettene R. L., Sliter W. V., Taylor J. C., Tudor R. B., Webster F. L.* Geological and operational summary, Southern California Deep Stratigraphic Test OCS—CAL 75—70 No. 1, Cortes Bank area offshore southern California. U. S. Department of the Interior Geological Survey, Open-File Report 76-232. Washington, D. C.: U. S. Department of the Interior Geological Survey, 65 p., 1976.
460. *Perry E. A., Jr., Hower J.* Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments. AAPG Bull., **56**, 2013—2021, 1972.
461. *Петерсилье И. А., Козлов Е. К., Беляев К. Д., Шолохнев В. В., Докучаева В. С.* Появление азотисто-углеводородных газов в ультраосновных

породах массива Сопча Мончегорского плутона(Кольский полуостров).— ДАН СССР, том 194, № 5, стр. 1190—1193, 1970.
462. *Петров А. А., Пустильникова Д. С., Абрютина Н. Н.* Стераны в нефтях и их геохимическое значение.— Тезисы докладов. VIII Международный конгресс по органической геохимии, М., том 1, стр. 162—164, 1977.
463. *Petrov A. A., Tichomolova T. V., Pustilnikova S. D.* The distribution of hydrocarbons in the gasoline fraction obtained upon thermocatalysis of fatty acids. In: *Schenck P. A., Havenaar I.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1968, New York: Pergamon Press, pp. 401—405, 1969.
464. *Philippi G. T.* Identification of oil-source beds by chemical means. In: 20th International Geological Congress, Proc. Mexico City, 1956, Sec. 3, pp. 25—38, 1957.
465. *Philippi G. T.* On the depth, time and mechanism of petroleum generation. Geochim. Cosmochim. Acta, **29**, 1021—1049, 1965.
466. *Philippi G. T.* Depth of oil origin and primary migration: A review and critiquee: Discussion. AAPG Bull., **58** (1), 149—154, 1974a.
467. *Philippi G. T.* The influence of marine and terrestrial source material on the composition of petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta, **38**, 947—966, 1974b.
468. *Philippi G. T.* The deep subsurface temperature controlled origin of the gaseous and gasoline-range hydrocarbons of petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta, **39**, 1353—1373, 1975.
469. *Philippi G. T.* On the depth, time and mechanism of origin of the heavy- to medium-gravity naphthenic crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta, **41** (1), 33—52, 1977.
470. *Pixler B. O.* Formation evaluation by analysis of hydrocarbon ratios. J. Petrol. Tech., **24**, 665—670, 1969.
471. *Полак Л. С.* Изучение физических свойств пород Урало-Эмбинского района, проведенное в 1953 году.— Мин. нефт. пром. СССР, Главнефть— Геофизика, Казахстанская геофизическая контора, 1954.
472. *Поливанова А. И.* Особенности изотопного состава углерода метана и серы сероводорода в зависимости от распространения соленосных отложений.— VIII Международный конгресс по органической геохимии. Москва, 10—13 мая 1977 года, Тезисы докладов, том II, стр. 152—154, 1977.
473. *Полонская Б. Я., Розанова Е. Д., Андрианова А. Г.* Перемещение органического вещества в карбонатных отложениях.— Геология нефти и газа, № 2, стр. 42—45, 1874.
474. *Pomeyrol R., Bienner F., Louis M.* Exemple de prospection géochimique par l'analyse des gaz adsorbés en surface dans le bassin de Fort Polignac. Rev. de l'Inst. Français Pétrol. et Ann. Combust., Liq., **16** (7—8), 868—874, 1961.
475. *Potonie H.* Die rezenten Kaustobiolithe und ihre Lagerstatten: Die Sapropeliten. Abh. Kgl. Preuss. Geol. Landesanstalt, new series, **1** (55), 1908.
476. *Powell T. G., McKirdy D. M.* The effect of source material, rock type and diagenesis on the *n*-alkane content of sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, **37**, 623—633, 1973.
477. *Powell T. G., Cook P. J., McKirdy D. M.* Organic geochemistry of phosphorites: Relevance to petroleum genesis. AAPG Bull., **4**, 618—632, 1975.
478. *Pratt W. E.* Oil in the earth. Lawrence: University of Kansas Press. 106 p., 1943.
479. *Press F., Siever R.* Earth. San Francisco: W. H. Freeman, 945 p., 1974.
480. *Price L. C.* The solubility of hydrocarbons and petroleum in water as applied to the primary migration of petroleum. Doctoral thesis, University of California, Riverside, 1973.

481. *Price L. C.* Aqueous solubility of petroleum as applied to its origins and primary migration. AAPG Bull., **60** (2), 213—244, 1976.
482. *Прошляков Б. К.* Коллективные свойства пород в зависимости от литологии и глубины погружения. Геология нефти и газа, том 4, № 12, стр. 24—29, 1960.
483. *Pusey W. C. III.* The ESR-kerogen method: A new technique of estimating the organic maturity of sedimentary rocks. Petrol. Times, **77**, 21—26, 1973.
484. *Пустильникова С. Д., Цеделина А. А., Красавченко М. И., Петров А. А.* Образование изопреноидных углеводородов нефтей из фитола.— Геология нефти и газа, № 12, стр. 56—59, 1973.
485. *Pym J. G., Ray J. E., Smith G. W., Whitehead E. V.* Petroleum triterpane fingerprinting of crude oils. Anal. Chem., **47** (9), 1617—1622, 1975.
486. *Радченко О. А., Карпова И. П., Чернышева А. С.* Опыт геохимического исследования выветренных горючих ископаемых высокой степени метаморфизма на материалах Южной Ферганы.— Геохимический сборник № 2—3. Труды ВНИГРИ. Новая серия, вып. 57. Л.-М., стр. 176—197, 1951.
487. *Rall H. T., Thompson C. J., Coleman H. J., Hopkins R. L.* Sulfur compounds in crude oil. U. S. Bureau Mines Bull. No. 659. 193 p., 1972.
488. *Rankama K.* Early Pre-Cambrian carbon of biogenic origin from the Canadian shield. Science, **119**, 506—507, 1954.
489. *Reerink H., Lijzenga J.* Molecular weight distributions of Kuwait asphaltenes as determined by ultracentrifugation: Relation with viscosity of solutions. J. Inst. Petrol., **59** (569), 211—222, 1973.
490. *Regnault V.* Ann. Mines, **3** (12), 161, 1837.
491. *Rehm B.* Worldwide occurrence of abnormal pressures. Part 2. Paper No. SPE 3845. Dallas: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 8 p., 1972.
492. *Резников А. Н.* О геохимическом превращении нефтей и конденсатов в зоне катагенеза.— Геология нефти и газа, № 5, стр. 24—28, 1967.
493. *Rhead M. M., Eglinton G., Draffan G. H.* Hydrocarbons produced by the thermal alteration of cholesterol under conditions simulating the aturation of sediments. Chem. Geol., 8 (4), 277—297, 1971.
494. *Rice D. D.* Origin of and conditions for shallow accumulations of natural gas. In: 27th Annual Field Conference, Wyoming Geological Association Guidebook. Casper: Wyoming Geological Association, pp. 267—272, 1975.
495. *Rittenhouse G.* Pore-space reduction in sandstones — controlling factors and some engineering implications. Offshore Technology Conference, Paper No. OTC 1806, Dallas, 10 p., 1973.
496. *Robinson C. J.* Low-resolution mass spectrometric determination of aromatics and saturates in petroleum fractions. Anal. Chem., **43** (11), 1425—1434, 1971.
497. *Родионова К. Ф., Четверикова О. П.* К познанию состава остаточного органического вещества осадочных пород палеозоя среднего Поволжья.— Геохимия, № 10, стр. 899—903, 1962.
498. *Rogers M. A., McAlary J. D., Bailey N. J. L.* Significance of reservoir bitumens to thermal-maturation studies, Western Canada Basin. AAPG Bull., 58 (9), 1806—1824, 1974.
499. *Ронов А. Б.* Органический углерод в осадочных породах (в связи с их нефтеносностью).— Геохимия, № 5 ,стр. 409—423, 1958.
500. *Ronov A. B., Yaroshevsky A. A.* Chemical composition of the earth's crust. The earth's crust and upper mantle. American Geological Union Monograph 13. Washington, D. C.: American Geological Union, pp. 37—57, 1969.
501. *Ronov A. B., Migdisov A. A., Yaroshevsky A. A.* The main stages of the geochemical history of the outer shells of the earth. In: Proc. Symposium

on Hydrogeochemistry and Biochemistry. Vol. 1. Washington, D. C.: Clark, pp. 40—53, 1973.
502. *Rosaire E. E.* Shallow stratigraphic variations over Gulf Coast structures. Geophys., **3** (3), 96—115, 1938.
503. *Rosscup R. J., Bowman J.* Thermal stabilities of vanadium and petro porphyrins. Preprints of the Division of Petroleum Chemistry. Amer. Chem. Soc. Vol. 12. Washington, D. C.: American Chemical Society, p. 77, 1967.
504. *Rossini F. D.* Hydrocarbons in petroleum. J. Chem. Ed., **37** (11), 554—561, 1960.
505. *Розин А. А.* Газогидрохимическая зональность подземных вод мезозойских отложений южной, центральной и восточной частей Западно-Сибирского бассейна в связи с нефтеносностью.— В кн.: Проблемы нефтегазоносности южной части Западно-Сибирской низменности. Изд-во Томск. ун-та, стр. 75—86, 1966.
506. *Rubinstein I., Strausz O. P., Spyckerelle C., Crawford R. J., Westlake D. W. S.* The origin of the oil sand bitumens of Alberta: A chemical and microbiological simulation study. Geochim. Cosmochim. Acta, **41**, 1341—1353, 1977.
507. *Rumeau J.-L., Sourisse C.* Un exemple de migration primaire en phase gazeuse. Bull. Centre Rech. Pau-SNPA, **7** (1), 53—67, 1973.
508. *Ryther J.* Is the world's exygen supply threatened? Nature, **227**, 374—375, 1970.
509. *Rzasa M. J., Katz D. L.* The coexistence of liquid and vapor phases at pressures above 10,000 psi. Transactions, AIME, **189**, 119, 1950.
510. *Sachanen A. N.* Chemical constituents of petroleum. New York: Reinhold, 451 p., 1945.
511. *Sackett W. M.* Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. Geochim. Cosmochim. Acta, **42** (6), 571—580, 1978.
512. *Sackett W. M., Bernard B., Brooks J.* Isotopic and molecular compositions of seep gases in the Gulf of Mexico. Paper presented at the Southern Regional Organic Geochemists' Meeting, November 1975, Port Aransas, Texas, 1975.
513. *Sackett W. M., Eckelmann W. R., Bender M. L., Be A. W. H.* Temperature dependence of carbon isotope composition in marine plankton and sediments. Science, **148**, 235—237, 1965.
514. *Sackett W. M., Nakaparksin S., Dalrymple D.* Carbon isotope effects in methane production by thermal cracking. In: *Hobson G. D., Speers G. C.* (eds.), Advances in organic chemistry, 1964, New York: Pergamon Press, pp. 37—53, 1966.
515. *Saraf D. N.* A mathematical model for the vertical migration of underground reservoir fluids. Indian J. Tech., **8**, 237—242, 1970.
516. *Sayles F. L., Manheim F. T.* Interstitial solutions and diagenesis in deeply buried marine sediments: Results from the Deep Sea Drilling Project. Geochim. Cosmochim. Acta, **39**, 103—127, 1975.
517. *Scalan R. S., Morgan T. D.* Isotope ratio mass spectrometry instrumentation and application to organic matter contained in Recent sediments. Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., **4**, 267—281, 1970.
518. *Scalan R. S., Smith J. E.* An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta, **34** (6), 611—620, 1970.
519. *Schiessler R. W., Flitter D.* Urea and thiourea adduction of C_5—C_{42}-hydrocarbons. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1720—1723, 1952.
520. *Schmidt G. W.* Interstitial water composition and geochemistry of deep Gulf Coast shales and sands. AAPG Bull., **57** (2), 321—337, 1973.

521. *Scholle P. A.* Chalk diagenesis. In: Woodland A. W. (ed.), Petroleum and the continental shelf of north-west Europe. Vol. 1. New York: Wiley, p. 420—427, 1975.
522. *Scholle P. A.* (ed.). Geological studies on the COST No. B-2 Well, U. S. Mid-Atlantic outer continental shelf area: U. S. Geological Survey Circular 750. Arlington, Va.: U. S. Geological Survey, 71 p., 1977.
523. *Schopf J. M.* A definition of coal. Econ. Geol., **51** (6), 521—527, 1956.
524. *Schopf J. W.* Pre-Cambrian microorganisms and evolutionary events prior to the origin of vascular plants. Biol. Rev., **45**, 319—352, 1970.
525. *Schopf J. W.* The age of microscopic life. Endeavour, **34**, (122), 51—58, 1975.
526. *Schopf J. W., Haugh B. N., Molnar R. E., Satterthwait D. F.* On the development of metaphytes and metazoans. J. Paleontol., **47** (1), 1—9, 1973.
527. *Schrayer G. J., Zarella W. M.* Organic geochemistry of shales. Part 1: Distribution of organic matter in siliceous Mowry Shale of Wyoming. Geochim. Cosmochim. Acta, **27**, 1033—1046, 1963.
528. *Schrayer G. J., Zarella W. M.* Organic geochemistry of shales. Part 2: Distribution of extractable organic matter in the siliceous Mowry Shale of Wyoming. Geochim. Cosmochim. Acta, **30**, 415—434, 1966.
529. *Secor D. T., Jr.* Role of fluid pressure in jointing. Amer. J. Sci., **263**, 633—646, 1965.
530. *Seifert W. K.* Source rock-oil correlations by C_{27}—C_{30} biological marker hydrocarbons. In: *Campos R., Goñi J.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1975. S. A. Madrid: Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras, pp. 21—44, 1977.
531. *Seifert W. K.* Steranes and terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, **42** (5), 473—484, 1978.
532. *Seifert W. K., Moldowan J. M.* Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta, **42** (1), 77—95, 1978.
533. *Seifert W. K., Moldowan J. M.* The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta, **43** (1), 111—126, 1979.
534. *Seifert W. K., Teeter R. M.* Identification of polycyclic aromatic and heterocyclic crude oil carboxylic acids. Anal. Chem., **42** (7), 750—758, 1970.
535. *Sengupta S.* Experimental alterations of the spores of lycopodium clavatum as related to diagenesis. Rev. Paleobot. and Palynol., **19**, 173—192, 1975.
536. *Сергиенко С. Р.* Высокомолекулярные соединения нефти.— М.: Химия, 2-е изд., 541 стр., 1969.
537. *Sever J. R.* The organic geochemistry of hydrocarbons in coastal environments. Doctoral dissertation, University of Texas at Austin. University Microfilm No. 72-2418; at University of Texas at Austin, 1970.
538. *Шабарова Н. Т.* Характеристика азотистых веществ осадочных отложений древнего Каспия и апшеронского яруса.— ДАН СССР, том 105, № 4, стр. 774—776, 1955.
539. *Шаулов М. А.* К проблеме существования газовых залежей, питающих грязевой вулканизм на Тамани.— Геология нефти и газа, № 2, стр. 64—68, 1973.
540. *Shibaoka M., Bennett A. J. R., Gould K. W.* Diagenesis of organic matter and occurrence of hydrocarbons in some Australian sedimentary basins. APEA Journal (Australia), **13**, 73—80, 1973.
541. *Shimoyama A., Johns W. D.* Catalytic conversion of fatty acids to petroleum-like paraffins and their maturation. Nature Phys. Sci., 232, 140—144, 1971.

542. *Штогрин О. Д.* Азот и его соединения в подземных водах Северо-Крымского прогиба и их нефтегазопоисковое значение.— Геология и геохимия горючих ископаемых, № 37, стр. 78—82, 1974.
543. *Сидоренко А. В., Борщевский Ю. А., Сидоренко С. А., Устинов В. А., Попова Н. К.* Изотопный состав элементарного углерода из метаморфических пород докембрия.— ДАН СССР, том 206, № 2, стр. 463—466, 1972.
544. *Sieck H. C.* Gas-charged sediment cones pose possible hazard to offshore drilling. Oil and Gas J., **71**, 148, 150, 155, 163, 1973.
545. *Sikka D. B.* Radiometric survey of Redwater Oilfield, Alberta, Canada. Paper presented at Symposium on Petroleum Geochemistry, June 4, Fordham University, New York City, 8 p., 1959.
546. *Siller C. W., Murray G. E., Hopkins R. M., McNaughton D. A.* Aussie strike attracts interest. Oil and Gas J., **61**, 189—191, 1963.
547. *Silverman S. R.* Investigations of petroleum origin and mechanisms by carbon isotope studies. In: *Miller S. L., Wasserburg G. J.* (eds.), Isotopic and cosmic chemistry. Amsterdam: North-Holland Publishing, pp. 92—102, 1964.
548. *Silverman S. R., Epstein S.* Carbon isotopic composition of petroleums and other sedimentary organic materials. AAPG Bull., **42** (5), 998—1012, 1958.
549. *Simoneit B. R.* Sources of organic matter in oceanic sediments. Doctoral thesis, University of Bristol, England, 1975.
550. *Simoneit B. R., Howells W. G., Burlingame A. L.* Preliminary organic geochemical analyses of the Cariaco Trench Site 147 Deep Sea Drilling Project, Leg 15. In: *Heezen B. C., MacGregor I. G.* (eds.), Initial reports of Deep Sea Drilling Project. Vol. 20. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 157—184, 1973.
551. *Симоненко В. Ф.* О возможности участия аномальной воды глин в процессах миграции углеводородов.— Геология нефти и газа, № 2, стр. 37—42, 1974.
552. *Скриган А. И.* О составе скипидара, полученного из болотного осмола тысячелетнего возраста.— ДАН СССР, том 80, № 4, стр. 607—609, 1951.
553. *Скриган А. И.* Обработка и использование фихтелита и ретена.— Труды Всес. научн.-технического совещ., Горький, стр. 108—115, 1964.
554. *Smith H. M.* Correlation index to aid in interpreting crude-oil analyses. U. S. Bureau of Mines Tech. Paper 610. Washington, D. C.: U. S. Department of Interior, Bureau of Mines, 34 p., 1940.
555. *Smith J. E.* Relationship between petroleum reservoir rocks and source rocks. Math. Geol., **3** (2), 183—192, 1971a.
556. *Smith J. E.* Shale compaction. Society of Petroleum Engineers of AIME. Paper No. SPE 3633. Dallas: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. 12 p., 1971b.
557. *Smith J. E., Erdman J. G., Morris D. A.* Migration, accumulation and retention of petroleum in the earth. In: 8th World Petroleum Congress, Proc. Moscow, 1971. London: Applied Science Publishers, pp. 13—26, 1971.
558. *Smith J. W., Schopf J. W., Kaplan I. R.* Extractable organic matter in Pre-Cambrian cherts. Geochim. Cosmochim. Acta, **34**, 659—675, 1970.
559. *Smith P. V., Jr.* Studies on origin of petroleum: Occurrence of hydrocarbons in Recent sediments. AAPG Bull., **38** (3), 377—404, 1954.
560. *Снарский А. Н.* О связи первичной миграции с уплотнением пород.— Геология нефти и газа, № 7, стр. 24—26, 1961.
561. *Снарский А. Н.* Природа первичной миграции нефти.— Изв. вузов, Нефть и газ, том 13, № 8, стр. 11—15, 1970.
562. *Snider L. C.* Current ideas regarding source beds for petroleum. In: *Rather W. E. W., Lahee F. H.* (eds.), Problems of petroleum geology. AAPG

Memoir 1. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 51—66, 1934.
563. *Snowdon L. R.* Organic geochemistry of the Upper Cretaceous/Tertiar delta complexes of the Beaufort-Mackenzie sedimentary basin, northern Canada. Doctoral thesis, Rice University, 1977.
564. *Snowdon L. R.* Errors in the extrapolation of experimental kinetic parameters to organic geochemical systems. AAPG Bull., в печати.
565. *Snowdon L. R., Roy K. J.* Regional organic metamorphism in the mesozoic strata of the Sverdrup Basin. Canadian Petrol. Geol. Bull., **23** (1), 131—148, 1975.
566. *Snyder L. R.* Nitrogen and oxygen compound types in petroleum: Total analysis of an 850—1000 °F distillate from a California crude oil. Anal. Chem., **41** (8), 1084—1094, 1969.
567. *Соколов В. А.* Новый метод поисков нефтяных и газовых месторождений (доклад на конференции, Москва, 1933).— Бюлл. НГРИ, № 1, 1933.
568. *Соколов В. А.* Химические процессы образования нефти и проблемы первичной миграции.— В кн.: Проблемы происхождения нефти и газа и условия формирования их залежей. Труды Всес. совещ., М., стр. 100—109, 1958.
569. *Соколова В. А., Миронов С. И.* О первичной миграции углеводородов и других компонентов нефти под действием сжатых газов.— В кн.: Геохимия нефти и нефтяных месторождений. Изд-во АН СССР, М., стр. 38—88, 1962.
570. *Соколов В. А., Юровский Ю. М.* Теория и практика газового каротажа.— М.: Гостоптехиздат, 335 стр., 1961.
571. *Sokolov V. A., Buniat-Zade Z. A., Geodekian A. A., Dadashev F. D.* The origin of gases of mud volcanoes and the regularities of their powerful eruptions. In: *Schenck P. A., Havenaar I.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1968. Oxford, England: Pergamon Press, pp. 473—484, 1969.
572. *Sokolov V. A., Tichomolova T. V., Chermisinov O. A.* The composition and distribution of gaseous hydrocarbons independently of depth as a consequence of their generation and migration. In: *Gaertner H. R. v., Wehner H.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1971. Oxford, England: Pergamon Press, pp. 479—486, 1972.
573. *Sokolov V. A., Zhuse T. P., Vassoevich N. B., Antonov P. L., Grigoryev G. G., Kozlov V. P.* Migration processes of gas and oil, their intensity and directionality, Paper presented at 6th World Petroleum Congress, June 19—26, Frankfurt, Maine, 1963.
574. *Speers G. C., Whitehead E. V.* Crude petroleum. In: *Eglinton G., Murphy M. T. J.* (eds.), Organic geochemistry: Methods and results. New York: Springer-Verlag, pp. 638—667, 1969.
575. *Спевак Ю. А.* Изучение газонасыщенности пластовых вод в связи с температурными условиями метаморфизации ОВ.— Геология нефти и газа, № 2, стр. 57—63, 1972.
576. *Spjeldnaes N.* A new fossil (Papillomembrana sp.) from the upper Pre-Cambrian of Norway, Nature, **200**, 63—65, 1963.
577. *Stach E., Mackowsky M.-Th., Teichmüller M., Taylor G. H., Chandra D., Teichmüller R.* Stach's textbook of coal petrology (2nd ed.). Berlin: Gebrüder Borntraeger, 428 p., 1975.
578. *Stahl W. J.* Carbon isotope ratios of German natural gases in comparison with isotope data of gaseous hydrocarbons from other parts of the world. In: *Tissot B., Bienner F.* (eds.), Advances in geochemistry, 1973. Paris: Éditions Technip, pp. 453—462, 1974.
579. *Stahl W. J.* Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. Chem. Geol., 20, 121—149, 1977.
580. *Staplin F. L.* Sedimentary organic matter, organic metamorphism, and oil and gas occurrence. Canadian Petrol. Geol. Bull., **17** (1), 47—66, 1969.

581. *Steineke M., Bramkamp R. A., Sander N. J.* Stratigraphic relations of Arabians Jurassic oil. In: *Weeks L. G.* (ed.), Habitat of oil: A Symposium. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 1294—1329, 1958.
582. *Stevens N. P.* Origin of petroleum — a review. AAPG Bull., **40** (1), 51—61, 1956.
583. *Stevens N. P.* Geochemical prospecting in the United States. In: *Bese V.* (ed.), 3rd International Scientific Conference on Geochemistry, Microbiology and Petroleum Chemistry, Proc. Vol. 2. Budapest, October 8—13, Budapest: KULTURA, pp. 83—97, 1962.
584. *Stoll R. D., Ewing J., Bryan G. M.* Anomalous wave velocities in sediments containing gas hydrates. J. Geophys. Res., **76** (8), 2090—2094, 1971.
585. *Strakhov N. M.* Volume of sedimentary cover in Russian platform and the global quantitative geochemistry. Internat. Geol. Rev., **16** (3), 281—289, 1974.
586. *Строганов В. П., Суббота М. И.* Сравнительная характеристика водорастворенных газов юрских, меловых и палеогеновых отложений платформенной части запада Средней Азии.— Геология нефти и газа, № 8, стр. 49—54, 1973.
587. *Sugisaki R.* Genetic relation of various types of natural gas deposits in Japan. AAPG Bull., **48** (1), 85—101, 1964.
588. *Сухарев Г. М., Тарануха Ю. К., Власова С. П.* Тепловой поток из недр нефтегазового месторождения Бибиэйбат.— ДАН СССР, том 190, № 1, стр. 176—179, 1970.
589. *Сулин В. А.* Воды нефтяных месторождений в системе природных вод.— М.-Л.: Гостоптехиздат, 96 стр., 1946.
590. *Swinnerton J. W., Linnenbom V. L.* Low molecular weight hydrocarbon analyses of Atlantis II waters. In: *Degens E. T., Ross D. A.* (eds.), Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea. New York: Springer-Verlag, pp. 251—260, 1969.
591. *Taguchi K.* Geochemical relationships between Japanese Tertiary oils and their source rocks. In: 9th World Petroleum Congress, Proc. Vol. 2. London: Applied Science Publishers, pp. 193—194, 1975.
592. *Tappan H.* Molecular oxygen and evolution. In: Hayaishi O. (ed.), Molecular oxygen in biology: Topics in molecular oxygen research. North-Holland, pp. 81—135, 1974.
593. *Teichmüller M.* Métamorphisme du charbon et prospection du pétrole. Rev. Ind. Minérale, Numero Special, pp. 1—15, 1958.
594. *Teichmüller M.* Die Kohlenflöze der Bohrung Münsterland. Part 1. Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., **11**, 129, 1963.
595. *Teichmüller M.* Generation of petroleum-like substances in coal seams as seen under the microscope. In: *Tissot B., Bienner F.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1973. Paris: Editions Technip, pp. 397—407, 1974.
596. *Teichmüller M., Teichmüller R.* Das Inkohlungsbild des Niedersächsischen Wealden-Beckens. Z. Deutsch. Geol. Ges., **100**, 498—517, 1950.
597. *Teichmüller M., Teichmüller R.* Geological aspects of coal metamorphism. In: *Murchison D., Westoll T. S.* (eds.), Coal and coal-bearing strata. New York: Elsevier, pp. 233—267, 1968.
598. *Teslenko P. F., Korotkov B. S.* Effect of arenaceous intercalations in clays on their compaction. Internat. Geol. Rev., **9** (5), 699—701, 1966.
599. *Thode H. G., Wanless R. K., Wallouch R.* The origin of native sulfur deposits from isotope fractionation studies. Geochim. Cosmochim. Acta, **5**, 286—298, 1954.
600. *Thom W. T., Jr.* Present status of the carbon-ratio theory. In: *Rather W. E. W., Lahee F. H.* (eds.), Problems of petroleum geology: Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 69—95, 1934.

601. *Thomas B. R.* Kauri resins — modern and fossil. In: *Eglinton G., Murphy M. T. J.* (eds.), Organic geochemistry: Methods and results. New York: Springer-Verlag, pp. 599—618, 1969.
602. *Thompson T. L.* Plate tectonics in oil and gas exploration of continental margins. AAPG Bull., **60** (9), 1463—1501, 1976.
603. *Timko D. J., Fèrtl W. H.* How downhole temperatures, pressures affect drilling. World Oil, **175**, 79—82, 1972.
604. *Ting T. C.* Reflectivity of disseminated vitrinites in the Gulf Coast region. Pétrographie de la matière organique des sédiments relations avec la paléotempérature et le potentiel pétrolier. Paper presented to the Centre National de la Recherche Scientifique, September 15—17, 1973, Paris, 1975.
605. *Tissot B.* Problèmes géochimiques de la genèse et de la migration du pétrole. Rev. de l'Inst. Français Pétrol. et Ann. Combust. Liq., **21** (11), 1621—1671, 1966.
606. *Tissot B.* Primières donnees sur le mecanismes et la cinétique de la formation du petrole dans les sediments: Simulation d'un schema reactionnel sur ordinateur. Rev. l'Inst. Français Pétrol., **24** (4), 470—501, 1969.
607. *Tissot B.* Toward a quantitative evaluation of the petroleum formed in sedimentary basins. Rev. Ass. Franc. Tech. Pétrol., **222**, 27—31, 1973.
608. *Tissot B., Pelet R.* Nouvelles données sur les méchanismes de genèse et de migration du pétrole simulation mathematique et application à la prospection. In: 8th World Petroleum Congress, Proc. Vol. 2. London: Applied Science Publishers, pp. 35—46, 1971.
609. *Tissot B., Deroo G., Espitalié J.* Etude comparee de l'epoque de formation et d'expulsion du pétrole dans diverses provinces geologiques. In: 9th World Petroleum Congress, Proc. Vol. 2. London: Applied Science Publishers, pp. 159—169, 1975.
610. *Tissot B., Oudin J. L., Pelet R.* Criteria of the origin and evolution of petroleum, application to the geochemical study of sedimentary basins. In: *Gaertner H. R. v., Wehner H.* (eds.), Advances in geochemistry, 1971. New York: Pergamon Press, pp. 113—134, 1972.
611. *Tissot B., Califet-Debyser Y., Deroo G., Oudin J. L.* Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris Basin, France. AAPG Bull., **55** (12), 2177—2193, 1971.
612. *Tissot B., Durand B., Espitalié J., Combaz A.* Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. AAPG. Bull., **58** (3), 499—506, 1974.
613. *Tissot B., Pelet R., Roucaché J., Combaz A.* Utilisation des alcanes comme fossiles geochimiques indicateur des environments geologiques. Institut Français du Petróle, Ref. 23 440. Paris: Institut Français du Petróle, 26 p., 1975.
614. *Tissot B., Espitalié J., Deroo G., Tempere C., Jonathan D.*, Origin and migration of hydrocarbons in the eastern Sahara (Algeria). In: *Tissot B., Bienner F.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1973. Paris: Éditions Technip, p. 315, 1974.
615. *Toland W. G.* Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate. J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1911—1916, 1960.
616. *Торгованова В. Б. и др.* Воды и газы палеозойских и мезозойских отложений Западной Сибири.— Труды ВНИГРИ, вып. 159, 1970.
617. *Trask P. D.* Proportion of organic matter converted into oil in Santa Fe Springs field, California. AAPG Bull., **20**, 245—257, 1936.
618. *Trask P. D., Patnode H. W.* Source beds of petroleum. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 566 p., 1942.
619. *Trask P. D., Hammar H. E., Wu C. C.* Origin and environment of source sediments of petroleum. Houston: Gulf Publishing, 323 p., 1932.

620. *Требин Ф. А., Хорошилов В. А., Демченко А. В.* О кинетике гидратообразования природных газов.— Газовая промышленность, том II, № 6, стр. 10—14, 1966.
621. *Трофимук А. А., Вышемирский В. С., Конторович А. Э.* Формы первичной миграции нефти.— VIII Международный конгресс по органической геохимии, Москва, 10—13 мая 1977 года, Тезисы докладов, том I, стр. 151—152, 1977.
622. *Успенский В. А.* Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре.— Л.: Гостоптехиздат, стр. 101, 1956.
623. *Успенский В. А., Горская А. И.* Элатериты как минералогическая группа.— Геохимический сборник, № 2—3, Труды ВНИГРИ, Новая серия, вып. 57, Л.-М., стр. 198—213, 1951.
624. *Успенский В. А., Чернышева А. С.* Вещественный состав органического материала из нижнесилурийских известняков в районе г. Чудово.— Геохимический сборник, № 2—3, Труды ВНИГРИ, Новая серия, вып. 57, Л.-М., стр. 97—108, 1951.
625. *Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А., Шишкова А. П., Мельцанская Т. Н., Инденбом Ф. Б.* Основные пути преобразования битумов в природе и вопросы их классификации, Труды ВНИГРИ, том 184, Л.: Гостоптехиздат, стр. 21—167, 1961.
626. *Валитов Н. Б.* Роль элементарной серы в образовании глубинного сероводорода в карбонатных коллекторах.— ДАН СССР, том 219, № 4, стр. 969—972, 1974.
627. *Vandenbroucke M.* Study of primary migration: Variation of composition of rock extracts in the source rock-reservoir transition. In: *Gaertner H. R. v., Wehner H.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1971, New York: Pergamon Press, pp. 547—565, 1972.
628. *Vandenbroucke M., Albrecht P., Durand B.* Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). Part 3: Comparison with the Early Toarcian shales, Paris Basin, France. Geochim. Cosmochim. Acta, **41**, 1241—1249, 1976.
629. *Vandenburg L. E., Wilder E. A.* The structural constituents of carnauba wax. J. Amer. Oil Chem. Soc., **47**, 514—518, 1970.
630. *Van Krevelen D. W.* Coal. New York: Elsevier, 514 p., 1961.
631. *Van Nes K., Van Westen H. A.* Aspects of the constitution of mineral oils. New York: Elsevier, pp. 335—347, 1951.
632. *Вассоевич Н. Б.* Опыт построения типовой кривой гравитационного уплотнения глинистых осадков.— Новости нефтяной техники, Геология, № 4, стр. 11—15, 1960.
633. *Вассоевич Н. Б.* Источник нефти — биогенное углеродистое вещество.— Природа, № 3, стр. 58—69, 1971.
634. *Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В., Чернышев В. В.*— Главная фаза образования нефти. Вестн. МГУ, № 6, стр. 3—27, 1969.
635. *Vassoevich N. B., Visotskii I. V., Guseva A. N., Olenin V. B.* Hydrocarbons in the sedimentary mantle of the earth. In: 7th World Petroleum Congress, Proc. Vol. 2. London: Elsevier, pp. 37—45, 1967.
636. *Vassoevich N. B., Visotskii I. V., Sokolov V. A., Tatarenko Ye. I.* Oil — gas potential of late Pre-Cambrian deposits. Internat. Geol. Rev., **13** (3), 407—418, 1971.
637. *Вернадский В. И.* Очерки геохимии.— ОНТИ. Горногеологическое нефтяное издательство, 152—153, 1934.
638. *Vernon J. W., Slater R. A.* Submarine tar mounds, Santa Barbara County, California. AAPG Bull., **47** (8), 1624—1627, 1963.
639. *Вышемирский В. С., Ямковая Л. С.* Зависимость миграции битумоидов от условий залегания пластов (на примере Западной Сибири).— ДАН СССР, том 195, № 5, стр. 1197—1199, 1970.

640. *Vyshemirskiy V. S., Trofimuk A. A., Kontorovich A. E., Neruchev S. G.* Bitumoids fractionation in the processes of migration. In: *Tissot B., Bienner F.* (eds.), Advances in organic geochemistry, Paris: Editions Technip, p. 359, 1973.
641. *Wakeham S. G.* Synchronous fluorescence spectroscopy and its application to indigenous and petroleum — derived hydrocarbons in lacustrine sediments. Envir. Sci. and Tech., **11**, 272, 1977.
642. *Waldron J. D., Gowers D. S., Chibnall A. C., Piper S. H.* Further observations on the paraffins and primary alcohols of plant waxes. Biochem. J., **78**, 435—442, 1961.
643. *Warner D. L.* An analysis of the influence of physical-chemical factors upon the consolidation of fine-grained elastic sediments. Doctoral dissertation, University of California at Berkeley, 1964.
644. *Weaver C. E., Beck K. C.* Changes in clay — water system with depth, temperature, and time. Georgia Institute of Technology Water Resources Center Project. No. A-008-GA. 95 p., 1969.
645. *Webb G. W.* Oklahoma City oil — second crop from preserved subunconformity source rocks. AAPG Bull., **60** (1), 115—122, 1976.
646. *Вебер В. В., Туркельтауб Н. М.* Образование газообразных углеводородов в современных морских осадках.— В кн.: Вопросы седиментологии, Доклады советских геологов к VI Международному конгрессу по седиментологии.— М.: Гостоптехиздат, стр. 9—16, 1960.
647. *Weeks L. G.* (ed.). Habitat of oil: A symposium. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists. 1384 p., 1958.
648. *Weeks L. G.* Origin, migration, and occurrence of petroleum. In: *Moody G. B.* (ed.), Petroleum exploration handbook. New York: McGraw-Hill, chap. 5, 1961.
649. *Weiss A.* Organic Derivatives of mica-type layer-silicates. Angew. Chem., Internat. Edit., **2** (3), 134—144, 1963.
650. *Welte D. H.* Petroleum exploration and organic geochemistry. J. Geochem. Explor., **1**, 117—136, 1972.
651. *Welte D. H., Hagemann H. W., Hollerbach A., Leythaeuser D., Stahl W.* Correlation between petroleum and source rock. In: 9th World Petroleum Congress, Proc. Vol. 2, London: Applied Science Publishers, pp. 179—191, 1975.
652. *Wenger W. J., Morris J. C.* Utah crude oils: Characteristics of 67 samples. Report 7532. Washington, D. C.: U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 51 p., 1971.
653. *Wenger W. J., Shisman M. L., Lanum W. L., Ball J. S.* Characteristics and analyses of ninety-two Colorado crude oils. Report 5309. Washington, D. C.: U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines. 60 p., 1957.
654. *Wetmore D. E., Hancock C. K., Traxler R. N.* Fractionation and characterization of low molecular weight asphaltic hydrocarbons. Anal. Chem., **38** (2), 225—230, 1966.
655. *Whelan J. K.* C_1 to C_7 Hydrocarbons from IPOD Hole 397/397A. In: *Ryan W. B. F., von Rad Ulrich* (eds.), Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 47. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, 1979.
656. *Whelan T.* The geochemistry of methane in coastal and nearshore sediments. Paper presented at the Annual Meeting of the Geological Society of America, 1970, Salt Lake City, 1975.
657. *White D.* Geology: Some ralations in origin between coal and petroleum. J. Wash. Acad. Sci., **5** (6), 189—212, 1915.
658. *White D. E.* Saline waters of sedimentary rocks. In: *Young A., Galley J. E.* (eds.), Fluids in subsurface environments. AAPG Memoir 4. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, pp. 342—366, 1965.

659. *White S. M.* Interstitial water studies, Leg 31. In: *Karig D. E., Ingle J. C., Jr.* (eds.), Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 31. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, pp. 639—653, 1975.
660. *Whitehead E. V.* Chemical clues to petroleum origin. Chem. and Ind., No. 27, pp. 1116—1118, 1971.
661. *Whitemore F. C.* Fundamental research on occurrence and recovery of petroleum. In: American Petroleum Institute Progress Report. American Petroleum Institute, pp. 124—125, 1943.
662. *Williams J. A.* Characterization of oil types in Williston Basin. AAPG Bull., **58** (7), 1243—1252, 1954.
663. *Wilson H. H.* Time of hydrocarbon expulsion, paradox for geologists and geochemists. AAPG Bull., **59**, 69—84, 1975.
664. *Wilson J. E.* Deep is the word for tomorrow's oil. Paper presented at the Third Annual Meeting, Division of Production, American Petroleum Institue, April 9—11, 1973, Denver, Colorado, 1973.
665. *Winniford R. S., Bersohn M.* The structure of petroleum asphaltenes as indicated by proton magnetic resonance. Paper presented at Symposium on Tars, Pitches, and Asphalts. In: Preprints, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society, pp. 21—32, 1962.
666. *Winters J. C., Williams J. A.* Microbiological alteration of crude oil in the reservoir. Paper presented at Symposium on Petroleum Transformation in Geologic Environments, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, September 7—12, New York City. Paper PETR 86: E22—E31, 1969.
667. *Worzel J. L., Leyden R., Ewing M.* Newly discovered diapirs in Gulf of Mexico. AAPG Bull., **52** (7), 1194—1202, 1968.
668. *Yagishita H.* Geochemical prospecting method for petroleum by hydrocarbon analysis of source rocks. Paper presented at the ECAFE Seminar on Geochemical Prospecting Methods, Bangkok, Thailand, 1963.
669. *Яруллин К. С.* Особенности размещения залежей нефти и газа в Предуральском прогибе.— ДАН СССР, том 141, № 1, стр. 189—192, 1961.
670. *Ясенев Б. П.* Газометрия скважин и ее поисковое значение.— Геология нефти и газа, № 2, стр. 36—39, 1959.
671. *Ясенев Б. П.* Новые данные о прямых геохимических методах разведки нефтяных и газовых месторождений.— Геология нефти и газа, № 12, стр. 54—58, 1962.
672. *Yen T. F.* Structure of petroleum asphaltene and its significance. Energy Sources, **1** (4), 447—463, 1974.
673. *Ермаков В. И., Лебедев В. С., Немченко Н. Н., Ровенская А. С., Грачев А. В.* Изотопный состав углерода природных газов севера Западно-Сибирской низменности в связи с вопросом их генезиса.— ДАН СССР, том 190, № 3, стр. 683—686, 1970.
674. *Young A., McIver R. D.* Application of physical chemistry to petroleum geochemistry. Part 2: Distribution of hydrocarbons between oils and associated fine-grained sediments. AAPG Bull., **61** (9), 1407—1436, 1977.
675. *Young A., Monaghan P. H., Schweisberger R. T.* Calculation of ages of hydrocarbons in oils: Physical chemistry applied to petroleum geochemistry. Part 1. AAPG Bull., **61** (4), 573—600, 1977.
676. *Youngblood W. W., Blumer M., Guillard R. L., Fiore J.* Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. Mar. Biol., **8**, 190—201. 1971.
677. *Zankl H.* Structural and textural evidence of early lithification in fine-grained carbonate rocks. Sedimentology, **12**, 241—256, 1969.
678. *Zarella W. M., Mousseau R. J., Coggeshall N. D., Norris M. S., Schrayer G. J.* Analysis and significance of hydrocarbons in subsurface brines. Geochim. Cosmochim. Acta, **31**, 1155—1166, 1967.

679. *Зарицкая О. В., Зарицкий В. П.* Твердые битумы в породах-коллекторах Шебелинского газово-конденсатного месторождения и их природа.— ДАН СССР, том 143, № 2, стр. 402—404, 1962.
680. *Zartman R. E., Wasserburg G. J., Reynolds J. H.* Helium, argon, and carbon in some natural waters. J. Geophys. Res., **66** (1), 277—305, 1961.
681. *Жузе Т. П., Сергеевич В. И., Бурмистрова В. Ф., Есаков Е. А.* О растворимости углеводородов в воде в пластовых условиях.— ДАН СССР, том 198, № 1, стр. 206—209, 1971.
682. *Zieglar D. L., Spotts J. H.* Reservoir and source-bed history of Great Valley, California: AAPG Bull., **62** (5), 813—826, 1978.
683. *Zierfuss H.* Heat conductivity of some carbonate rocks and clayey sandstones. AAPG Bull., **53** (2), 251—260, 1969.
684. *Zimin Y. G., Spevak Y. A., Nivkov G. P.* Regularities in the variation of the component composition of water-soluble gases of the West Siberian oil — gas basin. Petrol. Geol., **7**, 290—293, 1973.
685. *Зингер А. С.* Молекулярный водород в составе газа, растворенного в водах газонефтяных месторождений нижнего Поволжья.— Геохимия, № 10, стр. 890—898, 1962.
686. *Зингер А. С., Кравчик Т. Э.* Растворимые спирты в природных водах юго-востока Русской платформы (генезис и использование в нефтепоисковых целях).— ДАН СССР, том 210, № 1, стр. 208—211, 1973.
687. *ZoBell C. E.* Action of microorganisms on hydrocarbons. Bacteriol. Rev., **10** (1—2), 1—49, 1946a.
688. *ZoBell C. E.* Studies on redox potential of marine sediments. AAPG Bull., **30** (4), 477—511, 1946b.
689. *ZoBell C. E.* Microbial transformation of molecular hydrogen in marine sediments with particular reference to petroleum. AAPG Bull., **31**, 1709—1751, 1947.
690. *ZoBell C. E.* Geochemical aspects of the microbial modification of carbon compounds. In: *Columbo U., Hobson G. D.* (eds.), Advances in organic geochemistry, 1962, New York: Macmillan, pp. 339—356, 1964.
691. *Зорькин Л. М., Стадник Е. В.* Газовый и солевой состав и возраст подземных вод Прикаспийской впадины.— ДАН СССР, том 195, № 5, стр. 1187—1189, 1970.
692. *Зорькин Л. М., Стадник Е. В., Сошников В. К., Юрин Г. А.* Геохимия газов подземных вод терригенного девона Русской платформы.— ДАН СССР, том 203, № 4, стр. 924—927, 1972.
693. *Зорькин Л. М., Стадник Е. В., Сошников В. К., Юрин Г. А.* Газоносность подземных вод протерозой-палеозойских отложений Русской платформы.— Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, Отд. геол., Новая серия, том 49, вып. 3, стр. 97—108, 1974.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абкайк-Гавар, месторождение 490
Абу-Даби, месторождение 462
Агаджари, месторождение 462—464
Адсорбционная хроматография 360, 561
Азот 69, 186—188, 191, 200—203, 220—225
Айн-Зала, месторождение 202
Айртон, известковые глины 270, 315, 316
Аквитанский бассейн 169, 174, 176, 210, 258, 385, 386, 429, 521
Акита, бассейн 596, 597
Аккулово-Базайское месторождение 216
Аккумуляция нефти 303—306, 633
Алеутский желоб 191, 351
Алжеро—Провансаль, бассейн 352
Алкилирование 72
Аллегейнский фронт 223
Алтамонт, месторождение 51, 292
Алтамонт—Блубелл, месторождение 259, 286
Альбертит 468, 470, 472, 473, 587, 640
Альгинит 326, 328, 401, 410, 639
Амазонский бассейн 169
Аминокислотно-глинистые комплексы 159
Анабарская антеклиза 357
Анабарский щит 317
Анадарко, бассейн 178
Анахуан, толща 382
Ангольская котловина 623
Анимики, аргиллиты 317
Анисервиль, глины 370
Антиклинальная теория 17, 18
Антилоп, месторождение 285, 286
Антраксолит 468—470, 472, 473, 482
Антрацит 178, 202, 204, 216, 327, 339, 402, 407, 468, 469
Апвеллинг 134, 135
Апокатагенез 180
Аппалачский бассейн 223
Аравийская плита 488, 631
Арбакл, поднятие 471, 487
— формация 178, 594
Аргон 204, 210
Арейонга, формация 316
Ароматизация 147, 368, 369, 375, 427, 460
Аррениуса уравнение 161, 165—168
Арчединское месторождение 432
Асмари, отложения 302, 303, 486
Асфальт 37—39, 47, 49, 59, 88, 90—92, 182, 466, 468, 471, 472, 479, 480, 483, 487, 488, 505, 636
Асфальтит 88, 427, 428, 468, 471, 472, 474, 480, 482, 483, 487, 488, 505
Асфальтовая кора 454—456, 475
Асфальтовый остаток 83
Атабаска, месторождение 84, 268, 283, 457, 470
— нефтяные пески 486
Атока, глины 214, 327, 332, 405
Афгано-Таджикский нефтегазоносный бассейн 287
Африкано-Аравийская плита 489
Ахваз, месторождение 463, 464
Ачикулак, месторождение 584

Баб, месторождение 463, 464
Байрон, месторождение 434

Байя, месторождение 79
Бакстервилл, месторождение 48, 470, 599, 600
Бактерии 447, 496
— анаэробные 128, 143, 144, 475
— аэробные 143, 452
— метаногенные 189, 201, 215
— сульфатредуцирующие 29, 133, 188, 189, 452, 475
Баликпапан, группа месторождений 455
Балтийская впадина 222
Балтийский щит 221
Банфф, известняки 316
Барракута, месторождение 421
Бартлесвилл, глины 232
Барьер гидравлический 239
— давления 266, 267, 271, 272
— капиллярный 227, 256, 268, 303, 304
Бахметьевское месторождение 432
Бейли-Дом, месторождение 434
Беланм, месторождение 84
Белемнит из формации Пиди *см.* Стандарт PDB
Белл-Крик, месторождение 450, 451
Бенд, свод 206
Бензин 50, 63—66, 70—75, 91, 180, 219, 375, 414, 434, 435, 642
Бентли, месторождение 561
Бентос 136
Бербанк, месторождение 585, 589
Берна, пески 310
Бештеняк, месторождение 287
Бивер-Крик, месторождение 434
Бивер-Хилл-Лейк, формация 515, 519, 579, 580
Биг-Сноуи, красноцветные отложения 316
Биг-Сэнд-Дро, месторождение 434
Биг-Хорн, бассейн 460
Биогермы 30
Биологическая активность 135
— продуктивность 31, 132, 136
Биополимеры 131
Биохимическое разложение органического вещества *см.* Микробное разложение органического вещества
Битково, месторождение 87
Битл-Крик, формация 316
Битуминит 595, 639
Битумоид 139, 166, 172, 173, 260, 265, 339, 366—377
— хлороформенный 172, 340
— экстрагированный 526—528
Битумоидный коэффициент 340
Битумы 98, 431, 468, 469, 470—472, 636
— твердые 429—432, 466, 468, 470, 473, 480, 606
Блейк-Багамская котловина 618, 622—624
Блестящая смола (мэнджек) 468—470, 472, 636
Блубелл, месторождение 51, 259, 596
Блэрмор, формация 561
Богхеды 118, 121, 134, 325—328, 331, 401, 402, 468, 470, 535, 639
Боливар, группа месторождений 305, 455, 462, 488
Боскан, месторождение 84
Бофорт, бассейн 219, 518
Браун-Бассет, месторождение 207, 431
Брахиоподы 31
Бу-Газа, месторождение 463, 464
Бурган, месторождение 457
Буши, глины 364
Бэккен, формация 260, 265, 285, 286, 301, 302, 327, 328, 392, 591—593
Бэккен—Мадисон, нефтегенерирующий комплекс 591

Вайкинг, глины 214, 323, 327, 402, 405, 525, 561, 578—580
Вайола, известняки 454
Вальден, бассейн 387
Ван Кревелена диаграмма 329, 401
Ванадий в нефтях 565, 567—569, 601, 604
Варошвиль, глины 370
Вафра, месторождение 48, 49
Велма, месторождение 565

Венанго, песчаник 555
Вентура, бассейн 169, 173, 283, 358, 491
Вермильон, месторождение 464
Виксбург, толща 381, 382
Винтон, месторождение 48
Витринит 326, 328, 330, 331, 333, 375, 380, 401, 402, 410, 535, 536, 619, 621, 622, 636, 639
Вода артезианская 236
— вязкость 229, 281
— метеорная 235, 236, 255, 268, 450—454, 456, 639
— пластовая 230—236, 270, 413, 416, 455, 457, 520—525, 549, 551
— — химический состав 231—236
— поровая (интерстиционная) 230, 296
— реликтовая 233, 236, 255, 306, 450, 549, 641
— свободная 229, 230, 262
— связанная 228—230, 233, 259, 262, 263, 306
— структурная *см.* Вода связанная
Водород 182, 186—188, 211
Водородный индекс 537, 541
Водоросли 328, 381
— бурые 31
— диатомовые 136
— зеленые 31
— красные 31
— сине-зеленые 30
Волго-Уральский бассейн 221, 319, 549, 630
Восстановление 131, 145—147, 155
Восточно-Венесуэльский бассейн 280
Восточно-Черноморское месторождение 510
Вудбайн, формация 414
Вудбенд, формация 579
Вудбенд—Уинтерберн, формация 223, 515
Вудфорд, глины 316, 327, 583, 584
Вулфкемп, формация 356, 525
Вурцилит (ливерит) 466, 468, 470, 472, 473, 587, 640
Вязкость нефти 261, 554

Гавар, месторождение 305, 463, 464, 630
Газ биогенный 494, 495
— жирный 69, 217—225, 375, 383, 385, 406, 429, 514, 516—520, 550, 551, 637
— нефтяной 494, 495
— природный 47, 50, 69—71, 91, 179, 180, 186—225, 338, 640
— — вертикальное распространение 217—224
— сухой 69, 180, 218—225, 375, 383, 385, 389, 406, 514—520, 550, 551, 641
Газовая хроматография 348, 349, 366, 457, 461, 492, 493, 508, 527, 535, 551, 557—560, 566, 600, 604, 606, 613, 616, 617
Газовый детектор 491—494, 505
— каротаж 508—516, 520, 604, 606, 610, 613, 634
— фактор 181, 347, 392
Газогенерационный потенциал *см.* Материнский потенциал
Газогидраты 194—199, 224, 636
Газожидкостная хроматография 559
Газойль 50, 57, 58, 63, 64, 66, 70, 72, 76—78, 81, 82, 91, 180, 434, 435, 642
Газоконденсат 180, 220, 221
Газоносные конусы 294
Гамильтон, формация 17, 310
Ганфлинт, кремни 35, 214, 532
Гастроподы 31
Гатчетит 471
Гелий 69, 186, 187, 203, 210, 211, 221
Гельпроникающая хроматография 561
Геомономеры 131
Геополимеры 131
Геотермический градиент 169, 170, 184, 190, 195, 196, 198, 200, 221, 246, 252, 257, 289—292, 307, 317, 343, 345—352, 354, 356, 358, 378, 380, 389, 394,

395, 399—401, 408, 547, 552, 607, 610, 615, 626, 633
Геохимические аномалии 497, 499, 501, 502, 506
— поиски 496—506, 627—635
Гетеролитический разрыв 155
Гигантские месторождения нефти и газа 417—420, 474, 629—631
Гидравлическая теория миграции и аккумуляции нефти 226
Гидратация 144
Гидраты метана (клатраты) 192—199, 230
Гидрогенизация 145
Гидродесульфурация 81
Гидролиз 131, 137, 144
Гидростатический градиент 238, 239, 271, 285
Гильсонит 337, 466—472, 473, 480, 481, 587, 610, 636
Гистрихосферида 380
Гиттья 134
Главная зона образования углеводородов 169, 175, 220
— фаза нефтеобразования 167, 173, 248, 341, 344
Глины каолинитовые 230
— смектитовые 230, 283
Глиняные диапиры 196, 504
Глобулы 300, 304
Голден-Игл, месторождение 434
Голдуотер, месторождение 79
Голыгинская депрессия 280
Гомолитический разрыв 155
Гомологичный ряд 51
Горный воск 79—84, 468, 471, 637, 641
Горючие сланцы 325, 326, 331, 336, 392, 401, 409, 410, 532, 538, 637
Горячие линии 222, 223
Графит 132, 178, 179, 200, 317, 375
Грейт-Валли, комплекс 284, 345
Грибы 447
Грин-Ривер, горючие сланцы 214, 328, 331, 333, 369, 373, 392, 402, 466
— формация 151, 153, 265, 314, 327, 336, 337, 360, 361, 484, 485, 588, 596
Грозный, месторождение 84
Грэемит 468—472, 482, 487, 488, 636
Грязевые вулканы 196, 292—294, 484, 486, 505
Губки известковые 31
Гузберри, месторождение 434
Гуминовые вещества 137—139, 144
Гумификация 325
Гумусовые вещества 138, 139
Гуттаперча 117

Давление акватермальное 261, 281, 284
— аномальное 239—241, 245, 252, 266, 276, 284—294, 307, 400, 401, 636
— гидростатическое 239, 240, 243, 244, 266, 267, 287, 306, 637
— литостатическое (геостатическое) 239, 245, 287, 636
Датых, месторождение 584
Деалкилирование 148
Дегидратация 128, 146, 147
Дегидрогенизация углеводородов 459
Дегидроизомеризация 72
Дегидроциклизация 72
Деготь 637
Дезаминирование белков 131, 147, 148, 159, 160, 189, 295
Дейвис, глины 214
Декарбоксилирование 131, 144—148, 158—160, 204
Делавэр, бассейн 399
Делавэр—Вал-Верде, бассейн 187, 206, 207, 431, 433
Деметилирование 144
Деметоксилирование 144
Деневер, бассейн 502
Дестин, антиклиналь 630
Детрит 136
Деформилирование 147, 148
Джебель-Зейт, нефтеносный район 279
Джебель-Тан-Элак, структура 345
Джексон, толща 382
Джела, месторождение 87

Джилби, месторождение 579
Джоаркам, месторождение 579
Джон-Крик, формация 361
Джофр, месторождение 561, 579
Джубайла, известняк 631
Джурайбиат, месторождение 463, 464
Диабло, свод 206
Диагенез органического вещества 128—145, 147, 180—184, 188—200, 406, 637
«Дикая кошка» (wildcat), скважина 17—19, 90, 602, 603
Дильса—Альдера реакция 147
Димеризация 147
Дискриминантный анализ 430, 549
Диспрейт, кремни 35
Диспропорционирование водорода 131, 145, 146, 155, 162, 375, 407, 427, 428, 458, 461, 474
Дистиллят 637
Дифрактометрический анализ 88
Днепровско-Донецкая впадина 221, 522
Дов-Крик, месторождение 556
Донецкий бассейн 388, 389
Дрейка скважина 17, 62, 70, 478, 490
Дрожжи 447
Дуала, бассейн 167—169, 330, 336, 358, 362—364, 402, 527, 528, 536, 608, 609, 613
Духан, месторождение 463, 464
Дюверне, формация 270, 314—316, 327, 332, 356
Дюшесн, месторождение 47, 337, 467, 468, 556

Евразиатская плита 488, 489, 491, 631

Жидкостная (колоночная) хроматография 139, 526, 527, 560—562, 587, 600
Жирновское месторождение 432
Жуи, глины 364, 370

Загрос, складчато-надвиговый пояс 631
Залежи нефти и газа, условия образования 478
Западно-Канадский бассейн 34, 107, 201, 219, 220, 222, 258, 260, 268, 275, 289, 298, 328, 330, 332, 348, 384, 402, 430, 431, 433, 469, 470, 513, 515, 517—520, 536, 544, 550, 551, 568, 569, 571, 577—580, 582
Западно-Кубанский краевой прогиб 240, 281, 293
Западно-Сибирская нефтегазоносная провинция 300, 630
Западно-Соплянская структура 282
Зона газообразования 398, 409, 617
— нефтеобразования 395—397, 409, 414, 438, 615, 617, 619, 620, 626
Зоопланктон 38, 136, 138

Ивановское месторождение 509—511
Игл, песчаники 607
Игл-Форд, формация 525
Изокарбы 381, 382
Изомеры 637
Изопреноидный принцип 113
Изотопы азота 561
— кислорода 561
— серы 460
— углерода 192, 204, 215—217, 353, 430, 440, 441, 494, 495, 566, 570—573, 590, 595, 604, 606
Иллизи, бассейн 345, 346, 570
Иллинойс, бассейн 192
Иллит 228, 237, 242, 245, 246, 259, 306
Импсонит 468—470, 472, 473, 482, 487, 488, 640
Ингрампит 468, 470, 472, 473
Индекс вязкости (IV) 80, 81, 638
— корреляции (CI) 278, 279, 453, 454, 554—557, 565, 566, 572, 574, 601, 638
— продуктивности 537, 539
Индо-Австралийская плита 491
Индонезийская островная дуга 349, 350

Инертинит 326, 328, 330, 331, 333, 334, 401—403, 410, 535, 536, 621, 622, 638, 639
Иннан-Кара, формация 322
Инсектициды 483
Интириор-Солт-Дом, бассейн 566
Инфракрасная (ИК) спектроскопия 587
Ионизационный пламенный детектор (ДИП) 532, 540, 604—606, 610, 616, 617, 634
Ирати, горючие сланцы 317, 318, 343, 370—373, 527, 528, 613
Ист-Техас, месторождение 414
Ист-Эшаби, месторождение 154

Камарг, бассейн 169
Камберленд, песчаник 310
Канто, бассейн 191, 192, 498
— формация 317
Каолинит 158, 178, 237, 245
Капская котловина 623
Карами, месторождение 84
Карбидная гипотеза происхождения нефти 95
Карбонизация (метаморфизм) угля 378
Карбония ион (карбонион) 155, 157, 158, 215
Кардиум, песчаники 317
Кариако, желоб 135, 140, 141, 144, 145, 147, 188, 201, 314, 359, 360
Карлайл, формация 322, 323, 541
Карнарвон, бассейн 341, 342
Катагенез органического вещества 130—132, 141, 147, 150—184, 200—215, 406, 638
Катализатор 156, 157, 161—164
Каталитическая активность 161—164, 166, 170, 172, 184
Катар, месторождение 560
Катиф, месторождение 463, 464
Кау-Крик, антиклиналь 18
— месторождение 18
Каучук 472, 473
Кейп-Симпсон, месторождение 195
Кеннели 134, 326, 327, 468, 471
Керн-Ривер, месторождение 454
Кероген 37, 141, 150, 155, 166, 168, 182, 183, 325, 531—548, 638
— аморфный 326, 328—334, 336—338, 340, 378, 392, 410, 616
— водорослевый 326, 328—331, 378, 410, 536
— газогенерирующий 376—378, 401—405, 411
— групповой состав 333—337
— гумусовый 327, 328, 330—332, 408, 410, 532—535
— древесный 328—334, 336—338, 403, 410, 535, 616
— зрелый 337, 367, 382, 383, 538
— классификация 324—328
— метаморфизованный 382, 383, 538
— незрелый 337, 367, 375, 382, 383, 538
— нефтегенерирующий 376, 377, 401—405, 411
— определение 324
— сапропелевый 327, 328, 330—332, 373, 410, 532—535
— степень зрелости 347, 356, 534, 535, 538, 539, 551
— термическое разложение 358, 373—378
— — созревание 401, 402, 406
— тип I 326, 329—331, 535, 536
— тип II 326, 329, 330, 535, 536
— тип III 326, 329—331, 535, 536
— травянистый 326, 328—330, 333, 334, 336, 337, 340, 378, 410, 416
— углистый 326, 328, 329, 336, 403, 535, 616
— цвет 219, 380, 382—384, 407, 412, 543—545, 551, 604, 618
— элементный состав 47, 49, 334, 401—410, 412, 531, 532, 551, 604, 606
Керосин 50, 63, 64, 66, 81, 82, 91, 180, 434, 435, 642
Кивино, серия 36

Кислородный индекс 536, 537
Кислота Льюиса 156, 157, 161
Кленовское месторождение 432
Кловерли, формация 541
Коалинга, месторождение 49, 454
Коголло, известняки 317
Кокколитофориды 136
Коколин, формация 361, 362
Колвилл, бассейн 632
Коллекторы 168, 181, 226, 236, 247, 254, 256, 262, 265, 282, 300, 301, 307, 310—312, 315, 316, 396, 413, 478, 633
Коллиер, известняк 327
Коллинит 326, 389, 636
Кольцевой анализ Ватермана 557, 583, 584
Конденсат 47, 338, 383, 389, 392, 416, 417, 429, 432, 638
Конденсация 131, 155, 162, 375, 427, 430
— ретроградная 262
Конерли, месторождение 598, 599
Коннана диаграмма 169—171, 341, 409, 410, 615
Конодонты 387
Копеподы 136
Корниферовый известняк 17
Корреляция нефтей 553—558, 600, 607
— нефтей и материнских пород 558—601, 607, 635
Коэффициент насыщения 523
— нечетности CPI 359—362, 364—367, 405—407, 527, 528, 597, 604, 609, 613, 617, 618, 638
— преобладания OEP 365—367, 527—530, 566, 604, 613
Крекинг 72, 76, 91, 151, 155—165, 186, 187, 474
— каталитический 157, 158, 161—164, 184, 215
— термический 131, 156, 161—164, 184, 209, 215
— термокаталитический 201
Криворожский комплекс 29
Кристаллогидраты *см.* Газогидраты
Круговорот углерода 38
Кукерсит 402, 409, 410
Кукинг-Крик, рифогенный известняк 270
Кулсары, месторождение 352
Куонамское обнажение 356, 357
Купарук-Ривер, формация 625
Куронгит 325, 402, 468
Кутикула 381, 383
Кутинит 326, 401, 402, 410, 639
Кэпрок *см.* Флюидоупоры

Ла-Бреа—Паринас, нефтеносная площадь 280, 455
Лагунильяс, месторождение 455, 456, 470
Лак-Мейон, бассейн 521
Ла-Луна, формация 260, 327
Ла-Пас, месторождение 48, 488
Ла-Роса, формация 584
Лас-Пьедрас, формация 267
Латекс 117
Лауден, месторождение 628
Ледюк, формация 270, 430, 525
Лейптинит (экзинит) 325, 326, 328, 331, 375, 377, 380, 401—403, 410, 621, 622, 639
Лео, горючие сланцы 370
Ливерит 473
Лигнин 402
Литостатический (геостатический) градиент 238, 239
Ловушка 280, 348, 413, 478, 520, 629, 630, 633
— антиклинальная 268
— литологическая 268
— стратиграфическая 268, 269, 352, 411
— структурная 347, 411
Логбаба, формация 402—404, 609
Лоджпол, отложения 301, 591
Лос-Анджелес, бассейн 169, 173, 175, 335, 349, 358, 364, 369, 370, 451
Львовская впадина 222
Лэндса диаграмма 389

Магдалена, бассейн 487
Мадди, формация 322, 366
Мадисон, формация 314, 316, 327, 356, 514, 592
Майзнер, месторождение 583, 584
Майкопские глины 174, 240, 241, 281, 293, 327
Майяра реакция 131
Макат, месторождение 352
Мак-Элрой, месторождение 48
Маллоса, месторождение 257
Мальхамар, месторождение 83
Мандерсон, месторождение 460
Манкос, глины 277, 278, 581
Мано, формация 209
Манчестер, месторождение 271
Маракайбо, бассейн 462, 487—489, 568, 569
Марково, месторождение 32, 33
Марковский горизонт 34
Марун, месторождение 462—464
Масс-спектрометрия 355, 356, 444, 445, 457, 461, 466, 527, 535, 557, 559, 562—564, 587, 600, 604
Материнские породы 133, 168, 171, 178, 179, 184, 226, 236, 247, 249, 251, 257, 261, 265, 266, 273, 278, 286, 307, 310—338, 340, 341, 345, 358—362, 366—368, 395, 401, 410, 478, 609, 612, 615, 625
— — зрелые 169, 210, 211, 285, 356, 357, 362, 363
— — классификация 312, 313
— — незрелые 169, 285, 356, 613
— — определение 310, 639
— — степень зрелости 313, 378—410
Материнский потенциал 333, 341, 348, 365, 366, 373, 375, 415, 531, 533, 548, 552, 605, 619, 623—625, 633
Мацералы угля 326, 328, 389, 391, 639
Медисин-Ривер, месторождение 579
Межфазное натяжение 260
Мезокатагенез 180
Мейн-Пасс, месторождение 464
Мексиканского залива бассейн 397, 630
Мембраны 232, 233, 250, 306
Менвилл, формация 201, 223, 330, 402—404, 514, 518, 536, 578, 579
Мене-Гранде, месторождение 488
Мерей, месторождение 48
Мерцающие группы 230
Месджеде-Солейман, месторождение 485, 486
Месопотамский бассейн 487
Мессельские горючие сланцы 327, 369
Мессояха, месторождение 195, 196
Метаантрацит 408
Метаморфизм органического вещества 131, 132, 178—184, 406, 639
Метан биогенный 522, 617
— вертикальная миграция 512
— диффузия 282, 283
Миграционная способность 263—265
Миграция в газовой фазе 256—259, 307
— — коллоидном растворе 250
— — нефтяной фазе 259—262
— — растворе 251—256
— вертикальная 278, 282, 396, 397, 465, 485, 490, 496—500, 503, 506
— вторичная 226, 274, 307, 553, 587, 639
— горизонтальная 277, 278
— дальность 273, 276, 283, 284
— первичная 226, 236—284, 294—299, 307, 478, 586, 639
— — механизмы 247—266, 294, 296
— по сети органического вещества 250, 251
— путем диффузии 262—266, 307
— третичная 478, 553, 587, 639
Мидленд, прогиб 206
Мид-Парк, пачка 177
Мидуэй-Сансет, месторождение 62
Микринит 326, 406—408
Микробное разложение органического вещества 128, 131, 134, 137, 142—145, 179, 187—189, 224, 327
Мирзаанит 472
Миссисипский соляной бассейн 432
Мицеллы 250

Мишен-Каньон, отложения 301, 302, 452, 453, 591, 592
Миядзаки, формация 317, 318
Монгас, бассейн 487
Монтерей, глины 214, 316, 327, 532
Морроу, формация 231, 234
Московская впадина 222
Моури, формация 316, 320—322, 366—368, 540, 541
Муни, месторождение 453
Мусковит 178
Мухановское месторождение 510
Мэдисон, отложения 301, 302
Мэхогени, пласт 327
Мюнстерланд I, скважина 214, 343, 387

Найлон 71, 75
Найобрара, формация 316, 322, 323, 367, 540, 541
Накатош, песчаники 498
Наска, плита 490
Нафтиды, определение 47, 640
Нессон, антиклиналь 301, 302, 591, 592
Нефтегазопроявления 478—496, 634
— активные (живые) 481—483, 491, 505
— — классификация 481, 482, 484—491, 505
— ложные 482, 483, 505
— неактивные (мертвые) 481, 482, 505
— подводные 491—496, 505
Нефтегенерационный потенциал *см.* Материнский потенциал
Нефтематеринские породы *см.* Материнские породы
Нефтесборная площадь 416
Нефть 640
— ароматико-асфальтовая 556
— ароматическая 65
— асфальтовая 65, 182, 336, 438, 554
— биодеградация 235, 421, 447—454, 466, 475, 480, 550, 553, 565, 571, 600
— возраст 461—466
— вымывание водой 421, 454, 457, 475, 480, 553, 565, 571, 600
— высокопарафинистая 65, 79, 92, 336
— групповой состав 64
— деасфальтизация 422, 430—432
— деградация 447—460
— десульфурация 458—460
— желатинизация 480, 505
— загустевание 454, 475
— зрелая 442, 444, 445, 460
— легкая 87, 179, 416, 420
— нафтеновая 65, 338, 444, 555
— незрелая 354—356, 441, 442, 460
— окисление 454, 457, 459, 474, 587
— парафиновая 80, 336—338, 554—556
— происхождение 94—98
— разделение по плотности 565, 566, 587, 600
— самоокисление 480, 505
— сернистая 155, 641
— смешанного состава 555
— сульфурация 458—460
— термическое созревание 421—446, 473, 474, 553
— тяжелая 87, 90, 157, 179, 182, 383, 416
— физическое изменение 454—458, 466
— фракционный состав 50, 62—67, 82, 91, 425, 434, 435, 642
— химическая деградация 235, 454—459, 466
— элементный состав 47—49, 85
Нефтяной остаток 50, 57, 58, 61, 63, 64, 66, 67, 77, 82—92, 180, 434, 435, 440, 467, 642
Ниигата, бассейн 587
— формация 317, 318
Никель в нефтях 565, 567—569, 601, 604
Ниску, формация 561, 579
Нордегг, формация 260, 315, 316, 328
Нормандвилл, месторождение 579
Норман-Уэлс, месторождение 279
Норт-Белридж, месторождение 48, 84

Норт-Кантал, месторождение 448, 449
Норт-Уорт-Эстес, месторождение 48
Ноунсач, глины 35—37, 317
Ньюкасл, формация 322, 366

Обстановка континентальная 319
— лагунная 319
Огайо, черные сланцы 21, 310
Озарк, поднятие 487
Озокерит 466—468, 470, 473, 587, 637
Октановое число 53, 57, 73, 74, 76, 157, 447, 454
Оинагава, формация 597
Онфервахт, кремни 35
Оптическая активность нефти 117, 442—444, 474, 575, 584, 604
— — соединений 97, 105, 368, 369, 371, 451
Органическое вещество аморфное 341, 381, 401, 619
— — гумусовое 200, 201, 204, 209, 212—214, 223, 224, 325, 327, 332, 338, 378, 401, 403, 440, 441, 619, 637
— — зрелое 220
— — морское и озерное 326
— — незрелое 219
— — сапропелевое 139, 200, 201, 208, 209, 211, 213, 214, 224, 325, 327, 332, 337, 338, 441, 641
— — термическое изменение 178, 179, 209—211, 224, 225, 351, 369
— — уровень зрелости 169, 170, 178—180, 187, 311, 332, 337—410, 629, 635
— — химические изменения 145—151, 327
Органо-минерально-водный комплекс 247
Отражательная способность витринита 170, 291, 343, 347—349, 387—412, 440, 441, 465, 545—548, 552, 604—607, 609, 615, 618, 620—622, 624, 626, 629, 634

Пайлот-Бьютт, месторождение 434, 435
Пайн-Юинт, формация 361
Пакетт, месторождение 207
Палембанг, формация 455
Панхандл—Хьюготон, месторождение 629
Парадокс, бассейн 515
— отложения 316
Парафиновая грязь 479, 480, 640
Парафины твердые *см.* Горный воск
Парижский бассейн 169, 172, 173, 259, 327, 330, 335, 336, 357, 358, 364, 368—370, 402, 403, 536, 537, 579, 624
Пария, формация 266, 267
Парфеновский горизонт 34
Паудер-Ривер, бассейн 235, 249, 312, 322, 368, 400, 401, 501, 540, 541
Перидинеи 136
Персидского залива бассейн 630
Пертататака, глины 35
Песчано-Уметское месторождение 509—511
Печоро-Кожвинский вал 282
Пиробитумы 131, 179, 427, 428, 430—432, 458, 468, 470, 472—474, 480, 482, 483, 487, 488, 505, 640
Пиролиз 141, 403, 532—542, 551, 596, 604—606, 610, 612, 613, 617, 619, 634
Пиролиз-флуоресценция (ПФ) 540, 541, 551, 604, 621
Пиролитический метод Эспиталье 540, 617
Пирр, глины 316, 322, 327, 332, 367
Плавучесть 265, 292, 305, 308
Планктон 150, 151, 325, 327, 402
Платформинг 75
Плотность нефти 85, 261, 420—422, 450—452, 457, 474, 554, 568, 569, 600
— — изменение с глубиной 432—436, 444, 445, 455
Поверхностное натяжение 261
Показатель световой абсорбции 380—382
— степени зрелости 382—385

— термической превращенности TA1 386, 405, 407, 408, 412, 616, 640
Полимеризация 72, 131, 144, 480
Полуантрацит 202, 339, 407
Понка-Сити, месторождение 55, 67
Пористость 192, 240—245, 247, 257, 271, 272, 287, 288, 291, 295, 296, 306, 308, 310, 349, 350, 439, 474, 478, 499
Поркьюпайн, свод 630
Порог интенсивного образования нефти 167—171, 173—175, 183, 286, 315, 341, 342, 348, 369, 375, 378, 379, 411, 412, 550
Породы покрышки *см.* Флюидоупоры
Прадхо-Бей, месторождение 195, 196, 305, 612, 624—626
Предуральский прогиб 457
Прейри, формация 590, 591
Прибалтийский бассейн 221
Прикаспийская впадина 221
Природный резервуар, определение 413
Прокариоты 30
Проницаемость 192, 247, 257, 258, 268, 272, 273, 276, 281, 283, 285, 296, 308, 310, 478
Протокатагенез 151, 180
Пыльца 136, 219, 220, 328, 380, 381, 386, 544

Раг-и-Сафид, месторождение 462—464
Рагуза, месторождение 84, 87, 421, 470
Радиоуглеродный метод 192
Раудатайн, месторождение 49
Ред-Ривер, формация 590, 591
Редуотер, месторождение 501
Ред-Уош, формация 361
Резинит 107, 326, 401, 410, 639, 641
Рейнджли, месторождение 277, 278
Ректификационная колонна 63, 64, 558
Рентгенография 89
Реторт, пачка 177
Ривертон-Дом, месторождение 434, 435
Риди-Крик, месторождение 255
Риклуз, месторождение 58
Родесса, месторождение 79
Розел-Пойнт, месторождение 182, 470, 556
Ротуэлл, месторождение 279
Русская платформа 32, 36, 39, 222, 318, 319
Рыбы 136
Рыздвяное месторождение 584

Саванские горячие источники 280
Санта-Барбара, впадина 189
Санта-Фе-Спрингс, месторождение 313
Сан-Хоакин, бассейн 454, 595
— месторождение 79
Сапропель 134
Саут-Канто, формация 318
Саут-Марш-Айленд, месторождение 464
Саут-Пасс, месторождение 464
Саут-Пекан-Лейк, месторождение 403, 404
Свазиленд, группа формаций 30
Свердруп, бассейн 218, 219, 618
Свободная энергия 266, 267, 307, 422, 423, 425, 427
Свободнорадикальная реакция 155, 158
Североморский бассейн 529, 575—577
Северо-Ставропольское месторождение 510
Сезарвиль, глины 370
Сент-Дженевив, известняк 327
Сера 69
Сериа, месторождение 455
Сернистые газы 69
Сероводород 69, 145, 155, 182, 186—188, 192, 193, 200, 201, 207—210, 220, 225, 296, 458—460
Серпиано, сланцы 370
Сеспи, формация 283
Сибирская платформа 32, 98
Сигсби, соляной купол 356
Силвертип, месторождение 434

Силикагель 560, 561
Силлимена колба 558
Сирт, бассейн 350, 630
Скалл-Крик, формация 322
Скарри, формация 608
Скифская плита 217
Склеротинит 326, 638
Сланцевая смола 324, 410
Сланцевое масло 532, 538, 637
Смазочные масла 50, 57, 58, 63—67, 77—83, 90—92, 180, 434, 435, 440, 442—444, 483, 642
Смаковер, формация 209, 432
Смектит 158—160, 228—230, 237, 238, 242, 244—246, 259, 306
Снайп-Лейк, месторождение 579
Сокслета аппарат 526
Соляные диапиры 484, 485, 504, 505
— купола 207, 351—356, 396, 411, 480, 513, 633
Спиндлтоп, месторождение 354, 486, 555
Спирфиш, формация 591
Споринит 326, 401, 410, 544, 545, 639
Споры 136, 138, 219, 220, 325, 328, 380, 381, 383, 385, 386, 390
Спрингберн, месторождение 579
Среднекаспийский бассейн 523
Средне-Русский бассейн 221
Стандарт PDB 42—45, 215, 216
Старо-Ильское месторождение 510
Стерджен-Лейк, месторождение 579
Стетлер, месторождение 579
Стили, формация 322, 540, 541
Стимбот-Бьютт, месторождение 434
Стотон, месторождение 452, 453
Страттон-Рудж, месторождение 354
Строматолиты 30, 32
Судан, формация 29, 35
Сульфиды 62, 459, 460
Суон-Хилс, месторождение 556
Сурат, бассейн 323

Таббинт 470, 473
Таджикская впадина 286, 287
Тайлер, формация 591—593
Тайтесвилл, нефтепроявление 62
Таман, месторождение 79
Таранаки, бассейн 169
Таскалуса, формация 516, 522, 573—575, 598, 599
Тасманит 325, 402
Тегинит 326, 389, 636
Температура текучести 79, 554, 641
Тенслип, месторождение 584
— формация 433—436, 582, 583
Тепловой поток 289, 290, 292, 293, 348—351, 419
Термическая дистилляция 532
Термокатализ 130, 131, 164, 204
Термолиз 130
Термополис, формация 322, 540, 541
Тиоэлатерит 473
Тойа, месторождение 207
Том О'Коннор, месторождение 556
Томсон, сланцы 317
Тонкава, формация 231
Тонкослойная хроматография 562
Торбанит 118, 325, 402, 468, 470
Торф 134, 202, 325, 468
Точка вспышки 76
Траверс, формация 314
Трейдинг-Бей, месторождение 556
Трентон, известняк 484
Трилобиты 31
Тролл, месторождение 585, 589
Туймазы, месторождение 87
Туранская плита 217

Углеводородная съемка 605, 634
Углеводородный потенциал 171, 412, 512, 589, 618
Углеводороды автохтонные 317
Углекислый газ 69, 132, 182, 186—188, 191—193, 200—207, 220, 225, 458
Углеродный коэффициент 379—381, 481, 641
— — теория 20, 25, 378—380, 387, 641
Углефикация 165, 187, 202, 204, 327, 332, 343, 376, 387, 388, 405, 407, 408

Угли, классификация 468
Уголь 316, 325, 331, 470, 482, 483, 642
— бурый 202, 204, 327, 339, 407, 468, 471
— гумусовый 326—328, 339, 468, 469
— каменный 202, 214, 216, 327, 339, 340, 402, 407, 468
— сапропелевый 327, 468, 469
Уибер, песчаники 277, 278
Уилкокс, формация 234, 314, 316, 335, 452
Уиллистон, бассейн 246, 260, 265, 285, 286, 301, 452, 453, 566, 574, 576, 592, 593, 607
Уилмингтон, месторождение 48, 84
Уинд-Ривер, бассейн 435
Уиннипег, формация 314, 316, 590, 592, 593
Уиннипег—Ред-Ривер, нефтегенерирующий комплекс 591
Уиннипегосис, формация 591
Уичито, поднятие 471, 487
Уобамун, формация 223
Уолл-Крик, месторождение 583
Уосач, формация 265, 292, 336, 361, 466, 588
Уоссон, месторождение 555
Уплотнение осадков неравновесное 244, 245, 266
— — равновесное 238, 240, 242—244, 268, 272, 306
Условия анаэробные 129, 188, 641, 642
— аноксические 135
— аэробные 129, 188, 637, 642
— восстановительные 188, 190, 191, 319, 335, 348, 410
— окислительные 188, 325, 335
Уэлдон, месторождение 575
Уэлдон—Броктон, система разломов 591
Уэст-Дельта, месторождение 464, 465

Фенилаланин-смектитовый комплекс 160
Фенн—Биг-Валли, месторождение 579
Фигтри, кремни 35
Фика закон 265
Фитопланктон 136, 138, 383
Фишера метод 538
Фишера—Тропша, реакция 95
Флуоресцентная спектрометрия 561
Флюидоупоры 227, 273, 278, 280, 282, 302, 308, 310, 353, 447, 490, 499
Фолл-Ривер, формация 322
Фосфория, формация 175, 177, 314, 316, 436, 583, 584
Фотосинтез 38, 45, 109
Франклин, песчаники 453
Францисканский комплекс 284
Фрио, месторождение 48
— песчаники 381, 382, 414
Фронтиер, формация 249, 312, 314, 316, 322, 323, 327, 356, 540, 541, 583
Фрэнни, месторождение 305
Фунакава, формация 597
Фюзинит 326, 402, 405, 638

Хаб, месторождение 522
Хай-Прейри, месторождение 452, 453
Хакберри, месторождение 453
Хантингтон-Бич, месторождение 83
Хасси-Мессауд, месторождение 437—439, 523, 560
Хаудаг, месторождение 84
Хашме-Хаш, месторождение 462—464
Хемофоссилии 99, 109, 112—128, 147, 148, 183, 334, 358, 535, 564, 567—570, 580, 594, 596, 642
— изменение при катагенезе 358—373, 411, 444—446
Хемпела метод перегонки 554, 600, 604, 641
— фракции 454, 555, 556, 565
Хибинский массив 94
Хилта правило 378, 640
Хис, глины 592
Хокинс, месторождение 305, 414, 457
— свод 498
Хоккайдо, формация 317, 318
Хоксбар, глины 583, 584

Хроматография 355, 557—562
Хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС) 482, 530, 562, 564, 580, 595, 596, 604, 606, 619
Хьюготон, месторождение 234
Хьюитт, месторождение 583, 584

Центрально-Европейский бассейн 202
Центральносуматранский бассейн 349
Цеолиты 161
Цетановое число 76
Циклизация 131, 155
Циклотема 589

Чаганская свита 217
Чагуотер, красноцветные отложения 316
Чарльз, формация 301, 302, 316, 590, 591
Частотный фактор 161, 165, 166, 168
Челленджер, купол 353—356
Чероки, группа 312, 314, 316, 317, 322, 586, 588—590
Черри-Каньон, отложения 377
Чу-Сарысуйский бассейн 202

Шайнарамп, формация 277, 278
Шебелинское месторождение 431
Шееререрит 468, 471
Шелдон-Дом, месторождение 434
Шиллс-Каньон, месторождение 83
Шип-Шол, месторождение 464

Эбонит 472
Эвапориты 282, 283, 290, 307
Эвксинские илы 350
Эймосиз-Лейк, месторождение 255
Экзина 381, 382
Экзинит *см.* Лейптинит
Эксшо, формация 260
Элатерит 468, 470, 473
Электрокаротаж 271
Электронная микроскопия 237, 250
Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) 542, 543
Элк-Бейсин, месторождение 434
Элк-Пойнт, формация 222, 223, 515
Элленбергер, месторождение 48, 84, 431
— формация 206, 433, 594, 608
Элсинор, месторождение 207
Эль-Мене, месторождение 488
Эль-Морган, месторождение 350
Энантиомеры 97
Энергия активации 161, 163—166, 170—172, 184, 203, 534, 642
Энтеробактерии 189
Эпоксидный клей 71
Эпон, формация 327
Эскина, месторождение 79
Эссауи-Меллен, структура 345
Эссиз, глины 370
Эукариоты 30—32
Эшли-Валли, месторождение 277

Юджин-Айленд, месторождение 463, 464
Южно-Каспийская впадина 241, 244, 293, 349
Южно-Суматранский бассейн 455
Юинта, бассейн 47, 51, 260, 265, 281, 286, 292, 336, 361, 362, 466, 467, 471, 472, 473, 480, 481, 484, 485, 587, 588

Ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) 88, 89, 444, 564, 600
Яренский прогиб 222

Agathis 106
Botryococcus braunii 118, 119, 121, 325, 402, 536
Calanus 112
Chlorella vulgaris 128
Equisetum brongniarti 121
Lyngbya lagerhaimii 127
Nostoc muscorum 127
Pila 325
Pseudomonas methanica 449
Ruppia 121, 123
Vibro marinus 121
Zostera 190

УКАЗАТЕЛЬ НАИМЕНОВАНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Абиетиновая кислота 106, 116, 146
бис-Аболен 114, 115
Агатовая кислота 106
Адамантан 445, 446
Адиантан 595
Адипиновая кислота 75
Азулен 115
Акрилонитрил 71
Аланин 102, 103
Алканы *см.* Парафины
н-Алканы *см.* *н*-Парафины
Алкены *см.* Олефины
Алкилароматические соединения 62
Алкилбензолы 37, 425, 467, 563
Алкилциклогексаны 425
Алкилциклопентаны 425
Альгулоза 136
Альдегиды 107
Амигдалин 101, 102
Аминокислоты 102, 103, 131, 144, 145, 148, 150, 151, 159, 160, 201
α-Аминокислоты 97
Амины 159
β-Амирин 445, 446
Аммиак 148, 188, 200, 201, 221
Ананасное масло 107
Анилин 75
Антеизопарафины 126, 127, 183
Антрацен 86, 87, 105
Апельсиновое масло 107
Арахидоновая кислота 104
Арбутин 102
Арены *см.* Ароматические углеводороды
Ароматические соединения 78, 80, 82, 176, 265
— углеводороды 50, 52, 56—58, 62, 64, 76, 77, 91, 113, 128, 139, 140, 145, 147, 154, 155, 158, 172, 173, 183, 355, 425, 433, 442, 447, 449, 461, 467, 528, 563, 585, 636
—— полициклические ПАУ 128, 141, 142, 427, 445, 449, 467
Асфальтены 59, 62, 64, 67, 82—84, 87—90, 92, 248, 249, 430, 469, 470, 472, 475, 482, 636
Аценафтены 37, 78, 173, 467, 563
Аценафтилены 37, 467
Ацетанилид 75
Ацетилен 95, 96
Ацетилкоэнзим А 126
Ацетон 561

Бегеновая кислота 104, 152, 157, 158
Белки 102, 103, 111, 112, 130, 131, 144, 151, 179, 183, 636
Бензальдегид 147
Бензодициклопарафины 563
Бензойная кислота 61
Бензолы 37, 56, 65, 67, 68, 72, 75, 77, 78, 86, 95, 128, 139, 147—149, 154, 160, 164, 248, 249, 251, 424, 425, 427, 448, 524, 525, 550, 561
Бензотиофены 37, 62, 77, 78, 81, 563
Бензофуран 60
Бензоциклопарафины 563
3,4-Бензпирен 56, 58, 128
3,4-Бензфенантрен 58
Бисфенол 71
Бутан 37, 53, 69, 70, 180, 189, 211, 212, 214, 224, 448, 449, 493, 494, 499
н-Бутан 149, 156—159, 416, 448, 449, 577
трет-Бутилацетат 161—163
Бутилен 60, 67, 70—72
Бутилкаучук 71

Валин 102, 103
Ванилин 108
Винилацетат 71
Винилацетилен 71
Винилхлорид 71
Витамин А 59, 110, 111, 117
Воски 79, 92, 105, 118—120, 127, 129, 130, 325

Галактоза 100
Гаультериевое масло 107, 108
Гвоздичное масло 107, 108

н-Гексадекан 163, 164
Гексаметилендиамин 71
Гексан 53, 65, 72, 86, 164, 186, 424, 560, 561
н-Гексан 37, 68, 86, 149, 156, 159, 416, 577
Гексен 164
Гемин 110
Гемоглобины 102
3,6,9,12,15,18-Генэйкозагексаен 119
Гептан 53, 68, 72, 154, 354, 422, 423
н-Гептан 37, 73, 149, 154, 159, 423, 577, 579
Гептен 72
Гераниол 107, 108, 153, 155
Гликозиды 100, 101, 130
Глицериды 103, 104
Глицерин 71, 103, 144
Глицин 103
Глюкоза 99, 100, 102
Гопан 183, 444, 595
Гопен 114, 368
Гуайазулен 115
Гуминовые кислоты 139, 500

Декалин 56, 57, 86, 87
Декан 68
Диастераны 449
Дибензантрацены 78
Дибензотиофены 37, 77, 78, 563
Дибензофураны 78
1,2,3,4-Дибензфенантрен 58
Диены 107
2,2,-Диметилбутан 53, 149
2,3-Диметилбутан 51, 53, 149, 159, 312, 577
2,3-Диметилгексан 577
2,4-Диметилгексан 73, 74
3,4-Диметилгексан 577
2,4-Диметилгептан 577
3,4-Диметилгептан 577
3,5-Диметилгептан 577
2,6-Диметилнафталин 155
2,2-Диметилпентан 149, 354, 423, 577
2,3-Диметилпентан 149, 154, 159, 354, 422, 577
2,4-Диметилпентан 354
3,3-Диметилпентан 149, 354
1,3-Диметилциклогексан 68
1,1-Диметилциклопентан 577
1,2-Диметилциклопентан 68
1,3-Диметилциклопентан 68
1,2,-*транс*-Диметилциклопентан 579
1-*транс*-2-Диметилциклопентан 149, 577
1-*транс*-3-Диметилциклопентан 149, 577
1-*цис*-3-Диметилциклопентан 577
Диметилциклопентаны 37, 72
Динафтенобензол 78
Диолефины 59, 104, 116
Дитерпен 113, 114, 116
Дитерпеновые кислоты 106
Дитерпеноидный фитол 116
Дифенил 425
о-Дихлорбензол 75
п-Дихлорбензол 75
2,4-Дихлорфенол 75
Диэтиловый эфир 312, 561
н-Додеканол 164
Додецилбензол 71
н-Докозановая кислота 153

Жирнокислотная синтетаза 126
Жирные кислоты 103, 104, 106, 118, 131, 144—146, 152, 157
— спирты 106

Изоалканы *см.* Изопарафины
Изобутан 37, 53, 149, 156—159, 194, 416, 577
Изобутилен 161
Изобутилтиол 60
Изолейцин 103
Изооктаны 37, 72, 73
Изопарафины 66, 79, 80, 126, 127, 158, 183, 442, 445
Изопентан 37, 149, 158, 159, 416, 577
Изопентилпирофосфат 113, 114, 126
Изопрен 52, 59, 60, 116
Изопреноидные углеводороды 113—117, 121, 125, 153, 355, 371—373, 444, 449, 528, 637

Изопропилбензол 56
Изопропилциклопентан 52
Изофталевая кислота 458
Инданы 37, 467
Индены 37, 467
Индолы 62, 82
Иозин 114
Ионен 155
β-Ионон 108

Кадален 115, 153, 445, 446
Камфара 107, 108
Камфарное масло 107
Камфен 114, 115
Капролактам 75
Карбазолы 61, 62, 82
Карбоксильные кислоты 110
Карбоновые кислоты 62, 82
Карнаубский воск 105
Каротаны 117, 369, 371, 372, 638
β-Каротин 110, 152, 154
Каротиноиды 110, 113, 638
Каротины 109, 115, 117, 154
Каучук 59, 114, 117
Кедровое масло 107
Кетоны 99, 107, 110, 144, 154, 448, 449
Кислоты 448, 449
Коричное масло 107
Коронен 86, 87, 141
Крахмал 99, 100
Ксантофилы 109, 110, 154
м-Ксилол 68, 155, 458
Ксилолы 128, 524

Лактоза 100
Ланолин 105
Лейцин 102, 103
Лемонграссовое масло 115
Лецитины 104
Лигнины 99, 101, 111, 112, 130, 131, 138, 139, 144, 183, 325
Лизин 103, 159
Ликопаны 369
Ликопин 110, 115
Лимонен 114, 115, 153, 155
Линолевая кислота 104
Липиды 102—106, 111—113, 117—119, 121, 129—131, 138, 144, 179, 183, 325, 639
Лютеин 111

Масла 83, 84, 325
— светлые 87, 88, 90
— темные 87, 88, 90
Масляная кислота 449
n-Ментан 145, 146, 153, 155
n-Ментен 153, 155
Ментол 107, 108
Меркаптаны 639
Метаксилен 57
Метаксилол 160
Метан 37, 42, 53, 67, 69, 71, 95, 96, 128, 132, 144, 148, 159, 165, 166, 178—182, 184, 186—196, 199—202, 209—217, 220, 221, 248, 249, 251, 252, 416, 424, 425, 427, 440, 441, 493, 499
Метанол 71, 189
2-Метилалканы (изоалканы) 55, 67, 126, 127, 183
3-Метилалканы (антеизоалканы) 55, 67, 80, 126, 127, 183
2-Метилгексан 37, 51, 53, 68, 80, 149, 154, 354, 577
3-Метилгексан 37, 53, 68, 149, 154, 354, 577
7-Метилгептадекан 127
8-Метилгептадекан 127
2-Метилгептан 68, 577
3-Метилгептан 73, 74, 577
4-Метилгептан 577
2-Метилдекан 126
3-Метилдекан 126
Метилизопропилбензол 108
Метилмеркаптан 147, 148
Метилметакрилат 71
Метиловые эфиры 107
Метиловый спирт 560, 561
2-Метилоктан 577
3-Метилоктан 74
4-Метилоктан 577
2-Метилпентан 37, 53, 68, 149, 416, 577

3-Метилпентан 37, 68, 149, 416, 577
Метилсалицилат 108
2-Метилтиенотиофен 61
Метилциклогексан 57, 60, 68, 72, 149, 416, 442, 577
Метилциклопентан 37, 56, 67, 68, 75, 149, 154, 159, 442, 577
1-Метил-2-этилбензол 577
1-Метил-3-этилбензол 577
1-Метил-4-этилбензол 577
Метилэтилкетон 449
Метионин 103, 147, 148
Миндальное масло 107
D(−)-Молочная кислота 97
L(+)-Молочная кислота 97
Моноолефины 116
Моносахариды 99, 100
Монотерпены 106, 113—116

Нафталины 37, 76, 78, 86, 115, 128, 425, 427, 459, 467, 563
Нафтенобензолы 78
Нафтеновые кислоты 76, 640
Нафтенофенантрены 78
Нафтены 37, 50, 52, 55—57, 62, 64, 66, 68, 77—80, 87, 91, 107, 113, 145, 147, 152, 154, 159, 172, 173, 183, 425, 426, 428, 433, 442, 447, 449, 461, 467, 471, 528, 563, 585, 640
— бициклические 37, 369—371, 411, 467
— гексациклические 442, 563
— моноциклические 37, 358, 369—371, 411, 442, 563
— пентациклические 358, 368—371, 411, 442, 444, 467, 563
— тетрациклические 37, 358, 368—371, 411, 442, 444, 467, 563
— трициклические 37, 467, 563
Нафтобензотиофены 77, 563
Нафтол 61
Неофитадиен 127, 146, 147
Нонан 68, 69
Нонилфенол 71
Норпристан 595
Нуйол (лаксатив) 82

Октан 68, 154
н-Октан 37, 73, 74
Октиловый спирт 154
Олеиновая кислота 104, 151, 152, 154
Олефины 50, 52, 58—60, 70, 91, 113, 116—119, 121, 123, 127, 147, 148, 158, 183, 189
Орнитин 159
Ортоксилол 160

Пальмитиновая кислота 103
Пальмитолеиновая кислота 104, 145, 146
Параксилол 56, 160
Парафины 50—55, 62, 64, 78, 91, 113, 117—119, 123, 126, 140, 145, 147, 152, 154, 172, 173, 425—428, 432, 442, 447, 461, 467, 471, 563, 585, 636
— низкокипящие 357
— с разветвленной цепью 53, 54, 68
н-Парафины 37, 51, 53, 66, 68, 79, 90, 119, 126, 127, 136, 137, 158, 183, 248, 249, 425, 448, 473, 482, 528
Пентадекан 145, 146, 180
Пентадецен 145, 146
Пентаметилдекагидронафталин 445
Пентан 51, 53, 68, 190, 214
н-Пентан 37, 149, 158, 159, 416, 577
Пентаэритритол 71
Пептиды 102, 151
Перилены 78, 142
Пигменты 59, 103, 109, 110, 113, 130
Пикриновая кислота 483
Пинен 106, 115
α-Пинен 114, 145, 146, 155
Пирены 37, 78, 86, 87, 141, 427, 563
Пиридины 62, 82
Пиридоны 82
Пиррол 61, 62
Полиметилбензолы 425
Полиоксиальдегиды 99
Полиоксифенолы 100
Полипропилен 71
Полисахариды 99
Политерпены 114, 117
Полиформальдегид 71

Полиэтилен 71
Порфирины 130, 183, 372, 567, 621, 640
— ванадиевые 356, 373, 567
— никелевые 373, 567
Пристан 67, 68, 109, 116, 121, 125, 130, 147, 154, 183, 355, 372, 373, 444, 448, 528, 595, 641
Провитамин D 106
Пролин 102
Пропан 37, 53, 59, 69, 70, 147, 148, 159, 180, 189, 193, 211, 212, 214, 224, 416, 424, 427, 449, 493, 494, 499, 577
Пропилен 59, 67, 70—72, 189
Пропиленгликоль 71
2-Пропилтиол 59
н-Пропилциклопентан 74
Пропилциклопентилсульфид 61

Ретен 114, 146
Розовое масло 107

Салициловая кислота 75
Сассафрасовое масло 108
Сахара 30, 131, 137, 561
Сахароза 99, 100
β-Селинен 114, 115
Сельдерейное масло 115
Сесквитерпен 113—115, 445
Ситостан 595
β-Ситостерол 105, 117
Сквален 59, 60, 114, 116, 117, 121, 125
Скипидар 115, 145
Сложные эфиры 107, 118
Смолы 67, 82—84, 87—90, 92, 106, 107, 129, 130, 154, 172, 325, 641
Спермацет 105
Спирты 110, 118, 147, 154, 448, 449
Стеариновая кислота 104, 152, 154
Стераны 77, 97, 105, 117, 183, 369, 371, 372, 443, 444, 446, 449
Стероиды 148, 183, 368
Стеролы 59, 77, 105, 106, 113, 117, 148
Стигмастан 148
Стигмастен 148
Стигмастерол 105
Стирол 75, 128

Таннины 100, 325
Твердые воски 117
— (парафиновые) спирты 105
Терпаны 371, 372, 449
Терпеновые кислоты 116
Терпены (терпеноиды) 59, 108, 113, 183, 444, 445, 641
1,2,3,4-Тетрагидронафталин 86
Тетрагидрофуран 561
Тетрадекан 180
Тетраконтан 180
Тетралин 52, 76, 459
Тетратерпен 113, 115, 117
Тетраэтилсвинец 70, 72, 75
Тефлон 71
Тиаинданы 81
Тиенотиофены 81
Тимол 108
Тимьяновое масло 108, 128
Тиолы 62, 81, 459, 460
Тиофенофенантрен 37
Тиофены 62, 76, 449, 459, 460
Тирозин 102
Тминное масло 128
Толуол 37, 52, 56, 57, 65, 67, 68, 72, 74, 128, 147—149, 155, 160, 416, 424, 425
1,2,3-Триметилбензол 74
1,3,5-Триметилбензол 74, 75
2,2,3-Триметилбутан (триптан) 73, 74
Триметилнафталины 115
2,2,4-Триметилпентан (изооктан) 37, 53, 72—74
1,1,3-Триметилциклогексан 56
1,1,3-Триметилциклопентан 577
Тринитротолуол (ТНТ) 57
Триптофан 102, 103
Трисноргопан 596
Тритерпаны 97, 443, 444, 449
— пентациклические 148, 369, 444—446
Тритерпеновый спирт 369, 371
Тритерпеноиды 368
Тритерпены 113, 114, 116, 445
Трифенилен 142

Углеводороды 107, 110—113, 118, 120, 131, 172, 200, 642
— бензинового ряда 356—358, 500—525
— насыщенные (алифатические) 50, 57, 77, 78, 167, 168, 639
— трициклические 107
— C_{15+} 314, 525—531, 612
Углеводы 30, 99—102, 111, 112, 130, 131, 138, 144, 179, 183, 642,
Уксусная кислота 128, 161

Фарнезан 355
Фарнезол 108, 155
Фенантрены 37, 78, 105, 427, 563
Фенилаланин 102, 103, 159
Фенилциклогексан 86
Фенолы 61, 62, 75, 76, 82, 131, 549, 552
Феофитин 146, 147
Ферменты 102, 126
Фитадиены 146, 147
Фитан 109, 116, 125, 130, 146, 147, 154, 183, 355, 372, 373, 444, 448, 528, 595, 642
Фитол 109, 116, 153, 154
Фихтелит 146
Флуорены 78, 563
Формальдегид 71
Фосфолипиды 104
Фриделан 595
Фруктоза 99, 100
Фукостерол 105, 117
Фульвокислоты 139, 500

Хинолины 61, 62, 82
Хинолоны 82
Хиноны 144
Хитин 99, 101, 130, 642
Хлордифторометан 71
Хлорины 130, 146, 372
Хлорофилл 30, 109, 113, 116, 130, 147, 183, 371—373, 411, 561
Хлороформ 139, 560, 561
Холестан 86, 87, 146, 148, 153, 358, 444, 595
Холестен 146, 148, 153
Холестерин 59, 77, 97, 105, 146—148, 153—155, 358, 369, 371
Хризены 37, 78, 141, 142, 563

Целлюлоза 99—101, 189, 325, 561
Цетан (*н*-гексадекан) 76
Циклоалканы *см.* Нафтены
Циклоалкилароматические соединения 62
Циклогексан 37, 55, 56, 65, 68, 75, 86, 149, 154, 159, 248, 249, 355, 424, 425, 442, 448, 560, 561
Циклогексанон 151, 152
Циклоолефины 57
Циклопарафины *см.* Нафтены
Циклопентан 37, 55, 67, 74, 149, 355, 416, 425, 442, 577
Циклопропан 425
Цимол 57
п-Цимол 128, 145—147, 153, 155
Цитохромы 102

Четыреххлористый углерод 561

Эвгенол 108
Эвкалиптовое масло 107, 128
Эргостан 595
Эргостерол 105, 117
Этан 37, 51, 53, 69, 159, 180, 186, 189—193, 211, 212, 214, 224, 252, 416, 424, 427, 449, 499, 577
Этилбензол 67, 68, 147, 160
Этилен 58, 60, 67, 71, 156, 189
Этиленгликоль 71
Этилендихлорид 71
Этилнафталин 52
3-Этилпентан 354, 422
2-Этилтиофен 60
Этилциклогексан 56
Этилциклопентан 74
Эфирные масла 103, 107, 108, 113, 130
Эфиры уксусной кислоты 107

Яблочный воск 105

N,S,O-соединения 59, 66, 79, 81, 82, 91, 139—141, 171, 314, 467

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абельсон (Abelson) 102
Абрахам (Abraham) 468
Айзенштат (Aizenshtat) 142
Акишев 471
Алиев 549
Альбов 293
Альбрехт (Albrecht) 167, 358, 363, 528, 608, 609
Аммосов И. И. 388, 389
Аммосов Г. А. 444, 445, 457
Андерс (Anders) 361
Андерсон (Anderson) 245
Андреев 425, 442
Антонов 283
Арнольд (Arnold) 483
Атока (Atoka) 332
Аттуэй (Attaway) 123

Байли (Bily) 199
Бакли (Buckley) 413, 414, 497
Баркер (Barker) 182, 260, 281, 533, 542
Барс 521
Басс (Bass) 277, 278
Бахарлу (Baharlou) 232
Бедеккер (Baedecker) 150
Бейкер (Baker) 312, 317, 322, 372, 561, 568, 585—588
Бейли (Bailey) 453, 515
Бейлисс (Bayliss) 182
Бейсингер (Baysinger) 534
Беляева 96
Бендорайтис (Bendoraitis) 445, 446
Бенсон (Benson) 619
Бержесс (Burgess) 387, 544
Берлингейм (Burlingame) 562
Бернард (Bernard) 495
Берри (Berry) 284
Берст (Burst) 246, 276, 277
Бестужев 67, 68, 560
Биккенина 317, 357
Бирамже (Byramjee) 260
Бишоф (Bischof) 20
Бласко (Blasko) 556
Блау (Blau) 500
Блейк (Blake) 479
Блумер (Blumer) 116, 119, 123, 125, 141
Богомолов 153, 154, 549
Бонелли (Bonelli) 559
Бордовский (Bordovskiy) 133, 139
Бостик (Bostick) 408
Боуман (Bowman) 567
Брей (Bray) 354, 355, 358, 359, 586, 638
Бреннеман (Brenneman) 582—584
Брукс (Brooks) 157, 364, 373, 494
Буко (Boucot) 545

Валитов 460
Ванденбрук (Vandenbroucke) 335, 586
Ванденбург (Vandenburg) 120
Ван Кревелен (Van Krevelen) 329, 401, 402
Вассоевич 32—34, 40, 167, 182, 186, 220, 244
Вахитов 286
Вебер 189
Вейсс (Weiss) 158
Вельте (Welte) 247, 248, 339, 594
Вернадский 23, 24
Вернон (Vernon) 491
Вудфорд (Woodford) 12
Вышемирский 300, 587

Габриэлян 432
Галуэй (Galwey) 164
Гарднер (Gardner) 417
Геман (Gehman) 323
Геодекян 513
Германов 98
Гец (Getz) 203
Гиллули (Gilluly) 12
Гимпелевич 583—585
Гниловская 31
Голдстейн (Goldstein) 12, 153, 155, 161—164
Гольдберг 98, 280

Гончаров 458
Горохов 373
Горская 133, 473
Гранш (Gransch) 379
Грей (Gray) 545
Гретенер (Gretener) 12, 290
Гринсфелдер (Greensfelder) 163
Гуревич 22, 521
Гусева 201
Гутьяр (Gutjahr) 380—382

Дангуорт (Dungworth) 35
Данлап (Dunlap) 492
Даннингтон (Dunnington) 297, 302, 303, 305, 462, 631
Дантон (Dunton) 8, 37
Дацко 135, 136
Дегенс (Degens) 137
Дей (Day) 153, 154
Дейвис (Davis J. B.) 189, 354, 355, 452
Дейвис (Davis J. C.) 321
Дейвис (Davis T. L.) 270, 452
Демезон (Demaison) 135
Деро (Deroo) 170, 577, 582, 612, 622
Джангирьянц 352
Джеймисон (Jamieson) 8, 311, 312
Джерманн (Germann) 205
Джеффри (Jeffrey) 493
Джобсон (Jobson) 448, 449
Джонс (Johns W. D.) 147, 153, 158, 160
Джонс (Jones P. H.) 291
Джонс (Jones R. W.) 268
Джуэлл (Jewell) 561
Дик (Dick) 199
Дикки (Dickey) 8, 12, 232, 234, 259, 260, 280, 300, 304, 350, 450, 454, 456, 488
Диккинсон (Dickinson) 242, 244, 631
Дойзер (Deuser) 137
Доу (Dow) 286, 301, 302, 337, 338, 394—399, 403, 406, 408, 546, 590—593, 619, 620
Дрейк (Drake) 17, 479, 490
Дроздова 327
Дрост-Хансен (Drost-Hansen) 230
Дуглас (Douglas) 153, 155, 559
Дули (Dooley) 556
Дурмишьян 241, 244, 245
Дюверне (Duvernay) 332
Дюран (Durand) 172, 173, 402, 534, 535, 609

Еременко 98
Ермаков 217

Жабрев 166, 340
Жаса (Rzasa) 257
Желпи (Gelpi) 123
Жузе 250, 253—256

Зарелла (Zarella) 320, 321, 493, 524, 525
Зафириу (Zafiriou) 12
Зейферт (Seifert) 62, 449, 570, 595, 596
Зимин 521
Зингер 211, 549
Зирфюсс (Zierfuss) 290
Зобелл (ZoBell) 142, 143, 188, 189
Зорькин 221, 413

Иванцова 342
Иллинг (Illing) 226, 303, 304

Каван (Kawai) 192, 498, 587
Калберсон (Culberson) 252
Калвин (Calvin) 125
Каломазов 286
Канеда (Kaneda) 119
Каплан (Kaplan) 191
Карвейль (Karweil) 165, 202, 203
Кардозо (Cardoso) 620
Кардуэлл (Cardwell) 594
Карлайл (Carlisle) 494, 495
Картмилл (Cartmill) 260, 300, 304
Карцев 174, 425—427, 521, 548, 549
Кастаньо (Castaño) 339, 393
Кац (Katz) 194, 195, 257, 261
Квенволден (Kvenvolden) 35, 572
Кекулé (Kekulé) 107
Кемп (Kemp) 182
Кеннеди (Kennedy) 250
Кидуэлл (Kidwell) 8, 266, 267

Ким (Kim) 214
Кинг (King) 468, 473
Киссин 205
Кларк (Clark) 120, 123, 125
Клейн (Klein) 165, 203
Клейпул (Claypool) 177, 189—191, 534, 612—614, 617
Клейтон (Clayton) 531
Клемм (Klemme) 349, 350
Кнебель (Knebel) 417
Козина 457
Козлов 214
Коллинз (Collins) 233
Колман (Coleman) 192
Коломбо (Colombo) 206
Комае (Comae) 153
Комбас (Combaz) 327, 402
Комер (Comer) 622, 624
Конибир (Coneybeare) 323
Коннан (Connan) 150, 151, 165, 167—170, 409, 410, 428, 429, 457, 615
Кононова 139
Конюхов 342
Коплен (Coplen) 233
Корделл (Cordell) 250
Корейя (Correia) 386
Коротков 240—242, 244, 245, 281
Корценштейн 524, 525
Коченов 327
Кравчик 549
Кругликов 521
Кудрявцев 94
Кудрявцева 280
Кунс (Koons) 359, 573, 574, 599
Кусто (Coustau) 521
Кушнарева 282

Ла-Плант (La Plante) 174, 177, 403, 404, 531
Ларская 166, 340
Лаубмейер (Laubmeyer) 21, 22
Леви (Levy) 79
Леворсен (Levorsen) 12, 280, 301, 305
Лейтам (Latham) 58, 561
Лейтхаузер (Leythaeuser) 339, 531, 581, 595
Ле Тран (Le Tran) 176, 209, 210
Лиймбах (Lijmbach) 12, 145, 332
Линк (Link) 279, 484—487, 489
Литлджон (Littlejohn) 622, 624
Лондон 522
Лопатин 343—345, 411, 437
Лоу (Low) 12, 229, 245
Луис (Louis) 167, 368
Льюис (Lewis) 289
Лэндс (Landes) 389, 436, 491
Люц (Lutz) 203

Магара (Magara) 243, 271, 272, 274, 276, 298
Мак-Айвер (McIver) 40, 223, 247, 327, 402, 404, 531, 583, 597—600
Макаренко 348
Мак-Каллох (McCulloh) 12
Мак-Карти (MacCarthy) 320
Мак-Кей (McKay) 58, 561
Мак-Кетта (McKetta) 252
Мак-Кинни (McKinney) 555, 556, 572
Мак-Кроссан (McCrossan) 298
Мак-Нэйр (McNair) 559
Макогон (Makogon) 195, 197
Мак-Олифф (McAuliffe) 250—253, 416
Малышек 190
Манн (Munn) 226
Манхейм (Manheim) 232, 295
Марсден (Marsden) 192
Мартин (Martin) 361, 362, 559
Матвиенко 292
Мейнерт (Meinert) 312, 526
Мейншейн (Meinschein) 143
Мейсснер (Meissner) 260, 284, 286
Мерчент (Merchant) 559
Метвалли (Metwalli) 566
Миллер (Miller) 205
Миронов 257
Могилевский 502
Молд (Mold) 127
Молдован (Moldowan) 449, 570
Момпер (Momper) 238, 247, 250, 257, 260, 261
Морган (Morgan) 564

Моргридж (Morgridge) 612
Моррис (Morris) 556, 566, 572, 575, 577, 594
Муди (Moody) 417—420
Мур (Moore) 135
Мурчисон (Murchison) 390
Мухин 523
Мэр (Mair) 55, 153, 155
Мюллер (Muller) 134
Мюррей (Murray) 32

Накаи (Nakai) 189, 191, 192
Нелсон (Nelson) 79, 85
Нелья (Neglia) 245, 257, 258
Нечаева 211
Никсон (Nixon) 366—368, 590
Носова 521
Нунер (Nooner) 35
Ньюберри (Newberry) 21, 310

Одом (Odom) 238
Оквуд (Oakwood) 444
Олмон (Almon) 158, 160
Оро (Oro) 35, 125
Орр (Orr) 209, 439, 460

Панина 153, 154
Паркер (Parker) 299, 311
Пауэлл (Powell) 317
Пахомов 205
Пеле (Pelet) 284
Перри (Perry) 246
Петерсилье 203
Петров 153, 154, 596
Пикслер (Pixler) 516
Пим (Pym) 569, 570
Пирсон (Pearson) 337, 338
Полак (Polak) 296
Поливанова 201
Полонская 296
Прайс (Price) 253—256
Пратт (Pratt) 22, 23
Пресс (Press) 28
Прошляков 242
Пугин 246
Пустильникова 153
Пьюси (Pusey) 543

Радченко 280
Райс (Rice) 217, 607
Ранкама (Rankama) 45
Резников 461
Рено (Regnault) 378
Рид (Reed) 153, 534
Риттенхауз (Rittenhouse) 439
Робинсон (Robinson) 77, 78, 361
Роджерс (Rogers) 20, 430, 431, 469
Родионова 331
Родригес-Эраso (Rodriguez-Eraso) 417
Роз (Rose) 289
Розер (Rosaire) 22
Розин 521
Рой (Roy) 218
Ролл (Rall) 62, 83
Ронов 35, 38, 39, 318—320
Россини (Rossini) 55, 67
Росскап (Rosscup) 567
Рюмо (Rumeau) 258

Сараф (Saraf) 498
Светланд (Swetland) 531
Сейлс (Sayles) 295
Сергиенко 77, 84, 90, 348
Сибаока (Shibaoka) 342
Сивер (Siever) 28
Сик (Sieck) 294, 493
Сикка (Sikka) 501
Сикор (Secor) 281
Силвермен (Silverman) 440, 572
Силлер (Siller) 35
Силлиман (Silliman) 62, 63
Симоней (Simoneit) 148
Симоненко 254
Симояма (Shimoyama) 147, 153
Скалан (Scalan) 564, 639
Скиннер (Skinner) 633
Скриган (Skrigan) 145
Скуайрс (Squires) 189, 572
Слейтер (Slater) 491
Смит (Smith G. D.) 561
Смит (Smith H. M.) 554, 638
Смит (Smith J. E.) 243, 415, 498, 499, 639

Смит (Smith J. W.) 35, 36
Смит (Smith P. V., Jr.) 144, 312, 382—384
Смит (Smith W. B.) 612
Смолли (Smalley) 233
Снайдер (Snyder) 81, 82, 310
Сноудон (Snowdon) 165, 218, 617
Соколов 22, 164, 257, 293, 415, 500, 503, 508, 512
Спевак 413
Споттс (Spotts) 345
Стадник 221
Столл (Stoll) 197
Страхов 39, 133
Строганов 513, 522
Стэплин (Staplin) 180, 219, 220, 222, 381, 383—385, 406, 517—520, 543, 544, 640
Суббота 522
Сугисаки (Sugisaki) 191, 192
Сулин 233, 235
Сурисс (Sourisse) 258
Сухарев 293
Сэкетт (Sackett) 215, 494

Тагути (Taguchi) 596, 597
Тан Сюи 388, 389
Тейхмюллер (Teichmüller M.) 214, 405—407
Тейхмюллер (Teichmüller P.) 214, 387
Теодорович 342
Тесленко 240—242, 244, 245, 281
Тимко (Timko) 288
Тинг (Ting) 389, 390
Тирацу (Tiratsoo) 293, 301
Тиркельтауб 189
Тиссо (Tissot) 165, 167, 170, 172, 284, 329, 335, 345—347, 357, 358, 369, 370, 401—403, 423, 437, 438, 534, 535, 569, 579
Титер (Teeter) 62
Толанд (Toland) 458
Том (Thom) 379
Томас (Thomas) 106
Томпсон (Thompson) 350, 351
Торгованова 521
Тотани (Totani) 587
Траск (Trask) 21, 133, 137, 311, 313, 526
Требин 193
Трофимук 250
Туркельтауб 189

Уайлдер (Wilder) 120
Уайт (White) 20, 233, 378, 380, 387
Уайтхед (Whitehead) 444
Уикс (Weeks) 280, 282
Уилан (Whelan) 12, 189, 294
Уилсон (Wilson) 628
Уильямс (Williams) 301, 450, 566, 574—576, 590—593
Уинтерс (Winters) 450, 559
Уитмор (Whitemore) 112
Уолдрон (Waldron) 119, 120
Уолесс (Wallace) 291
Уриссон (Ourisson) 358
Успенский 135, 324, 473
Уэнгер (Wenger) 556

Файнгерш 201
Фалкон (Falcon) 303
Фенске (Fenske) 443
Фертл (Fertl) 286, 288
Филиппи (Philippi) 167, 173, 175, 312, 313, 317, 335, 358, 364, 370, 451, 452, 454
Флиттер (Flitter) 560
Форготсон (Forgotson) 281
Форсман (Forsman) 8, 327
Франк (Frank) 215
Фридман (Friedman) 295, 297
Фрост 151, 153, 154
Фьюкс (Fuex) 561, 573

Хабберт (Hubbert) 304
Хаммонд (Hammond) 188
Хан (Han) 125
Хант (Hunt) 8, 17, 20, 35, 37, 141, 148, 149, 181, 259, 266, 267, 280, 311, 312, 317, 321, 322, 324, 327, 337, 360, 424 434, 456, 468, 470, 473, 481, 485, 488, 526, 532, 585

Харака (Kharaka) 233
Харвуд (Harwood) 375—378, 451, 531
Хатчинсон (Hutchinson) 492
Хауэр (Hower) 246
Хедберг (Hedberg) 12, 19, 98, 181, 196, 232, 244, 278, 284, 293, 497
Хелинг (Heling) 246
Хемпел (Hempel) 555, 556, 600, 604, 641
Хеншоу (Hanshaw) 233
Хикок (Heacock) 540, 541
Хилт (Hilt) 378
Хитаров 246
Хитчон (Hitchon) 12, 193, 223, 500, 505, 549
Хобсон (Hobson) 293, 301
Хоган (Hoggan) 189
Ходгсон (Hodgson) 567, 568
Холдер (Holder) 195, 199
Холланд (Holland) 29
Холмкуэст (Holmquest) 206
Хорн (Horn) 233, 549
Хофс (Hoefs) 44
Худ (Hood) 170, 339, 393, 540, 541
Хук (Huc) 150
Хэйр (Hare) 102, 201
Хэлбути (Halbouty) 349, 630, 631

Цанкль (Zankl) 297, 298
Цартман (Zartman) 204
Циглер (Ziegler) 345
Цудзимото (Tsujimoto) 116

Чепмен (Chapman) 243, 270, 287
Черников 98
Чернышева 324
Четверикова 331
Чибналл (Chibnall) 118, 119

Шабарова 137
Шапиро 317, 342, 357
Шаулов 293
Шварц (Schwartz) 35
Шеридан (Sheridan) 619
Шидловски (Schidlowski) 96
Шисслер (Schiessler) 560
Шмидт (Schmidt) 232, 271
Шнёс (Schnoes) 562
Шолле (Scholle) 296, 612, 616
Шопф (Schopf) 31
Шрайер (Schrayer) 320, 321
Шталь (Stahl) 216, 441, 573
Штах (Stach) 328
Штогрин 549

Эванс (Evans C. R.) 180, 219, 220, 222, 271, 385, 517—520
Эванс (Evans E. D.) 358, 359, 586, 638
Эглинтон (Eglinton) 372
Эйкман (Eichmann) 96
Эйрс (Ayres) 205
Эйсма (Eisma) 153, 157, 158, 379
Эмери (Emery) 12, 133, 135, 136, 143, 189, 632, 633
Энглер (Engler) 151
Эндрюс (Andrews) 17, 18
Эпштейн (Epstein) 572
Эрдман (Erdman) 49, 84, 90, 153, 353, 365—367, 529, 530, 572, 575, 577, 594
Эспиталье (Espitalié) 170, 172, 173, 402, 534—541, 609, 617, 622
Эти (Athy) 244

Юнтген (Jüntgen) 165, 203
Юранек (Juranek) 189, 498
Юрг (Jurg) 153, 157, 158
Юровский 512

Ягисита (Yagishita) 317
Ямковая 300
Янг (Young) 247, 251, 303, 355, 396, 461, 463, 465, 583, 597—600, 625, 630
Янгблуд (Youngblood) 123
Ярошевский 38
Яруллин 457
Ясенев 508—511

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редакторов перевода 5
Предисловие к американскому изданию. *Перевод А. И. Конюхова* . . . 7
Предисловие автора. *Перевод А. И. Конюхова* 11

Часть I. ВВЕДЕНИЕ

Глава 1. Развитие геохимии и геологии нефти. *Перевод А. И. Конюхова* 16
Глава 2. Углерод и происхождение жизни. *Перевод А. И. Конюхова* 26
Глава 3. Нафтиды. *Перевод А. И. Конюхова* 47

Часть II. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И МИГРАЦИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Глава 4. Как образуется нефть. *Перевод А. И. Конюхова и Г. В. Семерниковой* 94
Глава 5. Как образуется газ. *Перевод Г. В. Семерниковой* 186
Глава 6. Миграция и аккумуляция. *Перевод Г. В. Семерниковой* . . . 226

Часть III. ФАКТОРЫ И УСЛОВИЯ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ И СОХРАННОСТЬ НАФТИДОВ

Глава 7. Материнская порода. *Перевод В. В. Чернышева* 309
Глава 8. Нефть и газ в природном резервуаре. *Перевод В. В. Чернышева* 413

Часть IV. ПРИМЕНЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Глава 9. Нефтепроявления и поверхностные геохимические поиски. *Перевод В. В. Чернышева* 478
Глава 10. Глубинные поиски. *Перевод В. В. Чернышева* 507
Глава 11. Корреляция нефтей. *Перевод Г. В. Семерниковой* 553
Глава 12. Оценка перспектив. *Перевод А. И. Конюхова* 602
Словарь терминов. *Перевод А. И. Конюхова* 636
Список литературы 643
Предметный указатель 678
Указатель наименований органических соединений 692
Именной указатель 698

3899