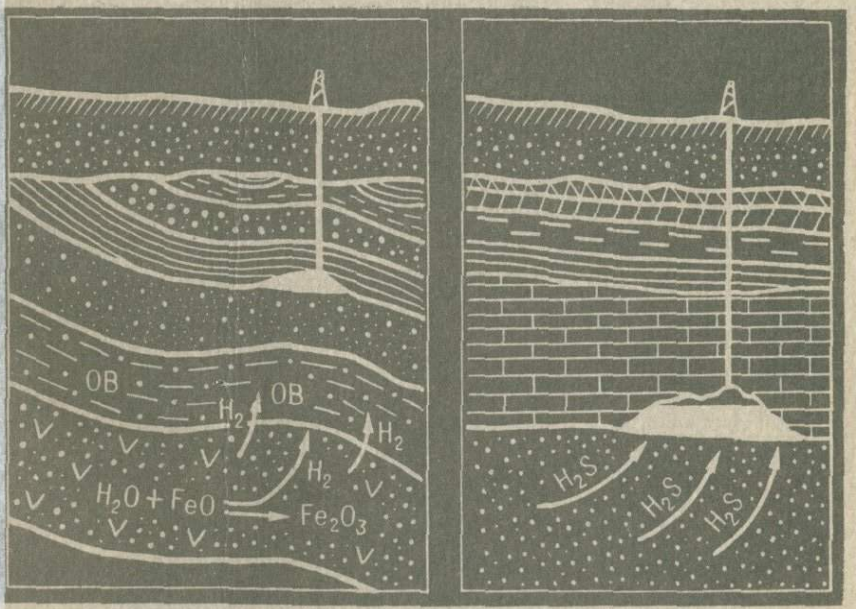
В.И. Молчанов, А.А. Гонцов

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕФТЕГАЗО-ОБРАЗОВАНИЯ



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ
ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ И МИНЕРАЛОГИИ

В.И. Молчанов, А.А. Гонцов

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ

5309

НОВОСИБИРСК 1992

Институт геологических наук

УДК 553.061.3
ББК Д 453.1
М 761

Молчанов В.И., Гонцов А.А. Моделирование нефтегазообразования / РАН Сиб.отд-ние, Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии.[Науч. ред. Н.П.Запивалов].- Новосибирск, 1992. - 246 с.

ISBN 5-7623-0482-5

В книге изложены методы и результаты экспериментальных исследований процессов генерации водорода и синтеза битуминозных веществ. В основе экспериментов лежат представления об активации минеральных веществ механическими силами, например, при измельчении. Изучено восстановление водорода при взаимодействии воды с окисляющимся минеральным веществом и при реакции восстановления и гидрогенизации водородом в момент выделения. В свете экспериментальных данных рассмотрены гипотезы нефтегазообразования в толще осадочных пород. Результаты экспериментальных исследований привлечены для обсуждения и объяснения известных природных закономерностей и типичных ассоциаций месторождений нефти и газа с геологическими образованиями другого порядка.

Для геологов широкого профиля и студентов геолого-разведочной специальности.

Научный редактор
д.г.-м.н. Н.П.Запивалов

Рецензент
д.г.-м.н. Н.В.Мельников (НПО "Сибгео")

© В.И.Молчанов,
А.А.Гонцов, 1992

ISBN 5-7623-0482-5

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема происхождения природных углеводородов имеет огромное теоретическое и практическое значение. Особая значимость ее определилась, когда поиски и разведка месторождений нефти и газа развернулись в небывалых масштабах на многих континентах и обширных акваториях. Более ста лет ведется дискуссия между сторонниками "органического" и "неорганического" происхождения нефти. Фундаментальные положения как той, так и другой теорий оказались в противоречии с фактическим материалом, и рамки этих теорий стали тесными, не вмещая всего многообразия процессов образования углеводородов в земной коре.

Книга, представляемая вниманию читателя, является совершенно оригинальным произведением, не имеющим аналогов в геологической литературе. В ее основу положена новая модель природного нефтегазообразования, являющаяся серьезной альтернативой современным теориям происхождения нефти и газа. Эта модель может быть названа "механохимической", но вряд ли такое название будет исчерпывающим и общепонятным. Сущность новой модели заключается в следующем: синтез углеводородов из любых углеродсодержащих природных веществ возможен даже при комнатной температуре и атмосферном давлении в минеральной среде, способной генерировать водород вследствие взаимодействия воды с окисляющимся минеральным веществом, причем химические реакции разложения воды и синтеза углеводородных соединений обусловлены активацией твердых реагентов механическими силами. Авторы экспериментально доказали влияние механохимической активации на реакционную способность твердых минеральных веществ, показали выделение водорода при взаимодействии воды с окисляющимся минеральным веществом, активированным механическими силами, и осуществили синтез углеводородов в тонкодисперсных минеральных системах. Цель монографии – обобщить многолетний экспериментальный материал, накопленный в Институте геологии и геофизики СО АН СССР, и определить теоретические основы процесса механохимического синтеза углеводородов в толще осадочных пород в сопоставлении с закономерностями природного нефтегазообразования. В рамках единой научной концепции рассматриваются физико-химические и геологические условия гене-

рации водорода в литогенезе и синтез углеводородов в толще осадочных пород, причем энергетической основой синтеза является аккумулированная или непрерывно подводимая механическая энергия, которая накапливается минеральной массой, например, при измельчении горных пород (непрерывно подводимая механическая энергия - энергия сейсмических волн).

Для доказательства выдвигаемой научной концепции были созданы оригинальные технические средства и разработаны новые методы исследования физико-химических процессов, инициированных механическими силами. Авторами проведена экспериментальная проверка всех исходных положений развиваемой концепции. Изложенные представления об активации минеральных веществ механическими силами при измельчении полностью согласуются с теоретическими разработками в области механохимии и подтверждаются результатами экспериментов других исследователей.

Работа по существу является ответом на массированное наступление сторонников глубинного неорганического происхождения нефти, отрицающих возможность нефтегазообразования в толще осадочных пород. Развитие механохимической модели нефтегазообразования - новый шаг вперед в познании естественных процессов.

Безусловно, эта монография не ставит точку в решении проблемы природного нефтегазообразования и отдельные положения развиваемой концепции вызовут ожесточенные споры, но нельзя не признать, что механохимическая модель представляет собой новый подход к проблеме и расширяет наши представления о природных процессах.

академик
А.А.Трофимук

"Проще поэтому, - оставить в стороне эти сложные построения... и попытаться понять историю нефти, оставаясь в пределах верхних оболочек земной коры, доступных непосредственному изучению."

В.И.Вернадский

ВВЕДЕНИЕ

Образование нефти и газа - сложный природный физико-химический процесс. Нефть и газ могут быть получены как путем синтеза из CO, CO_2, H_2O и H_2, так и путем деструкции высокомолекулярных органических биогенных соединений посредством их декарбоксилирования, дематаксилирования или крекинга. В любом случае описание природного процесса нефтегазообразования должно отвечать фундаментальным законам сохранения вещества и энергии. "В соответствии с этим при решении вопросов генезиса углеводородов главное внимание должно быть направлено на решение проблем наличия и количества исходного вещества, его состава и состояния, источников энергии и энергетического баланса реакций, влияния температуры, давления, катализаторов, времени и других внешних источников, способствующих или противодействующих процессам образования природных нефтей и газов" (Трофимук и др., 1983а, с.13).

Модели природного нефтегазообразования, основанные на представлениях о протекании этого процесса в толще осадочных пород, должны быть адекватны природе по физико-химическим условиям и давать удовлетворительные ответы на следующие вопросы:

1. Что является исходным веществом природного нефтегазообразования, каковы его состав и состояние?

2. Откуда и как берется водород, с присоединением которого изменяется атомное отношение C:H исходных веществ на пути их превращения в углеводороды?

3. Откуда поступает и как реализуется энергия, за счет которой исходное вещество превращается в высококалорийное топливо?

Проводя исследования, мы исходили из представлений об образовании углеводородов в осадочных породах. Цель работы состояла в следующем: на основании теоретического анализа и физического моделирования природного процесса определить физико-химические условия образования углеводородных газов, а также нефтеподобных битумоидов, и результаты опытов сопоставить с природными закономерностями для выявления их адекватности.

Модели природного нефтегазообразования, описанию и анализу которых посвящена данная работа, основаны на представлениях о механохимической активации веществ, т.е. на уже доказанных и достаточно широко освещенных в литературе фактах изменения энергетического состояния, физического строения, химического состава и реакционной способности твердых веществ под действием механических сил.

Анализируя природное нефтегазообразование в свете идей активации веществ под действием механических сил и генерации водорода вследствие взаимодействия воды с окисляющимся минеральным веществом, содержащим сульфидную серу и (или) закисное железо, мы считаем возможным выдвинуть единую концепцию, в рамках которой находят удовлетворительное объяснение все важнейшие вопросы проблемы генезиса нефти и углеводородных газов, а также известные природные закономерности территориального распределения залежей нефти и газа в ассоциации с горными породами определенных типов и приуроченность их к определенным геологическим структурам или регионам.

Главнейший вопрос проблемы нефтегазообразования – об источниках энергии при преобразовании исходных углеродсодержащих веществ в высококалорийное жидкое и газообразное топливо – решается в свете развиваемых представлений об активации минеральных веществ под действием механических сил, например при тонком диспергировании. Диспергирование горных пород и минералов является не простым механическим уменьшением размеров частиц, а сложным физико-химическим процессом изменения энергетического состояния вещества; аккумуляция энергии при диспергировании связана с приростом поверхностной энергии и возрастанием внутренней энергии, обусловленным изменением кристаллического строения и элементного

состава измельчаемого вещества. Дисперсное вещество характеризуется высоким энергетическим потенциалом. Поэтому химические реакции, инициированные механическими силами при измельчении, а также трении частиц при их относительном перемещении или обусловленные аккумуляцией энергии на стадии предварительного измельчения, протекают без значительного повышения температуры во всем реакционном объеме, но по своим конечным продуктам не отличаются от продуктов высокотемпературного процесса.

Многие исследователи вынуждены были признать, что энергетическая сторона превращения органических остатков в нефть не описывается термодинамикой низкотемпературных процессов. Совсем иначе выглядел бы процесс, если бы превращение в нефть сопровождалось притоком энергии высокого потенциала (Добрянский, 1961). Лишь при температуре 100–150 °С и выше реакции образования углеводородов становятся термодинамически допустимыми. Анализируя нефть как равновесную смесь углеводородов, исследователи установили, например, что относительная концентрация изомеров C_9-алкилбензолов в различных нефтях соответствует температуре 450 °С. Аналогичные термодинамические расчеты для C_8-алкилбензолов, изомеров гексана и других углеводородов дали для различных нефтей равновесную температуру 500–700 °С и выше. Столь высокие температуры трудно предполагать в толще осадочных пород, и формирование нефтяных залежей при такой температуре, безусловно, проявилось бы в метаморфизме нефтематеринских (или нефтевмещающих) пород. Отсутствие признаков нагревания этих пород в сочетании с высокотемпературными параметрами равновесных состояний углеводородов, входящих в состав нефти, является тем парадоксом, разрешение которого можно найти только на основе представлений об аккумуляции энергии при диспергировании или в процессе непрерывной подкачки механической энергии в реагирующую систему, например при трении. Энергия, аккумулированная минеральной массой во время ее превращения в тонкодисперсное состояние и не выраженная в повышении температуры вещества, проявляется в том, что реакции, термодинамически разрешенные при 200–350 °С, протекают при комнатной температуре. Расчеты показывают, что только прирост поверхностной энергии при диспергировании минеральных веществ уже компенсирует то увеличение изобарно-изотермического потенциала, которое необходимо для образования углеводородов из органических остатков, при этом

следует иметь в виду, что прирост свободной энергии измельчаемого вещества за счет искажения кристаллической решетки (или аморфизации) в 10–20 раз больше прироста поверхностной энергии. Литификация иловых осадков сопровождается выделением так называемого литификационного тепла, которое выделяется в физико-химических процессах, идущих с уменьшением свободной поверхности и упорядочением структуры.

Активация механическими силами, например, при диспергировании горных пород, является необходимым условием нефтегазообразования при тех P-T-параметрах, которые имеют место в толще осадочных пород. Повышение реакционной способности дисперсных твердых реагентов (угля и минералов) объясняет снижение температуры химических процессов, увеличение скоростей реакции.

Не менее важный вопрос об источнике водорода, необходимого для нефтегазообразования, решается на основе проведенных исследований по моделированию процессов генерации водорода в литогенезе (Молчанов, 1981). Участие свободного водорода в природном органическом синтезе углеводородов как непременное условие его протекания неоднократно отмечалось многими исследователями. Развиваемая концепция коренным образом отличается от представлений наших предшественников по следующим признакам: во-первых, органический синтез в недрах мы представляем как процесс, связанный с вытеснением водорода воды при ее взаимодействии с окисляющимся минеральным веществом в литогенезе, и во-вторых, рассматриваем нефтегазообразование как цепную сопряженно-радикальную реакцию, инициированную водородом в момент его выделения. Реакции, инициированные водородом, протекают на активной поверхности диспергированных частиц в слое адсорбированной воды и контактирующего с ней органического вещества, а по своим последствиям они подобны гидрогенизационному крекингу.

Концепция нефтегазообразования как процесса присоединения выделяющегося в литогенезе водорода в корне меняет представления об энергетике превращения фоссилизованных остатков в углеводороды. Некоторые реакции органических веществ с водородом являются экзотермическими. Экзотермический эффект особенно велик при присоединении атомарного водорода (или "водорода в момент его выделения"). Например, гидрогенизационный крекинг пентана под действием атомарного водорода не только термодинамически разре-

шен в стандартных условиях, но еще порождает активные долгоживущие радикалы:

$$C_5H_{12} + H = C_2H_4 + C_2H_6 + \dot{C}H_3 \qquad \Delta G = -6{,}7 \text{ ккал}$$

Порожденные свободные радикалы служат началом нового органического синтеза, превращая процесс в цепную реакцию. Даже простое воссоединение двух радикалов $\dot{C}H_3$ протекает с выделением 55 ккал.

Участием водорода воды в процессе нефтегазообразования объясняется изотопный состав водорода углеводородов, который ближе к изотопному составу воды, чем к таковому органического вещества растительного или животного происхождения. Это можно рассматривать как косвенное подтверждение развиваемых представлений о мобилизации водорода воды в природном органическом синтезе углеводородов, образующихся в литогенезе.

Второе косвенное подтверждение - появление глинистого запаха, природа которого, как показали специальные исследования, связана с синтезом органических соединений, близких к углеводородам, на поверхности глинистых минералов (Агафонов, Андреева, 1973).

Вопрос о гидрогенизации органических остатков как ведущем процессе нефтегазообразования на долгие годы был снят с обсуждения. Одной из причин этого следует считать принятие гипотезы А.Ф.Добрянского о диспропорционировании водорода. Однако исследования А.Маржека (1972) позволили прийти к следующим выводам:

1. Процесс диспропорционирования водорода следует исключить из рассмотрения геохимических превращений органического вещества.

2. "Результаты работы свидетельствуют о том, что основным геохимическим процессом, приводящим к изменению углеводородного состава высокомолекулярной части нефти, выкипающей выше 200 °С и составляющей 30-65 % массы нефтей, является процесс насыщения водородом" (там же, с.176).

3. Источник водорода, участвующего в насыщении ароматических углеводородов, находится вне нефти.

4. Ароматические углеводороды - не единственные компоненты нефтей, подверженные гидрированию.

Итак, обсуждение природного нефтегазообразования позволяет конкретизировать наши представления, необходимые для обоснованного выбора способов и средств моделирования. Исходным веществом

углеводородного топлива, синтезированного в недрах, могут быть фоссилизированные остатки растительного и животного происхождения, водорастворимые органические соединения и карбонаты или углекислота. Процесс образования углеводородов - это насыщение водородом или гидрогенизация, причем большая роль в этом процессе отводится атомарному водороду ("водороду в момент выделения"). Генерация водорода обусловлена взаимодействием воды с окисляющимся минеральным веществом, содержащим сульфидную серу и (или) закисное железо. Важнейшим условием и восстановления водорода воды, и гидрогенизации углеродсодержащих веществ является тонкое измельчение или непрерывное механическое воздействие на твердые реагенты.

В соответствии с изложенными представлениями о природном процессе были выбраны способы и технические средства физического моделирования природного нефтегазообразования. Основными техническими средствами при моделировании процесса были измельчающие аппараты, представленные либо центробежной планетарной мельницей, либо вибрационным устройством. В герметичных барабанах, установленных в центробежной планетарной мельнице, проводилось тонкое или сверхтонкое измельчение твердых реагентов гетерофазной системы или в таких же герметичных барабанах, установленных на вибраторах, инициировались трибохимические реакции, обусловленные трением частиц твердых реагентов. Реакционная смесь представляла собой водонасыщенную систему, в которой одни твердые реагенты взаимодействовали с водой, вытесняя водород, а другие - углеродсодержащие - гидрогенизировались выделяющимся водородом. Обе реакции протекали одновременно во время приложения механических сил либо выдержки реакционной смеси при комнатной (или повышенной) температуре.

Лабораторные исследования на физических моделях, конечно, не могут воспроизвести природный процесс во всей его полноте и сложности, но позволяют выявить главные тенденции развития экспериментальной системы и определить те самые общие закономерности, на основе которых можно подойти к решению поставленных задач. С целью максимального приближения экспериментальных систем к природным лабораторные опыты проводились с соблюдением следующих элементов подобия:

I) в экспериментах использовались, как правило, горные породы и минералы;

2) концентрации водных растворов лабораторных систем не отличались от концентраций, свойственных природным водам;

3) степень измельчения минеральных веществ в опытах соответствовала дисперсности природных иловых осадков;

4) силы, прилагаемые к измельчаемому веществу, не превышали силы, действующие в природе, например, при измельчении в волноприбойной зоне моря;

5) температура и давление в опытах не выходили за пределы тех величин, которые могут иметь место в толще осадочных пород;

6) величины окислительно-восстановительных потенциальных систем лежали в пределах, свойственных природным системам.

Элементы сходства экспериментальных систем с природными позволяют предполагать, что одни и те же минеральные вещества, оказавшись в одинаковых условиях, прореагируют в природных системах точно так же, как они прореагировали в эксперименте.

Моделируя природный процесс, мы стремились доказать возможность нефтегазообразования в условиях, которые могут иметь место в толще осадочных пород, и, обсуждая известные гипотезы природного нефтегазообразования, показать, насколько они удовлетворяют тем требованиям, которые определены выше.

Моделирование природного нефтегазообразования, основанное на термодинамических расчетах и привязанное к условиям литогенеза, ранее (до наших исследований, первые публикации о которых относятся к 1966 г.) не проводилось.

Предлагаемая концепция нефтегазообразования в литогенезе в тонкодисперсных минеральных системах, основанная на представлениях о выделении водорода при взаимодействии воды с минеральным веществом и насыщении водородом углеродсодержащих веществ, может рассматриваться как альтернатива представлениям о глубинном (мантийном) происхождении нефти.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ В ТОЛЩЕ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

I.I. Физико-химические условия органического синтеза

Теоретический анализ физико-химических условий органического синтеза представлен графически (рис. I.I) в координатах pH-Eh. Использование диаграммы, составленной по расчетам, относящимся к стандартным условиям (25 °С и I атм общего давления), в данном случае можно считать оправданием, так как фотосинтез в биосфере и образование каустобиолитов в толще осадочных пород в первом приближении можно рассматривать как процессы, протекающие в условиях, близких к стандартным.

На диаграмме (см. рис. I.I) буквами "а" и "б" определены верхняя и нижняя границы устойчивости воды: выше линии "а" вода разлагается с выделением кислорода; ниже линии "б" - с выделением водорода. Разложение воды при участии хлорофилла в окислительных условиях (выше линии "а") протекает через стадию перекиси водорода, которая образуется под действием солнечного света в зеленом листе фитотрофов. Несколько ниже верхней границы устойчивости воды проведена линия равновесия H_2O_2/O_2, которая истолкована Сато (Sato, I960) как линия "необратимого кислородного потенциала", выше которой располагается поле фотосинтеза. В его пределах осуществляются реакции ассимиляции углекислоты из воздуха. Суммарная реакция фотосинтеза из CO_2 и H_2O обычно представляется в следующем виде:

$$CO_2 + 2H_2O \xrightarrow[\text{хлорофилл}]{\text{свет}} (CH_2O)< + H_2O + O_2,$$

где $(CH_2O)<$ - радикал, лежащий в основе большинства биогенных органических соединений; O_2 - кислород воды, который выделяется в атмосферу.

Реакция органического синтеза углеводов обычно расписывается:

$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{I2}O_6 + 6O_2 - 674 \text{ ккал},$$

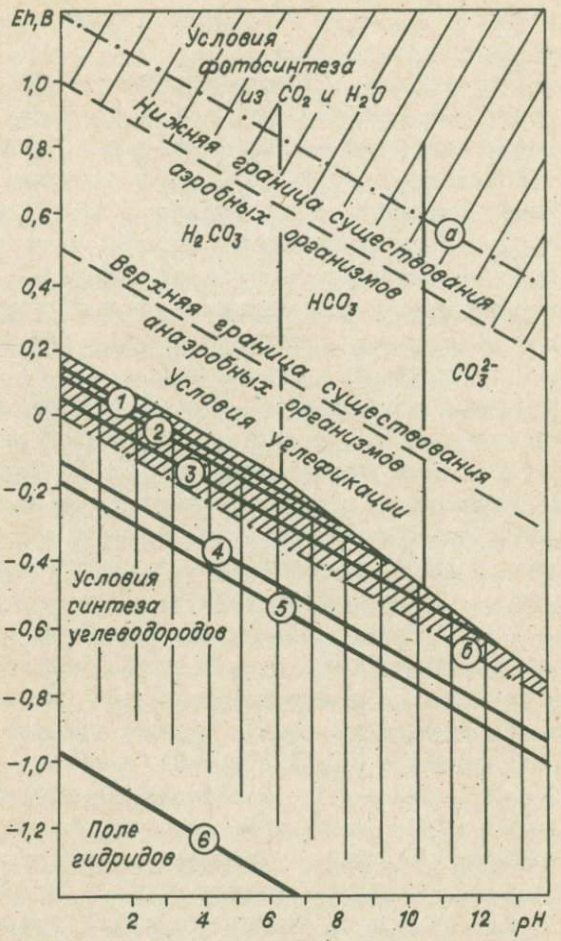


Рис. 1.1. Физико-химические условия органического синтеза в природе (пояснения см. в тексте)

$$6CO_2 + 12H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 6O_2 - 674 \text{ ккал.}$$

однако учитывая, что весь кислород выделяется из воды, ее количество следует удвоить:

Линия необратимого кислородного потенциала, видимо, является нижней границей условий фотосинтеза.

Поле, соответствующее условиям устойчивости органических остатков и углей, выделено (см. рис.I.I) косой частой штриховкой. Верхней границей поля устойчивости служит линия I равновесия углерода и водных растворов H_2CO_3, HCO_3^- и CO_3^{2-}; нижняя граница совпадает с нижней границей поля устойчивости воды. От линии 2 равновесия C/CH_4 вертикальной штриховкой выделено поле устойчивости газообразных углеводородов. В пределах поля устойчивости углей, по расчетным данным, располагается лишь поле устойчивости метана, и обычная в природе ассоциация метана с каменным углем в свете сказанного находит свое объяснение.

Поле устойчивости углеводородов частично перекрывает поле устойчивости углефицированных остатков, но большей своей частью располагается ниже поля устойчивости воды. Следовательно, превращения фоссилизированных остатков в углеводороды лежат за пределами поля устойчивости воды. Поле устойчивости водорода, ограниченное сверху полем устойчивости воды, а снизу - полем устойчивости гидридов, полностью перекрывается полем устойчивости углеводородов, что означает, что условия разложения воды с выделением водорода соответствуют условиям образования углеводородов. Следует отметить, что по мере возрастания отрицательного значения Eh снижается атомное отношение H:C углеводородов: линия 3 характеризует равновесие C_2H_6/C (H:C = 3), линия 4 - равновесие C_2H_4/C (H:C = 2), линии 5 и 6 - равновесие бензол/углерод и ацетилен/углерод (H:C = I). На этом основании можно предполагать, что при дальнейшем увеличении отрицательного значения Eh складываются условия для образования ароматических соединений углерода, а при Eh = -I,I25 В водород образует гидриды. Следовательно, нижняя граница поля устойчивости углеводородов лежит вблизи линии 6 и, скорее всего, определяется линиями равновесия H^-/H^+ (Eh = -I,I25) и H^-/OH^- (Eh = -0,7II - 0,059I pH).

На основе проведенного анализа определены два поля, в пределах которых складываются условия органического синтеза, причем в обоих полях синтез протекает с мобилизацией водорода воды. В верхней части диаграммы (см. рис.I.I) в окислительных условиях

протекает фотосинтез, в процессе которого вода (через перекись водорода) разлагается, выделяя кислород, а ее водород мобилизуется для построения органических веществ, например углеводов. В нижней части диаграммы в восстановительных условиях вода вновь выступает в роли донора водорода, но его мобилизация происходит после восстановления водорода воды до атомарного или молекулярного состояния. Из сказанного следует, что образование органических веществ при фотосинтезе и синтез углеводородов в литосфере протекает с мобилизацией водорода воды, но условия и механизм его усвоения отличаются коренным образом: при фотосинтезе вода окисляется до перекиси водорода, а в литосфере идет восстановление водорода до атомарного или молекулярного; при фотосинтезе имеет место образование перекиси водорода из воды под действием солнечного света и биокатализаторов, а в литосфере водород воды восстанавливается и выделяется в газовую фазу при окислении минеральных веществ; при фотосинтезе выделяется свободный кислород и водород воды входит в состав синтезирующих соединений, а в литосфере при взаимодействии воды с окисляющимся веществом вытесняется свободный водород, который реагирует с органическим веществом (можно сказать, гидрирует его).

Данные теоретического анализа, представленные на рис. I.I, показывают, что синтез органических соединений возможен при 25 ^{0}С и атмосферном давлении как в сильно окислительной обстановке, так и в восстановительных условиях.

Исходя из теоретических предпосылок условия образования углеводородов определяются условиями существования свободного водорода. Этот вывод подкрепляется всем опытом синтеза углеводородов: деструктивная гидрогенизация органических веществ остается самым действенным способом получения углеводородов. Изучение химизма всех этих сложных превращений непосредственно на углях невозможно, и потому, начиная с ранних исследований в области гидрогенизации органического вещества, этот процесс изучался на моделях с использованием простых соединений. Гидрогенизация органического вещества включает реакции насыщения водородом ароматических колец, реакции разрыва и насыщения водородом гетеросвязей С-О, С-S, С-N, С-С, различные реакции изомеризации, а в условиях недостатка водорода - реакции полимеризации и конденсации. Скорости реакции гидрирования ароматических колец определяются

многими факторами, среди них важнейшими являются порядок связи и пространственные затруднения. Следует подчеркнуть, что в природных условиях закономерность зависимости начальной скорости гидрирования от числа и кратности укороченных связей в полициклических углеводородах может в процессе деструктивной гидрогенизации искажаться термодинамическими или адсорбционными ограничениями.

Одновременно с реакциями деструктивной гидрогенизации колец протекает реакция разрыва гетеросвязей C-N, C-S, C-O с образованием сероводорода, воды, а также реакции восстановления или элиминирования функциональных групп. За счет глубокого и быстрого превращения неуглеводородных соединений (главным образом нейтральных соединений и асфальтенов) растет общее количество углеводородов. Из гетероатомов легче всего удаляется сера, затем кислород, и наиболее устойчив азот.

Сернистые соединения, как отмечалось выше, в данных условиях подвергаются деструктивной гидрогенизации быстрее других гетероциклических соединений, и механизм этих превращений относительно прост: связи C-S расщепляются гомолитически, взаимодействие осколков с водородом дает углеводородные соединения и сероводород.

Спирты и карбонильные соединения при наличии свободного водорода также быстро восстанавливаются, занимая промежуточное положение в ряду других кислородных соединений: сложные эфиры ⟶ кетоны ⟶ простые эфиры ⟶ спирты ⟶ фенолы. Их превращения также протекают по радикальному механизму в условиях деструктивной гидрогенизации, которые к настоящему времени достаточно глубоко изучены и обстоятельно рассмотрены в специальной литературе.

Принимая в качестве основного механизма природного процесса нефтегазообразования реакции взаимодействия свободного водорода (или водорода "в момент выделения") с фоссилизированными органическими остатками, мы опираемся на результаты исследований процессов присоединения водорода, восстановленного при реакциях воды с окисляющимся минеральным веществом.

I.2. Геохимические условия образования органических веществ в природе

Условия образования органических веществ в природе, если рассматривать их с геохимических позиций, представляются как узлы пересечения путей миграции углерода и водорода в земной коре. Геохимические круги миграции этих двух элементов (рис. I.2 и I.3) имеют два важных узла пересечения: в биосфере и в литосфере. Концентрация углерода и водорода в биосфере с образованием сложных органических соединений протекает на наших глазах и особых доказательств не требует: ежегодное производство органической массы при фотосинтезе составляет, по оценкам различных авторов, от $I \cdot IO^{I2}$ т (Виноградов, I959) до $0{,}232 \cdot IO^{I2}$ т (Родин и др., I974).

Второй узел пересечения путей миграции углерода и водорода лежит в литосфере, точнее – в массе пелитовых образований. Глинистые породы аккумулируют всю массу рассеянных фоссилизированных остатков, за исключением скоплений каустобиолитов, в залежи горючих полезных ископаемых. Масса дисперсно рассеянного органического вещества, сосредоточенного в глинистых породах, по меньшей мере в I000 раз превышает массу каустобиолитов, сконцентрированных в залежах. Общие представления о количестве углерода и водорода, связанных в природные органические соединения, иллюстрирует табл. I.I. Рассеянное органическое вещество, количество которого на три порядка больше, чем сумма всех других видов органической массы в природе, аккумулировано в глинистых породах; там же концентрируются рассеянные углеводороды, количество которых в десятки и сотни раз больше, чем разведанные и прогнозные запасы нефти и газа.

Осадочные породы одновременно являются главным аккумулятором водорода, который накапливается там преимущественно в виде поровых вод. Осадочные породы, масса которых в I00 раз меньше массы кристаллических пород, содержат столько же поровой воды, сколько ее заключено в кристаллических породах (табл. I.2).

Среди осадочных пород преобладают пелиты: глины, глинистые сланцы, аргиллиты. Их суммарная масса составляет более половины (а по мнению некоторых исследователей, даже до 80 %) общей массы осадочных пород. Глинистые породы являются основным аккумулято-

5309

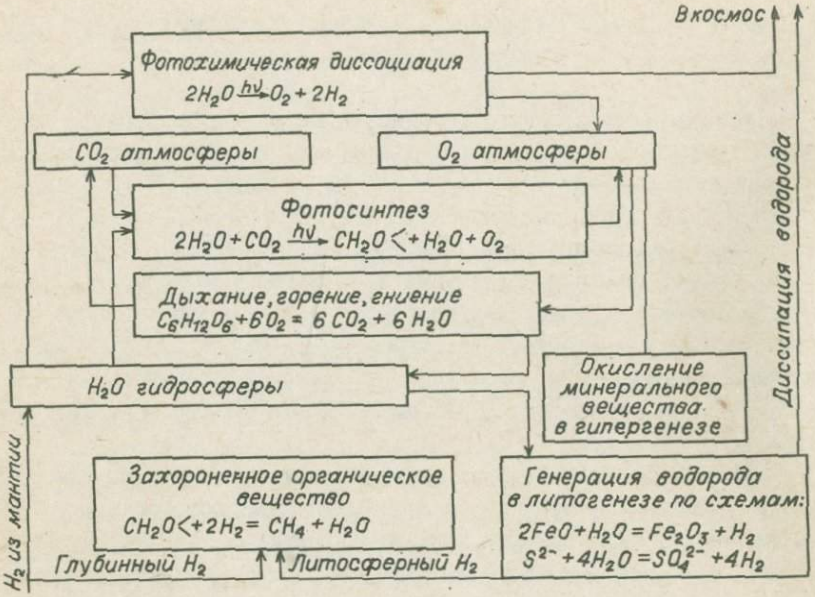


Рис. 1.2. Круговорот водорода в экзогенных процессах

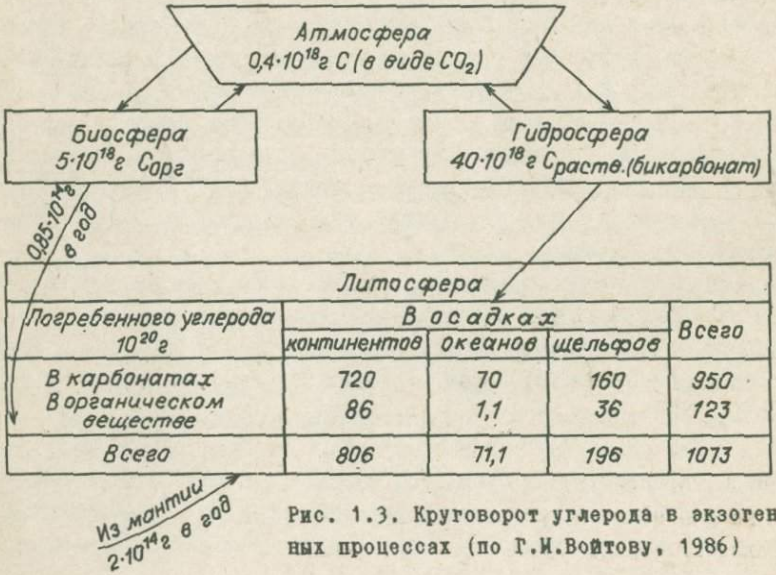


Рис. 1.3. Круговорот углерода в экзогенных процессах (по Г.И.Войтову, 1986)

Таблица I.I

Масса в земной коре углерода и водорода,
связанных в природные органические соединения

Носитель водорода ("органического")	Масса носителя, т	Содержание углерода, %	Масса углерода ("органического"), т	Принятое отношение C:H	Масса водорода ("органического"), т
Изверженные породы	$168 \cdot 10^{18}$	0,00001	$1,8 \cdot 10^{15}$	100	$18 \cdot 10^{12}$
Гидросфера	$1,4 \cdot 10^{18}$	–	–	–	–
Биосфера	$1 \cdot 10^{13}$	10	$1 \cdot 10^{12}$	7	$0,14 \cdot 10^{12}$
Осадочные породы,	$1,8 \cdot 10^{18}$	0,52	$9 \cdot 10^{15}$	8	$1103 \cdot 10^{12}$
в том числе:					
пелиты	$87 \cdot 10^{16}$	1,0	$8,7 \cdot 10^{15}$	8	$1000 \cdot 10^{12}$
карбонаты	$8 \cdot 10^{16}$	0,1	$0,8 \cdot 10^{15}$	8	$100 \cdot 10^{12}$
горючие ископаемые	–	–	$3 \cdot 10^{13}$	10	$3 \cdot 10^{12}$
И т о г о:	$1721 5 \cdot 10^{18}$		$2133 1 \cdot 10^{12}$		$1121 \cdot 10^{12}$

Таблица I.2

Масса поровых вод горных пород (по А.Полдерварту, I957)

Тип пород, вмещающих воду	Масса	
	пород, $I0^{I8}$ т	поровых вод, $I0^{I5}$ т
Кристаллические	I68,0	2I0,0
Осадочные	I,8	202,4

ром водорода. Он концентрируется в них не только в виде поровых вод, но и в виде гидроксил-иона, входящего в состав минералов. Одновременно глинистые породы концентрируют углерод в виде фоссилизированных остатков. Здесь складываются необходимые предпосылки нефтегазообразования по концентрации исходных веществ. Возникает вопрос, могут ли в толще осадочных пород сложиться физико-химические условия нефтегазообразования, описанные выше как условия восстановления водорода при взаимодействии воды с минеральным веществом-восстановителем?

I.3. Восстановление водорода как необходимое условие синтеза углеводородов

Систематический обзор проявлений свободного водорода в ассоциации с осадочными породами, приведенный в работе В.И.Молчанова (I98I), позволяет сделать определенные выводы.

I. Водород является обычным газом осадочных пород. Он распространен в ассоциации с разновозрастными толщами следующих типов: а) соленосными; б) угле-, нефте-, газоносными; в) гипсоангидритовыми; г) глинисто-мергелевыми отложениями различной степени метаморфизма.

2. Характерная особенность проявлений водорода в ассоциации с солями - его приуроченность исключительно к калийным солям, даже при самом тонком переслаивании их с галитом.

3. В пределах угленосных бассейнов и нефтегазоносных площадей водород чаще и в больших количествах проявляется во вмещающих породах и значительно реже - в угольных пластах или горизонтах-коллекторах нефти и горючего газа.

4. Наблюдается тенденция увеличения частоты встречаемости водорода и его относительного содержания в газах, приуроченных к более глубоким горизонтам разреза и к областям развития мощной толщи осадочных пород, характерным для центральных областей седиментационных бассейнов, предгорным прогибам и межгорным впадинам.

5. Геохимическая обстановка, в которой проявляется свободный водород в пластовых водах, характеризуется большими отрицательными значениями окислительно-восстановительного потенциала (Eh = -300 мВ и более); водород ассоциирует с водами двух типов - сульфидно-углекисло-метановыми и сульфидно-углекисло-метаново-азотными.

6. Водород отмечен в ассоциации с водами областей наиболее глубоких впадин и платформенных авлакогенов, где картируются очень высокие температуры (более I50 ^{o}C).

7. Пониженное содержание водорода в породах, прилегающих к залежам нефти и газа, позволяет предполагать, что нефть и горючие газы являются скорее акцептором, нежели донором водорода.

8. По совокупности рассмотренного материала не устанавливается прямой связи проявлений водорода с возрастом горных пород (хотя приуроченность его к более глубоким горизонтам разреза просматривается довольно отчетливо), но с уверенностью можно говорить об ассоциациях водорода с определенными типами осадочных горных пород и термальных вод, а также о конкретных геохимических обстановках, для которых характерно присутствие свободного водорода.

Генерация водорода в литогенезе связана с окислением минеральных веществ, содержащих закисное железо и (или) сульфидную серу. Как известно, глинистые породы концентрируют практически все железо, поступающее в бассейн седиментации: ни карбонаты (за исключением сидеритов), ни пески железо не аккумулируют,что видно по кларкам железа в осадочных породах (Ферсман, I934). Глинистые породы, независимо от их происхождения, характеризуются высокой дисперсностью, а при диспергировании исходных горных пород на пути их превращения в глины обязательно происходит разложение минерального вещества с образованием элементарных оксидов, в том числе и FeO. Свободный оксид Fe (П) реагирует с водой, образуя сначала гидрат Fe (П), а затем магнетит. "При общем давле-

нии I атм гидрозакись железа в конце концов разложится с образованием магнетита, причем водород будет пузырьками выделяться из системы до тех пор, пока процесс разложения не закончится" (Гаррелс, Крайст, 1968, с.162-163). Экспериментальное исследование этого процесса показало, что тонко диспергированные дунит, геденбергит, оливин и оливинит вытесняют водород воды при выдержке в газометрах при комнатной температуре (табл. I.3).

Выделение водорода после измельчения минерального вещества обусловлено его разложением с образованием свободного оксида Fe (II) наряду с другими оксидами (SiO_2, Al_2O_3, Na_2O и др.).

Выделение водорода при окислении сидерита, активированного тонким измельчением, объясняется очень простой схемой: при измельчении происходит разложение карбоната с выделением CO_2. Твердый остаток представлен свежеобразованным оксидом двухвалентного железа, который гидролизуется и окисляется до магнетита:

$$FeCO_3 \rightarrow FeO + CO_2$$

$$FeO + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$3Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2.$$

Точно так же, за счет взаимодействия $FeO + H_2O$, выделяется водород при реакциях активированных измельчением других минералов и горных пород, содержащих двухвалентное железо.

Тонкое диспергирование минерального вещества в воде и в щелочной среде влечет за собой разложение на простые породообразующие оксиды (FeO, Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3 и др.); из них свободный оксид Fe (II) гидролизуется и окисляется с выделением водорода.

Тонкое диспергирование в кислой среде приводит к тому же результату, но через гидролиз солей двухвалентного железа, например, хлорное железо при подщелачивании раствора выпадает в осадок в виде $Fe(OH)_2$. Дальнейшая трансформация гидроксида Fe (II) описана выше.

Рассмотренный механизм выделения водорода при взаимодействии активированного измельчением минерального вещества, содержащего двухвалентное железо, может протекать в гипергенезе, на путях транспортировки минеральных масс текучими водами, при седиментации осадков и на ранних стадиях диагенеза. Участие этого водорода в процессах нефтегазообразования не исключается, но маловероятно. Значительно больший интерес представляет выделение водоро-

Таблица I.3

Выделение водорода при окислении минеральных веществ в водной среде

Измельченный материал	Водная среда	Объем газа, $см^3$	Содержание водорода в газе, %
Сидерит	Раствор NaOH, pH = I0	40	I2,4
-"-	-"-	40	II,7
-"-	-"-	60	8,6
-"-	-"-	60	6,3
-"-	-"-	65	5,4
-"-	Буферный раствор, pH = 9,I8	50	22,0
Дунит	Вода	60	I7,2
-"-	IN раствор NaOH	50	I,7
-"-	IN раствор HCl	50	I7,0
Оливинит	IN раствор NaOH	50	0,07
-"-	-"-	54	0,I4
-"-	5% раствор H_2SO_4	50	I,85
Геденбергит	5% раствор H_2SO_4	50	I,93
Оливин	Буферный раствор, pH = 0,96	50	I7,6
-"-	-"-	50	27,5

да. Здесь оно на более поздних стадиях литогенеза обусловлено окислением главным образом сидерита и шамозита при их взаимодействии со слабощелочными водами при температуре выше I00 °С. Так, при автоклавном выщелачивании глинозема из бокситовых руд, содержащих сидерит, зафиксировано выделение водорода, обусловленное реакцией образования магнетита:

$$3FeCO_3 + 6NaOH = Fe_3O_4 + 3Na_2CO_3 + 2H_2O + H_2\cdot$$

Данная реакция протекает при температуре выщелачивания глинозема (205–220 °С) и приводит к полному исчезновению сидерита.

Из технологии глиноземного производства можно позаимствовать и второй пример генерации водорода при окислении минерала осадочного генезиса: при автоклавном выщелачивании глинозема из руд, содержащих шамозит ($4FeO\cdot Al_2O_3\cdot 3SiO_2$), последний нацело разлагается с образованием натриевого алюмосиликата, мелкодисперс-

ного магнетита и с выделением водорода в количестве, эквивалентном окислившейся части FeO (Лайнер, 1961). Сидерит и шамозит, минералы осадочного генезиса, - представители минералов со "свободной" (реакционноспособной) закисью железа. Минералы магматического генезиса (биотит, геденбергит, оливин) не содержат свободной закиси железа, и прямое взаимодействие воды с этими минералами исключается: требуется предварительная операция - вскрытие FeO. Подобно тому, как вскрытие свободного глинозема при деструкции нефелина достигается его спеканием с содой или обработкой соляной кислотой, вскрытие FeO производится при деструкции магматогенных минералов. В наших опытах оно достигается сверхтонким измельчением, а в опытах Д.В.Калинина (1967), исследовавшего условия гидротермального синтеза андрадита, вскрытие FeO и его реакции окисления с выделением водорода наблюдались при воздействии на геденбергит водными растворами хлористого кальция и при взаимодействии геденбергита с кальцитом в щелочной среде (Калинин, 1962).

Аналогично выделение водорода при окислении FeO, входящего в состав биотита, зафиксировали А.И.Цветков и Е.П.Вальяшихина (1956).

Нами экспериментально изучена генерация водорода при кипячении и нагревании минеральных веществ, содержащих двухвалентное железо. Результаты опытов представлены в табл. I.4. Опыты показали, что кипячение и нагревание исходных веществ, взятых в отдельности, к выделению водорода не приводят, но кипячение соединений Fe (II) в щелочной среде сопровождается выделением водорода. Особенно показательны в этом отношении опыты по нагреванию веществ в вакуумированной запаянной ампуле, где выделение воды связано с разложением кристаллогидратов. Если берется кристаллогидрат с кислотными свойствами, например $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, то выделение водорода не фиксируется, но если берется щелочной кристаллогидрат $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, то выделение водорода имеет место. То есть необходимой предпосылкой генерации водорода является гидролиз солей двухвалентного железа, протекающий в щелочной среде; дальнейшее окисление гидроксида Fe (II) обеспечит выделение водорода (Молчанов, Архипенко, 1966; Голосов и др., 1966).

Таким образом, на основании приведенных опытов и примеров можно сделать вывод о том, что на всех стадиях литогенеза может

Таблица I.4

Выделение водорода
при кипячении и нагревании химических веществ и минералов,
богатых двухвалентным железом

№ п/п	Реагирующее вещество	H_2, %	Примечание
	При кипячении		
I.	$FeCl_2 + H_2O$	-	
2.	$CaCO_3$ в 5 % р-ре $FeCl_2$	-	Образуется $FeCO_3$
3.	$CaCO_3$ в 5 % р-ре $FeCl_2$ (избыт.)	-	-"-
4.	$CaCO_3$ (избыт.) в 5 % р-ре $FeCl_2$	-	-"-
5.	$FeCl_2 + NaOH$	0,05	pH = I4
6.	$FeCl_2 + NaOH$	0,076	pH = I2
7.	$FeSO_4 + NaOH$	0,05	pH = I4
8.	$FeCl_2 + NaOH$	0,I	pH = I0
9.	$FeO + H_2O + CaCO_3$	0,25I	pH = 8,2
I0.	$FeO + H_2O + HCl$	0,377	pH = 6,8
	При нагревании в вакуумированной пробирке		
II.	$FeO_4 + H_2O$	-	Пары воды
I2.	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	-	-"-
I3.	$FeSO_4 + CaCO_3 + H_2O$	-	-"-
I4.	$FeO + H_2O$	0,I4I	-"-
I5.	$FeO + Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	-	-"-
I6.	$FeO + Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	2,I7	-"-
I7.	$FeSO_4 + NaOH + H_2O$	I,78	-"-
I8.	$FeCl_2 + NaOH + H_2O$	9,25	-"-
I9.	$FeO_4 + Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,276	-"-
20.	Геденбергит + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	-	-"-
2I.	Геденбергит + $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,83	-"-
22.	Геденбергит + $Ca CO_3 + H_2O$	0,II5	-"-
23.	Оливин + $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,II5	-"-
24.	Биотит + $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,I88	-"-

иметь место выделение водорода вследствие окисления водой FeO, входящего в состав минеральной массы. *Выделение водорода* в свете изложенного представляется как глобальный геохимической про-

Таблица I.5

Изменение валового содержания оксидов железа
в процессе превращения магматических пород в осадочные

По Ферсману (I934)				По Гаррелсу, Маккензи (I974)			
Оксиды железа	Средняя извержен-ная порода	Средняя осадоч-ная по-рода	Раз-ность	Средняя магма-тическая по-рода	Сланцы	Песча-ники	Раз-ность
Fe_2O_3	25,9	37,27	+II,37	29	36	2	+9
FeO	34,4	22,37	-I2,03	33	26	2	-5

цесс, связанный с образованием глинистых пород вообще и особенно постседиментационных превращений, отложений сидеритовой, сидерит-шамозитовой и шамозитовой фаций (Молчанов и др., I968). Масштабы выделения водорода в связи с окислением железа магматических пород при их превращении в осадочные определяются по разности кларка закисного (или окисного) железа. В табл. I.5 представлены исходные данные для такого расчета.

В табл. I.5 показано уменьшение количества FeO и соответствующее возрастание содержания Fe_2O_3 в процессе превращения магматических пород в осадочные. Расчет выделения водорода можно вести как по приросту количества Fe_2O_3, так и по убыли FeO. Образование каждого килограмма средней осадочной породы сопровождается окислением I2 г FeO (Ферсман, I934). Согласно данным Гаррелса и Маккензи (I974), образование I кг сланца сопровождается окислением 7 г FeO. Приняв последнее значение, считаем, исходя из уравнения $2FeO + H_2O = Fe_2O_3$, что образование I т сланца сопровождается разложением I,8 кг воды с выделением 0,I кг водорода. Массу пород, образование которых сопровождалось выделением водорода, принимаем по табл. I.6.

Согласно приведенному выше расчету, выделение водорода в связи с накоплением сланцев составит $87 \cdot 10^{12}$ т в докембрии и $86 \cdot 10^{12}$ - в фанерозое. К этому следует добавить выделение водорода в связи с накоплением вулканогенно-осадочных пород: $38 \cdot 10^{12}$ т - в докембрии и $48 \cdot 10^{12}$ т - в фанерозое.

Таблица I.6

Массы осадочных пород, 10^{14} т
(по Гаррелсу, Маккензи, 1974)

	Известняки	Сланцы	Песчаники	Вулканогенно-осадочные	Сумма
Докембрий	900	8700	600	3800	14000
Фанерозой	2600	8600	2000	4800	18000
И т о г о:	3500	17300	2600	8600	32000

Суммарная возможная генерация водорода при формировании осадочной оболочки Земли, рассчитанная по сумме осадочных пород, не перешедших в ранг метаморфических (кристаллических) сланцев, составит $259 \cdot 10^{12}$ т (из них $134 \cdot 10^{12}$ т – в фанерозое). Количество разложившейся воды в этом процессе составит $2331 \cdot 10^{12}$ т, или приблизительно 0,13 % современной массы гидросферы.

Вторым по значению элементом, с окислением которого в экзогенных условиях связывается восстановление водорода, является сульфидная сера. Ее окисление до сульфат-иона в общем виде представляется уравнением

$$S^{2-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 4H_2.$$

Эта реакция в природном процессе усложняется участием воздушного кислорода, обменом катионов (например, окисляется сульфид железа, а образуется сульфат кальция) и другими попутными реакциями, но общий смысл от этого не меняется. Участие воздушного кислорода не меняет существа процесса и рассчитываемых на его основе количественных отношений разложения воды и выделения водорода, так как весь кислород атмосферы есть продукт разложения воды.

Образование сульфат-иона при окислении сульфидов во взаимодействии их с водными растворами исследовалось экспериментально (Молчанов, Селезнева, 1982; Смагунов и др., 1976). Исследования показали, что пирит, активированный сверхтонким измельчением, окисляется во взаимодействии с водой. Окисление сопровождается вытеснением водорода и приводит к образованию сульфат-иона, элементарной серы и гидросульфатов железа, которые после гидролиза переходят в магнетит с вытеснением водорода по рассмотренной выше схеме (табл. I.7).

Таблица I.7

Восстановление водорода при окислении сульфидной серы

Измельченный материал	Объем газа, $см^3$	Состав газа, %					pH после измельчения	Содержание SO_4^{2-}, мг/мл
		H_2	N_2	O_2	CO_2	Сумма		
Пирит	49	5,65	85,0	9,25	0,0	99,9	5,6	0,0074
Пирит + кальцит	50	37,0	49,0	I,80	II,I	98,9	8,4	2,400
Пирит + магнезит	50	32,7	5I,0	2,I0	I4,0	99,8	8,6	2,I20

Рентгенографические исследования твердых продуктов окислительной деструкции пирита после его активации сверхтонким измельчением в водной среде показали превращение пирита в рентгеноаморфное состояние и одновременно образование новых фаз. Появление сульфатных соединений зафиксировано ИК-спектроскопией. Повторный рентгеновский анализ, выполненный через полгода, позволил установить образование натроярозита $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ при измельчении пирита в растворах NaCl и $NaNO_3$, а при наличии в растворе ионов калия образуются ярозиты $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. Методами термического анализа (Корнева, Селезнева, I983) и высокотемпературной дифрактометрии (Смагунов и др., I976) установлено, что активированный измельчением пирит окисляется при нагревании без выделения SO_2, а прямым переходом в сульфаты железа, которые при дальнейшем повышении температуры разлагаются с образованием гематита.

На основании проведенных исследований механизм окисления пирита при его измельчении в воде (или водных растворах) представляется следующим образом: на первой стадии выделяется элементарная сера $FeS_2 \rightarrow FeS + S$. Весьма активный в момент образования моносульфид железа немедленно реагирует с водой с образованием парабутлерита $FeSO_4(OH)$ и вытеснением водорода, а при наличии ионов щелочных металлов образуются обычные ярозиты.

Экспериментальные исследования окисления сульфидов позволяют подойти к количественному определению масштабов разложения

воды и генерации водорода в процессе образования сульфат-иона по масштабам накопления сульфатных отложений и содержанию сульфат-иона в морской воде.

В соответствии с уравнением

$$S^{2-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 4H_2$$

образование I т сульфат-иона сопровождается разложением 0,75 т воды, восстановлением 0,08 т водорода и литификацией 0,742 т кислорода.

Для дальнейших расчетов воспользуемся данными М.А.Каркова (1978), подсчитавшего объемы сульфатных пород континентов. Всего в отложениях палеозоя содержится 62,9 км^3 сульфатных пород, или $I6I0{,}65 \cdot I0^{I2}$ т сульфат-иона. Для образования указанного количества сульфат-иона потребовалось $755{,}4 \cdot I0^{I2}$ т кислорода, который заимствован у воды с освобождением $90{,}2 \cdot I0^{I2}$ т водорода.

Аналогичных расчетов масштабов сульфатонакопления по мезозою и кайнозою не имеется, но следует полагать, что они несколько ниже, чем в палеозое, поэтому в дальнейшем мы принимаем генерацию водорода на уровне $80 \cdot I0^{I2}$ т.

Возможная генерация водорода в связи с образованием сульфат-иона морской воды основана на следующих величинах. Морская вода содержит 2,65 г/л сульфат-иона (Гаррелс, Маккензи, I974). Объем морских вод $I{,}5 \cdot I0^{2I}$ л. Отсюда общее количество сульфат-иона в водах Мирового океана составит $4 \cdot I0^{I5}$ т. Образование такого количества сульфат-иона должно сопровождаться восстановлением водорода в количестве $340 \cdot I0^{I2}$ т.

Наконец, обсуждая вопросы разложения воды в экзогенных процессах и мобилизации водорода (или кислорода) в окислительно-восстановительных реакциях, идущих с участием воды, следует рассмотреть масштабы мобилизации водорода в процессе формирования кислородной атмосферы. Масса кислорода современной атмосферы Земли равна $I{,}2 \cdot I0^{I5}$ т. Если считать, что его выделение всецело обусловлено фотосинтезом и протекало по схеме

$$CO_2 + 2H_2O \rightarrow (CH_2O) + O_2 + H_2O,$$

то этот процесс сопровождался разложением $I350 \cdot I0^{I2}$ т воды, водород которой в количестве $I50 \cdot I0^{I2}$ т вошел в состав органических веществ, синтезированных фитотрофами.

Следует еще раз подчеркнуть, что во всех приведенных расче-

Таблица I.8

Сводный расчет разложения воды
и генерации водорода в экзогенных процессах

Процесс	Использовано воды, $n \cdot 10^{12}$ т	Восстановлено водорода, $n \cdot 10^{12}$ т
Образование железистых кварцитов в нижнем палеозое	II700	I300,0
Формирование сланцев в докембрии	783	87,0
Формирование вулканогенно-осадочных пород в докембрии	342	38,0
Формирование глинистых пород в фанерозое	774	86,0
Формирование вулканогенно-осадочных пород в фанерозое	432	48,0
Образование сульфатов палеозоя	845,6	90,2
Образование сульфатов мезо-кайнозоя	720	80,0
Образование сульфат-иона морской воды	3000	340,0
Выделение кислорода атмосферы	I350	I50,0
И т о г о:	I997I,6	22I9,2

тах во внимание не принимается в р е м я действительно протекавшего процесса и действительный путь окисления. Окисление серы могло протекать в зоне окисления сульфидных руд с участием атмосферного кислорода, образованный сульфат-ион сколь угодно долго был в составе морской воды и в какое-то время осадился в виде гипса. Однако независимо от этого необходимое количество кислорода было взято у воды, и эквивалентное количество водорода восстановлено. Восстановленный водород мог войти в состав органических веществ, синтезированных зелеными растениями, или мог быть реализован при синтезе битуминозных веществ в недрах.

В связи с этим интересно сопоставить масштабы генерации водорода в экзогенных процессах и масштабы его аккумуляции в органическом синтезе (табл. I.8 и I.9).

Расчет количества водорода, связанного в природные органические вещества, был проведен нами (Молчанов,I98I) на основе

Таблица I.9

Количество углерода и водорода, связанных в природные органические соединения

Класс природных органических соединений	Общая масса ОВ, 10^{12} т	Процентное соотношение элементов в данном классе ОВ		Абсолютная масса элементов в данном классе ОВ, 10^{10} т	
		Углерод	Водород	Углерод	Водород
I. Биомасса	5,0	65,5	9,5?	328,0	47,5
II. Неразложившееся органическое вещество:					
а) водорастворимое	I,0	57,0	7,7	57,0	7,7
б) нерастворимое (торф, сапропель, гумус и т.п.)	5,0	54,I	6,8?	270,0	34,0
III. Метаморфизованное органическое вещество:					
а) общие геологические запасы углей	I6,8	70	5,0	II76,0	84,0
б) рассеянное угольное вещество	I0000,0	84,2	I0?	842000,0	I00000
IУ. Природные углеводороды:					
а) нефть в промышленных залежах	2,0	8I,0	I5,0	I62,0	30,0
б) нефть в промышленных скоплениях	5,0	8I,0	I5,0	405,0	75,0
в) рассеянные углеводороды	77,5	72,5	8,0	56I8,8	620,0
И т о г о в био- и стратисфере Земли				90I6	898,2
В с е г о, включая рассеянное угольное вещество				$0{,}85 \cdot 10^{16}$	$10I \cdot 10^{13}$

Таблица I.IO

Количество водорода,
входящего в состав природных органических соединений*

Органические соединения	Количество углерода, IO^{IO} т	Принятое отношение C:H	Количество водорода, IO^{IO} т
Биосфера	54,0	6,9	7,8
Органическое вещество в воде Мирового океана	280,0	7	40,0
Органическое вещество современных морских и пресноводных осадков	77,0	8,2	9,4
Стратисфера (органическое вещество морских и пресноводных отложений)	360000,0	8,4	43000
Горючие ископаемые:			
уголь	5000,0	I2,0	4I8,0
нефть	I90,0	5,4	35,2
горючие сланцы	35,0	9	3,9
газ	300,0	3	I00,0
И т о г о:	$366 \cdot IO^{I3}$		$4361I \cdot IO^{IO}$

*Расчеты сделаны на основании данных Э.М.Галимова (I967) о массе $C_{орг.}$

опубликованных материалов, содержащих сведения о массе органического углерода в биосфере и стратисфере. Расчет по данным А.П.Виноградова (I959), М.Е.Альтовского и др. (I962), П.П.Лазарева (I959), Н.М.Страхова (I954), Н.Б.Вассоевича и др. (I967) привел нас к величине $IOIO \cdot IO^{I2}$ аккумулированного водорода (см.табл.I.9). В.А.Соколов (I948) считает, что масса "органического водорода" в земной коре составляет $I030 \cdot IO^{I2}$ т.

Приведем два, как нам кажется, наиболее обоснованных расчета: один – на основе масс органического углерода, по данным Э.М.Галимова (I967) (табл.I.IO), и второй – на основе массовых анализов содержания $C_{орг}$ в породах различного возраста (Ронов, I976; табл. I.II).

Как видно из приведенных расчетов, количество водорода в

Таблица I.II

Количество водорода в осадочных породах континентов*

Стратиграфический интервал	Масса пород, 10^{15} т			Масса CO_2, 10^{15} т		Среднее содержание углерода в осадочных породах, %		Масса углерода, 10^{15} т		Масса водорода, 10^{12} т
	осадочных	вулканогенных	общая	в карбонатных породах	в карбонатных примесях	$C_{орг}$	$C_{карб}$	$C_{орг}$	$C_{карб}$	
Кайнозой	140,0	20,1	160,1	9,45	2,96	0,81	2,39	1,13	3,38	134,5
Мезозой	462,5	98,2	560,7	47,80	10,93	0,66	3,43	3,05	16,02	363,0
Палеозой	703,6	173,7	877,3	110,99	16,03	0,44	4,84	3,09	34,64	367,8
Верхний протерозой	210	50	260	35,20	1,50	0,26	4,72	0,60	10,00	71,4
И т о г о:	1516,1	342,0	1858,1	203,44	31,42	0,52	4,17	7,87	64,04	936,7

*Расчеты сделаны на основании данных А.Б.Ронова (1976) о распределении углерода в стратисфере.

составе природных органических веществ не меньше $436 \cdot 10^{12}$ т и вряд ли значительно больше $1000 \cdot 10^{12}$ т; расчет по восстановлению водорода воды в природных процессах (см. табл. I.8) вдвое перекрывает указанный интервал. Для столь приблизительных расчетов сходимость результатов вполне удовлетворительная: сколько водорода воды восстановлено, столько его содержится в органических соединениях, синтезированных в природе, плюс диссипация его в космос. Это сопоставление дает основание предполагать, что механизм органического синтеза в природе за счет водорода воды может служить основой при моделировании нефтегазообразования.

В последние годы (Орленок, 1987) появились цифровые данные о масштабах поступления эндогенной воды в земную кору и потерь земной гидросферы вследствие разложения воды в экзогенных процессах, на основании расчета баланса вод получена величина ежегодного поступления воды $3,6 \cdot 10^{11}$ т/год.

Если принять, что ежегодное поступление воды приблизительно равно ее ежегодному расходу в экзогенных условиях, то баланс выразится следующим расчетом:

П р и х о д: ежегодное поступление эндогенных вод $3,6 \cdot 10^{11}$ т.

Р а с х о д:

I) годовое потребление воды в органическом синтезе фитотрофов, исходя из годовой производительности биосферы ($36 \cdot 10^{10}$ т/год) . . . . . $2,16 \cdot 10^{11}$ т

2) расход воды на окисление горных пород в объеме годового сноса рек с континентов и абразии морских берегов с образованием осадочных пород в массе $3,5 \cdot 10^{10}$ т/год . . . . . $0,012 \cdot 10^{11}$ т

3) насыщение водой образующихся осадочных пород $0,17 \cdot 10^{11}$ т

4) фотохимическая диссоциация воды в верхних слоях атмосферы . . . . . $1,26 \cdot 10^{11}$ т

И т о г о . . . . . $3,6 \cdot 10^{11}$ т

Масштабы фотохимической диссоциации воды в верхних слоях атмосферы и связанные с ними масштабы диссипации водорода в космическое пространство количественно не определены и приняты как разность между приходом и расходом воды. Приведенный баланс в то же время показывает, что относительное количество воды, расходуемой на окисление минеральных масс в седиментогенезе и в литогенезе, не составляет сотой доли воды, реализуемой в процессе фотосинтеза растительным миром.

Можно предполагать, что в настоящее время сложилось почти равновесное состояние: приход эндогенной воды равен расходу ее в экзогенных процессах. При экстраполяции расчетных данных на геологическую историю Земли следует, во-первых, вычесть массу вод гидросферы и литосферы, накопившихся в земной коре вследствие превышения прихода над расходом, а во-вторых, принять в расчет не только окислительные процессы, связанные с формированием осадочной оболочки Земли, но и всей литосферы. Однако и в этом случае масса эндогенной воды в 10 раз больше суммарного ее расхода на окисление и разложение в экзогенных условиях. Видимо, имеющихся данных все-таки недостаточно, чтобы подвести глобальный баланс.

I.4. Энергетические основы природного нефтегазообразования

Обычно природное нефтегазообразование связывают с подтоком энергии из глубинных источников или условия нефтегазообразования относят на большие глубины. Не отрицая существования глубинных источников энергии, мы не будем рассматривать их роль в природном нефтегазообразовании: наше внимание целиком приковано к моделям, основанным на представлениях об участии в этом процессе аккумулированной энергии, которая накапливается минеральным веществом в гипергенезе и разряжается в литогенезе.

Новые представления об энергетике литогенеза, основанные на исследовании механоактивации минеральных веществ при диспергировании, получили развитие сравнительно недавно. Методологической основой этого направления служат новейшие достижения механохимии неорганических веществ, которая изучает физико-химические явления, обусловленные механическими силами. Наиболее яркие проявления механохимических превращений минерального вещества наблюдаются или при его тонком измельчении, или как спонтанные явления в тонкодисперсных минеральных системах.

Диспергирование веществ, каким бы путем оно не происходило, – процесс эндотермический. Подводимая энергия в виде механической, тепловой или химической расходуется на нарушение сплошности твердого тела, увеличение его свободной поверхности (соответствен-

но, увеличение поверхностной энергии) и различные сопутствующие физико-химические явления, такие, как излучение световых и звуковых волн и физико-химические изменения строения и состава измельченного твердого вещества. Энергия, затраченная в процессе диспергирования, частично рассеивается с излучением, а частично аккумулируется дисперсным веществом, повышая запас его потенциальной энергии. Рассмотрим детальнее изменение свободной энергии и энтальпии вещества при увеличении его свободной поверхности.

Любое твердое тело характеризуется величиной удельной поверхностной энергии (σ эрг/см^2), которая выражает максимальную полезную работу образования I см^2 новой поверхности. Работа по увеличению свободной поверхности на ΔS выражается произведением $\sigma \cdot \Delta S$, что равно приросту поверхностной энергии вещества. Максимальная полезная работа внешних сил при неизменных давлении и температуре равна (по определению) изменению изобарно-изотермического потенциала (ΔG), следовательно, $\Delta G = \sigma \cdot \Delta S$.

Изменение свободной энергии ΔG вещества связано с растворимостью, упругостью пара, температурой фазовых переходов и константой химического равновесия известными уравнениями:

$$\Delta G = RT\ln\frac{P_r}{P_\infty}; \quad \Delta G = RT\ln\frac{C_r}{C_\infty}; \quad \Delta G = \frac{\Delta T}{T_{ф.п.}}; \quad \Delta G = RT\ln K,$$

где P_r и P_∞ – равновесная упругость пара над частицами с кривизной поверхности радиуса r и над плоской поверхностью; C_r и C_∞ – равновесная растворимость вещества с кривизной поверхности радиуса r и плоской поверхностью; $T_{ф.п.}$ и λ – температура и скрытая теплота фазового перехода; K – константа химического равновесия.

Возрастание свободной энергии ΔG при диспергировании переводит минеральное вещество в термодинамически неустойчивое состояние, и оно начинает энергично взаимодействовать с жидкостями и газами, возгоняется, испаряется или растворяется. Если кристаллическое вещество до диспергирования было устойчиво по отношению к воздействию внешней среды, то после диспергирования оно становится неустойчивым.

Образование новой поверхности в изотермическом процессе сопровождается поглощением тепла из окружающей среды, что означает

увеличение энтропии системы. Поэтому полная работа диспергирования с увеличением свободной поверхности на ΔS см^2 выражается

$$A^I = (\lambda + q)\Delta S,$$

где q - скрытая теплота образования I см^2 новой поверхности. Соответственно изменение энтальпии в процессе диспергирования:

$$\Delta H = (\sigma + q)\cdot\Delta S \quad .$$

Изменение энтальпии в процессе превращения вещества, как известно, не зависит от пути, по которому протекал процесс, и однозначно определяется как разность начального и конечного состояний:

$$\Delta H = H_2 - H_I .$$

Следовательно, каким бы путем не образовалась тонкодисперсная минеральная система (механическое перетирание, чисто химическое выветривание или совокупность механического и химического воздействия), изменение ее энтальпии (аккумуляция энергии) однозначно определяется разностью начального и конечного состояний. Ростом энтальпии при диспергировании измеряется изменение энергетического состояния твердых веществ, и в самом общем определении активация при диспергировании есть изменение запаса потенциальной энергии вещества.

Активация при диспергировании - сложный многоступенчатый физико-химический процесс изменения физического состояния, элементного состава и химических свойств минералов. На основании изучения активации под действием механических сил условно выделяются четыре ступени активации, в идеализированной схеме представленные в виде табл.I.I2, в которой приведены расчетные формулы для вычисления изменения энергетического состояния.

Первая ступень активации имеет место на стадии механического воздействия, которая предшествует разрушению. Механические силы еще не вызывают разрушения материала, так как не превышают его предела прочности, но они уже нарушают строение вещества. В нем формируются зоны остаточных напряжений и появляются дефекты кристаллической решетки.

Вторая ступень активации соответствует стадии разрушения. Энергия, аккумулированная в зонах остаточных напряжений, разря-

Таблица I.I2

Ступени механоактивации веществ

Ступени механоактивации при механическом воздействии	Методы выявления механоактивации веществ	Расчет изменения энергии системы после активации механическими силами
I	2	3
I. Формирование зон остаточных напряжений, обусловленных статическим сдвигом атомов из своих "нормальных" положений (нарушенность параметров кристаллической решетки или изменение межатомных(межионных) расстояний в структуре вещества), под действием сил, не превышающих предела прочности.	Визуально в поляризованном свете, по изменению ширины и интенсивности полос на дифрактометрах, по повышению растворимости, химической активности вещества и т.д.	Прямые методы: а) по площади петли гистерезиса на диаграмме "деформация-напряжение"; б) по изменению интегральной интенсивности линий на дифрактограмме. Косвенные методы: а) по известным соотношениям изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG с растворимостью, упругостью пара, температурой и теплотой фазовых переходов $\Delta G = RT\ln\frac{P_r}{P_\infty}$; $\Delta G = RT\ln\frac{C_r}{C_\infty}$; $G = \frac{\lambda\cdot\Delta T}{T_{ф.п.}}$, где C_∞ и P_∞ – равновесная растворимость вещества и упругость пара, C_r и P_r – те же величины при заданных условиях эксперимента, λ и $T_{ф.п.}$ – скрытая теплота и температура фазового перехода; б) по соотношению ΔG и уменьшению энергии активации ΔE с константами равновесия и скорости реакций

I	2	3
		$\Delta G = RT\ln \frac{K_{р(д)}}{K_{р(и)}}$, $\Delta G = RT\ln \frac{K_{(д)}}{K_{(и)}}$, где $K_{р(д)}$ и $K_{р(и)}$ – константы равновесия в системе "жидкость–твердое" соответственно для деформированных (д) и идеальных (и) кристаллов, $K_{(д)}$ и $K_{(и)}$ – константы скорости реакций деформированных и идеальных кристаллов.
II. Образование новой поверхности и сгущение энергии в поверхностном слое на границе раздела фаз.	Замером частиц, измерением свободной поверхности (например, методом БЭТ), методами дисперсионного анализа и т.п.	а) по формуле Томпсона $\Delta G = \frac{2\sigma V}{r}$, где σ – поверхностное натяжение (удельная поверхностная энергия), V – мольный объем, r – радиус частиц; б) по В.Д.Кузнецову (1954): $И_з = \sigma - T\frac{\partial\sigma}{T} = \quad + q$, где $И_з$ – увеличение полной энергии системы в изотермическом процессе увеличения поверхности раздела фаз на I $см^2$; σ – работа образования I $см^2$ поверхности раздела (удельная поверхностная энергия); $q = -T\frac{\partial\sigma}{\partial T}$ – скрытая теплота образования I $см^2$ новой поверхности.
III. Переход вещества в новую модификацию без изменения химического состава	По изменению цвета, методами рентгенографии и др.	По изменению стандартной свободной энергии образования вещества ΔF° метациннабарит $\rightarrow$ ΔF° киноварь

I	2	3
состава, например, киноварь → метациннабарит, $PbO_{желтый}$ $PbO_{красный}$.		$\Delta F^{\circ} = \Delta F^{\circ} PbO_{желтый} \rightarrow \Delta F^{\circ} PbO_{красный}$.
IУ. Аморфизация кристаллического вещества без изменения его химического состава (без растворения или возгонки отдельных компонентов или вещества в целом), например, кварц → аморфный кремнезем.	По исчезновению полос на дебаеграммах признаков фазовых переходов (например, $\alpha \rightarrow \beta$ кварц), по данным ИК-спектроскопии и др.	По изменению стандартной свободной энергии образования вещества $\Delta F^{\circ} SiO_{2 аморф.} \rightarrow \Delta F^{\circ} SiO_{2 кристал.}$
У а. Изменение координационного числа в кристаллической структуре, например, $Al^{IY} \rightarrow Al^{YI}$.	Рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, метод Мессбауэра и др.	По разности термодинамических функций твердого раствора и механической смеси компонентов того же состава (x_I и x_2 – мольные доли первого и второго компонентов: $\Delta G_{см}(x_I, x_2) = \Delta G_{тв.р-р}(x_I, x_2) - x_I \Delta G_1 - x_2 \Delta G_2 = H_{см} - T_{\Delta} S$ $\Delta H_{см}(x_I, x_2) = H_{тв.р-р}(x_I, x_2) - x_I H_I - x_2 H_2$ $S_{см}(x_I, x_2) = S_{тв.р-р}(x_I, x_2) - x_I S_I - x_2 S_2$, где $\Delta H_{см}$, $\Delta S_{см}$ – теплота и энтропия смешения соответственно.
У б. Ионное замещение без изменения кристаллической структуры, например; Mg^{2+} на Fe^{2+} Al^{3+} на Fe^{3+}		

I	2	3
K^+ на $(H_3O)^+$		$H_{см}(x_I,x_2) \approx \Delta U(x_I,x_2) \approx \begin{cases} U_{тв.р-р} - x_I U_I - x_2 U_2 \\ E_{тв.р-р} - x_I E_I - x_2 E_2 \\ \Delta H_{тв.р-р} - x_I \Delta H_I - x_2 \Delta H_2, \end{cases}$ где U – энергия решетки; E – энергия атомизации; ΔH – теплота образования или растворения кристаллов твердого раствора и чистых компонентов. $\Delta S_{см}^{\circ} = K \ln W$; где K – постоянная Больцмана; W – число способов распределения замещающих друг друга атомов по эквивалентным позициям. $\Delta G = (U_1 - U_2) \pm \sum_1^i Ln$, где U_1 и U_2 – энергия кристаллической решетки исходного и конечного кристаллических веществ; L – энергия гидратации; n – число растворенных компонентов.
УI. Изменение кристаллической структуры и химического состава твердого остатка, связанное с растворением (выщелачиванием) отдельных компонентов, например, нефелин-альбит или мусковит-вермикулит.	По совокупности данных анализа твердых продуктов и состава жидкой фазы.	

Окончание табл.I.I2

I	2	3
УП. Диссоциация веществ, например, $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$	По изменению состава атмосферы, по анализу твердого остатка и т.п.	$\Delta G = Q_{дис.}$ при измельчении всухую; $\Delta G = Q_{дис.} \pm \sum_1^i Ln$ при измельчении в жидкой среде; где $Q_{дис.}$ – теплота диссоциации, $\sum_1^i Ln$ – суммарная теплота гидратации растворенных компонентов.
УШ а. Разрушение кристаллической структуры и вещества на элементы, например: $2NaB \quad 2Na + Br_2$ или $HgCl_2 \quad Hg + Cl_2$	По анализу продуктов деструкции или визуально (капельки брома или металлической ртути хорошо видны).	$\Delta G = E - q$, где E – энергия атомизации; q – теплота образования молекул Br_2, Cl_2 и т.п.
УШ б. Разрушение кристаллической решетки с растворением всех компонентов вещества.	По анализу состава жидкой фазы.	$G = U \pm \sum_1^i Ln$ где U – энергия кристаллической решетки вещества; $\sum_1^i Ln$ – суммарная теплота гидратации (сольватации) растворенных компонентов.

Примечание. Расчетные формулы даются на основе работ Р.Фрик, Е.Гвиннер (Fricke, Gwinner, 1938), В.Д.Кузнецова (I954), В.С.Урусова (I975).

жается на этой стадии. Толчком могут быть любые физические воздействия: смачивание, нагрев или охлаждение, не говоря уже об ударах или повторных механических нагрузках. На стадии разрушения подводимая механическая энергия и потенциальная энергия зон остаточных напряжений трансформируется в поверхностную энергию. В то же время образование новой поверхности сопровождается эмиссией электронов и излучением электромагнитных волн.

Третья ступень активации - тонкое измельчение. На этой стадии прирост свободной поверхности приобретает лавинный характер, соответственно стремительно возрастает запас поверхностной энергии. Величина ее растет пропорционально твердости минералов и степени их дисперсности. Прирост поверхностной энергии минералов по шкале Мооса при их измельчении от I до I00 $м^2/г$ отражает табл. I.I3.

Одновременно с накоплением поверхностной энергии вещества происходит изменение кристаллического строения измельчаемых минералов. Эти изменения в конечном счете приводят к глубокой пе-

Таблица I.I3

Аккумуляция энергии при диспергировании минералов шкалы Мооса (изменение поверхностной энергии по расчету $\Delta G \cdot \Delta S$

Минерал	Твердость по Моосу	G-7_2 дж/см^2 (по В.Д. Кузнецову, I954)	Аккумулированная энергия (кал/г) при различной степени дисперсности S см^2/г				
			$I \cdot I0^4$	$5 \cdot I0^4$	$I \cdot I0^5$	$5 \cdot I0^5$	$I \cdot I0^6$
Алмаз	I0	I0000	2,4	I2	24	I20	240
Корунд	9	I550	0,36	I,8	3,6	I8	36
Топаз	8	I080	0,25	I,25	2,5	I2,5	36,2
Кварц	7	780	0,I8	0,9	I,8	9,0	I8,6
Ортоклаз	6	360	0,09	0,45	0,8I	4,5	8,6
Апатит	5	I90	0,04	0,20	0,45	2,0	4,54
Флюорит	4	I50	0,03	0,I5	0,36	I,6	3,59
Кальцит	3	80	0,02	0,I0	0,I9	0,96	I,92
Гипс	2	40	0,0I	0,05	0,50	0,5	0,96
Галит	2	33	0,008	0,04	0,08	0,4	0,79
Тальк	I	20	0,005	0,02	0,05	0,24	0,48

рестройке кристаллической решетки, что позволяет выделить четвертую ступень активации.

Четвертая ступень - сверхтонкое измельчение. На этой стадии исходный минерал перестает существовать как таковой: кварц переходит в аморфный кремнезем, доломит и анкерит превращаются в механическую смесь простых карбонатов, а сложные алюмосиликаты распадаются на породообразующие оксиды. Минеральное вещество, образованное после сверхтонкого измельчения, характеризуется новыми свойствами и, как правило, высокой химической активностью, обусловленной "избыточной" энергией. Изменение энергетического состояния вещества (протекающее на всех ступенях активации), в соответствии с принципом Ле-Шателье, стимулирует превращения, среди которых принято выделять механохимические реакции, имеющие место во время действия механических сил, и эффекты последействия, наблюдающиеся в тонкодисперсных минеральных системах после измельчения.

К превращениям, протекающим во время действия диспергирующих сил, относятся: полиморфные изменения кристаллической структуры без изменения химического состава минерала, изоморфные замещения отдельных элементов без изменения кристаллической структуры, аморфизация кристаллических тел, гидратация при измельчении в воде и дегидратация при сухом измельчении, диссоциация карбонатов с выделением CO_2, разложение сложных карбонатов - двойных солей на простые, синтез карбонатов при измельчении оксидов металла в атмосфере CO_2, изменение структуры кристалла (в частности координационного числа) с частичной потерей (выщелачиванием) отдельных компонентов, полное разложение минералов сложного состава на породообразующие оксиды, крекинг органических соединений и синтез новых веществ на свежеобразованных поверхностях минералов. Перечисленные превращения связаны с непрерывным подводом энергии и протекают при трении частиц или измельчении.

Вещество в тонкодисперсном состоянии проявляет необычные свойства под влиянием аккумулированной энергии. Среди них следует отметить: увеличение теплоты смачивания, повышение растворимости, рост сорбционной способности, снижение температуры плавления и спекания, уменьшение теплоты термической диссоциации, изменение кинетического фактора химических реакций и ряд других проявлений последействия механических сил.

Приведенный перечень физико-химических явлений, обусловленных активацией при диспергировании, свидетельствует о большой ее роли в природных процессах. Принимая во внимание масштабы диспергирования горных пород в природе, следует предполагать существенное геологическое значение активации минеральных веществ; диспергирование горных пород, можно сказать, находится в числе ведущих геологических процессов. По характеру действующих сил выделяются два способа активации при диспергировании. Первый - механический, при котором химические превращения минерального вещества обусловлены приложением механических сил. Второй - химический, при котором формирование тонкодисперсной минеральной системы есть следствие химического разложения исходных минералов.

По геологическим условиям образования можно выделить три класса диспергитов: гипергенные, тектоногенные и вулканогенные. Примеры природных диспергитов, классифицированных по способам и условиям их образования, представлены в табл. I.I4.

Образование гипергенных диспергитов вследствие механического измельчения наблюдается при физическом выветривании горных пород, транспортировке горных масс водой и ветром, абразии берегов и перемалывании терригенного материала в волноприбойной зоне седиментационных бассейнов.

Механическое дробление и измельчение, а также обусловленные ими химические превращения минералов при тектонических движениях приводят к образованию катаклазитов, милонитов и других диспергитов. Примером механического диспергирования при вулканизме являются пеплы. Распыление горных пород, как и сухое механическое диспергирование, дает активированный материал, характеризующийся высоким запасом свободной энергии и большой реакционной способностью.

Химическое диспергирование также широко развито в гипергенезе. Оно наблюдается при формировании кор выветривания, при выпадении из раствора пелитоморфных осадков и коллоидов, образованных как чисто химическим, так и биохимическим путем. Химическое диспергирование под действием гидротермальных растворов, протекающее, вероятно, не без участия энергии сейсмических волн или механических напряжений, приводит к образованию новых разнообразных пород типа пропилитов, березитов, лиственитов. Наиболее отчетливо этот процесс наблюдается при развитии серицита по ортоклазу.

Таблица I.I4

Примеры природных диспергитов

Способ диспергирования (преимущественный)	Условия диспергирования		
	В гипергенезе	При тектонических движениях	При вулканизме
Механический	Глины обломочные (механические)	Милониты, катаклизиты	Пеплы
Химический	Глины остаточные (химические)	Пропилиты, березиты, лиственит	Туфы

К вулканогенным диспергитам, не связанным с механическим измельчением, относятся вулканические стекла, туфы, игнимбриты и другие афанитовые образования.

Рассмотренные примеры диспергитов различного генезиса показывают многообразие способов и условий их формирования в природе. Почти во всех случаях активация предшествует литификации диспергитов, а энергия, аккумулированная при диспергировании, разряжается в постседиментационных процессах литогенеза. С процессами постседиментационного превращения минеральных веществ, активированных измельчением, связаны выделение "литификационного тепла" (в понимании П.Ф.Швецова,1973) и энергетика эндотермических реакций превращения низкокалорийных органических остатков в высококалорийное топливо (в нашем понимании энергетики природного нефтегазообразования).

В приведенной ранее табл. I.I3 указана величина поверхностной энергии минералов по шкале Мооса при различной степени их диспергирования. Простое укрупнение частиц, идущее с уменьшением свободной поверхности, сопряжено с выделением некоторого количества запасенной энергии.

Если измельчение сопровождалось аморфизацией кристаллического тела, то выделившаяся при этом энергия будет представлять

сумму, состоящую из величин изменения поверхностной энергии и энергии аморфизации. К примеру, если кварц измельчен до дисперсности 100 $м^2/г$ и при этом полностью аморфизован, то при обратном процессе кристаллизации его выделится (78 + 105) Дж/г, где 78 Дж/г - изменение поверхностной энергии при укрупнении частиц от долей микрометра до первых миллиметров, а 105 Дж/г -энергия кристаллизации.

Если измельчение ортоклаза доведено до простых аморфных оксидов кремнезема и глинозема, а щелочной металл выведен в раствор, то обратный процесс синтеза ортоклаза должен сопровождаться выделением энергии в количестве не менее 3700 кДж/моль.

Рассмотренные примеры показывают, что диспергирование, в силу каких бы причин оно не происходило, не является простым физическим процессом изменения размеров частиц; это сложный эндотермический физико-химический процесс изменения потенциальной энергии вещества, его физического строения, элементного состава и химической активности. Изменение запаса потенциальной энергии вещества при диспергировании и связанное с этим изменение термодинамической устойчивости, структурной стабильности и реакционной способности называется активацией, а вещество в новом состоянии - активированным. Активация предшествует нарушению сплошности твердого тела и сопровождает разрушение на всех его стадиях. Активация при механическом измельчении - непрерывно-прерывистый процесс, в котором условно можно выделить ряд ступеней, и для каждой из них характерно свое изменение запаса потенциальной энергии, форма ее накопления. Соответственно изменяется и "прочность консервации" аккумулированной энергии, которая на стадии, предшествующей разрушению кристаллического тела, может быть снята нагреванием до 100-110 ^{0}C с последующим медленным охлаждением. Поверхностная энергия, накопленная при измельчении, выделится при укрупнении частиц в ходе образования оолитов, конкреций и тому подобных стяжений вещества. Энергия аморфизации вещества выделяется при его обратной кристаллизации. Энергия разложения сложных алюмосиликатов (например, каолинитов) регенерируется в процессе серицитизации, т.е. на стадии образования слюдистых сланцев или гнейсов, а энергия разложения нефелина, полевых шпатов и других минералов - в процессе литификации, при метаморфизме или даже при анатексисе горных пород.

Активация диспергированием широко развита в природе. Она, как правило, предшествует седиментации и во многом определяет направление и интенсивность физико-химических процессов в литогенезе.

Развиваемые представления об активации минеральных веществ при измельчении полностью согласуются с разработками в области энергетики гипергенеза. Поток солнечной энергии ($75{,}7 \cdot 10^{15}$ Вт) падает на поверхность Земли и расходуется, совершая работу созидания и разрушения, в процессах, сопровождающихся аккумуляцией энергии. Наиболее интенсивно солнечная энергия аккумулируется в процессах фотосинтеза органических веществ в биосфере, однако и минеральное вещество в состоянии запасать солнечную энергию. Видимо, впервые понятие о минеральных аккумуляторах солнечной энергии сформулировали Н.В.Белов и В.И.Лебедев (1952, 1957). Сущность их представлений состоит в следующем. Алюминий в магматических породах находится в кислородных тетраэдрах в четвертой координации с межионным расстоянием $0{,}16$–$0{,}175 \cdot 10^{-9}$ м, а в минералах осадочных пород алюминий находится в кислородных октаэдрах в шестерной координации с межионным расстоянием $0{,}18$–$0{,}20 \cdot 10^{-9}$ м. Следовательно, при образовании глинистых минералов из полевых шпатов (или других алюмосиликатов) изменяется координационное число Al и возрастает межионное расстояние, на что необходимо затратить энергию. Поэтому глинистые минералы земной поверхности, по Н.В.Белову и В.И.Лебедеву (1957), обладают бо́льшим запасом внутренней энергии, чем алюмосиликаты магматических пород. Изменение запаса внутренней энергии обусловлено в конечном счете аккумуляцией солнечной энергии. Полностью разделяя изложенные ими представления, мы обращаем внимание на одну деталь: трансформация минералов происходила не прямо как фотохимическая реакция, а через превращение солнечной энергии в механическую (текучих вод или волн) и последующую аккумуляцию энергии в процессе трансформации алюмосиликатов под действием механических сил при измельчении или трении, ибо "...только дезинтеграция может активно аккумулировать солнечную энергию..." (Тимофеев и др., 1981, с.10).

Обратим внимание на процессы взаимодействия тонкодисперсных минеральных частиц с водой. Смачивание, с одной стороны, есть процесс связывания воды, что способствует диспергированию, а с

другой - механизм перевода энергии свободной поверхности диспергированного вещества в тепло, используемое в других процессах. Выделение энергии смачивания обусловлено приращением объема и уменьшением площади свободной поверхности. Тепло, выделяемое при смачивании и аккумулированное связанной водой, увеличивает кинетическую энергию ее молекул, что может привести к выходу частицы с поверхности дисперсного вещества либо, напротив, к связыванию воды в структуре минерала. Третий возможный случай состоит в эквивалентном обмене частицы на протон или ион из раствора. В первом случае происходит выщелачивание, во втором - гидратация, в третьем - гидратация и метасоматоз. Как видно из изложенного, от дисперсности минерального вещества зависит количество связанной воды и запас аккумулированной энергии. Следовательно, только диспергирование может активно аккумулировать подводимую энергию, а другие гипергенные процессы являются механизмами ее трансформации из одного вида в другой, определяя "прочность" ее консервации.

Рассмотренный механизм стал действовать с момента формирования регулярного круговорота вод, обеспечивающего диспергирование горных пород, снос тонкодисперсного вещества в бассейны седиментации и накопление там осадков, обладающих избытком свободной энергии. Можно сказать, что энергия, аккумулированная минеральным веществом в гипергенезе, является основой энергетики литогенеза. Глобальным масштабам диспергирования горных пород в гипергенезе должны соответствовать аналогичные по масштабам геохимические процессы в литогенезе, обусловленные активацией веществ.

Иной механизм активации минеральных веществ принят во втором варианте модели нефтегазообразования. Механоактивация может протекать не только при диспергировании минерального вещества, но и при механическом относительном перемещении частиц рыхлых горных пород и трении их друг о друга при прохождении сейсмических волн.

Известно, что сейсмические волны распространяются в квазиупругих телах - кристаллических породах - почти без потерь. Превращение их энергии в работу имеет место в рыхлой толще, где затухание колебаний обусловлено относительным перемещением частиц и трением их друг о друга. Физико-химические явления, в твер-

дых телах обусловленные трением, принято называть трибохимическими. Такие превращения в твердых телах происходят в условиях непрерывного подвода энергии, которая может служить основой (и причиной) эндотермических процессов, в том числе таких как нефтегазообразование из угольного вещества.

Мы не делаем различия между механохимическими и трибохимическими реакциями, протекающими во время приложения механических сил и обусловленными трением или ударом. Последние рассматриваются нами как единый способ изменения энергетического состояния вещества, как способ его активации. Моделирование нефтегазообразования, предпринятое нами, основано на представлениях об активации минеральных веществ посредством механических сил. Аккумулированная веществом энергия, по нашим представлениям, становится движущей силой как генерации водорода, так и нефтегазообразования на тех стадиях литогенеза, когда происходит разрядка запасенной энергии.

* *
*

I. Окислительно-восстановительные реакции синтеза органических соединений могут протекать в стандартных условиях (25 ^{o}C и I атм общего давления), причем на диаграмме в координатах pH-Eh выделяются два поля устойчивости органических соединений: в сильно окислительных условиях, когда синтезируются органические вещества при участии солнечного света (условия фотосинтеза), и в восстановительных условиях, когда вода метастабильна и имеет тенденцию разлагаться с выделением водорода и образованием углеводородов.

2. Моделирование нефтегазообразования основывается на реакциях водорода с углеродом в восстановительных условиях.

3. Геохимические условия образования органических веществ в природе рассматриваются как узлы пересечения круговоротов углерода и водорода в земной коре; намечается два узла: в биосфере, где происходит синтез органических соединений с ассимиляцией CO_2 из атмосферы, и в стратисфере, где концентрируются фоссилизированные остатки и вода (донор водорода).

4. Восстановление водорода при взаимодействии воды с окисляющимся минеральным веществом рассматривается как непременное

условие нефтегазообразования и считается главной составной частью принятых моделей этого геологического процесса.

5. На основании обобщенных геологических данных, а также теоретических и экспериментальных исследований установлено, что генерация водорода в литогенезе обусловлена окислением минеральных веществ, содержащих двухвалентное железо и (или) сульфидную серу.

6. Источником энергии природного нефтегазообразования мы считаем энергию минерального вещества, аккумулированную в гипергенезе при сверхтонком измельчении магматогенных минералов и выделяющуюся в литогенезе, либо энергию сейсмических волн.

7. На основании теоретического анализа можно предполагать, что синтез углеводородов в толще осадочных пород возможен, когда pH-Eh-условия, кондуктируемые реакциями между водой и окисляющимся минеральным веществом, обеспечивают восстановление водорода. Эти данные положены в основу при моделировании природного нефтегазообразования в литогенезе.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ

2.I. Технические средства активации веществ механическими силами

Исследование физико-химических процессов, обусловленных тонким и сверхтонким измельчением твердых веществ, стало возможным с I965 г. после создания специальной скоростной измельчительной техники, разработанной в ИГиГ и изготовленной на Опытном заводе СО АН СССР (Голосов, Молчанов, I966). Основная масса экспериментов с активацией минеральных веществ измельчением выполнена с применением планетарных центробежных мельниц (ПЦМ). Принципиальная схема ПЦМ представлена на рис.2.I. Рабочие барабаны ПЦМ, содержащие мелющие тела (дробь или сечка), вращаясь вокруг собственной оси, одновременно движутся по круговой орбите вокруг главной оси планетарного механизма. Мелющие тела перемещаются внутри рабочего барабана под действием трех сил: двух центробежных - от вращения барабана вокруг собственной оси и вокруг главной оси, а также силы Кориолиса, возникающей от сложения относительного и переносного движений. Загруженный материал измельчается посредством ударов, раздавливания и истирания и протекает в ПЦМ очень быстро: кварц от крупности 0,5 мм до крупности, измеряемой долями микрометра, измельчается в течение I-2 мин; в обычной шаровой мельнице на это затрачиваются сотни часов.

В описанных ниже опытах нами использовались три мельницы, их характеристики представлены в табл.2.I.

Результаты сравнительных испытаний планетарной мельницы и обычной шаровой мельницы представлены графически на рис.2.2. Испытания проводились с использованием песка р. Оби. Как видно из приведенного графика, планетарная мельница за I мин измельчила песок до высокой дисперсности, превышающей дисперсность, достигнутую за I2 ч помола в обычной шаровой мельнице. Удельная поверхность порошков кварца и топаза, измельченных в планетарной мельнице ЭИ-2хI50, представлена в табл.2.2.

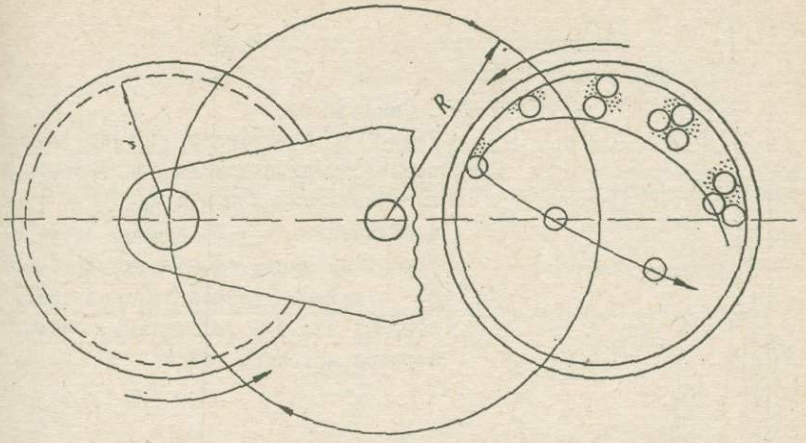


Рис. 2.1. Принципиальная схема планетарной центробежной мельницы

Таблица 2.I

Техническая характеристика
использованных планетарных центробежных мельниц

Модель	Рабочие барабаны				Частота вращения, об/мин		Центробежная сила относительно силы тяжести	Мощность привода, кВт
	Число	Вместимость, см³	Масса, г					
			мелющих тел	измельчаемого материала	водила	барабанов		
Мельница М-3	2	600	II00	до 200	425	I000	50	2,8
Экстрактор-измельчитель ЭИ-2хI50	2	I50	I00	до 20	600	600	20	0,4
					800	800	40	0,4
					I000	I000	60	0,4
Активатор-измельчитель АИ-2хI50	2	I50	I00	до 20	600	600	20	0,7
					800	800	40	0,7
					I000	I000	60	0,7

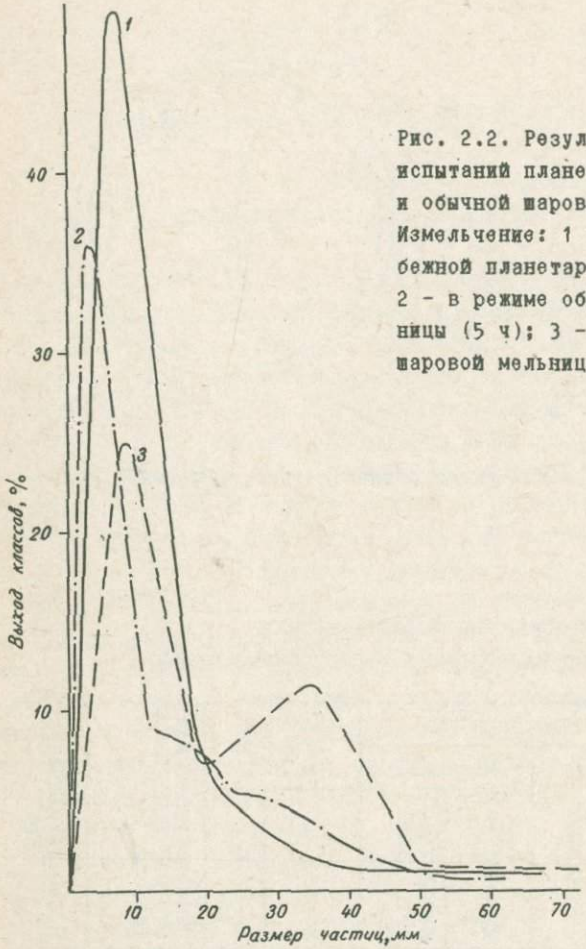


Рис. 2.2. Результаты сравнительных испытаний планетарной центробежной и обычной шаровой мельниц. Измельчение: 1 - в режиме центробежной планетарной мельницы (2 мин); 2 - в режиме обычной шаровой мельницы (5 ч); 3 - в режиме обычной шаровой мельницы (12 ч)

Для удобства работы рабочие барабаны мельниц АИ-2хI50 и ЭИ-2хI50 были сделаны по одному чертежу (рис. 2.3). Встроенная внутрь крышки резиновая пробка позволяла отбирать пробу газа на хроматограф с помощью шприца, не вскрывая барабан. Количество барабанов позволяло вести работу сериями опытов с использованием барабанов как автоклавов при выдержке их в термостатах, если температура выдержки ниже I00 ^{0}C.

Таблица 2.2

Дисперсность некоторых минералов
в зависимости от режима и времени измельчения их
на мельнице ЭИ-2хI50

Номер пробы	Центробежная сила по отношению к силе тяжести	Среда измельчения	Время измельчения, мин	Удельная поверхность, $м^2/г$	Средний размер частиц, мкм
I	2	3	4	5	6
		К в а р ц			
802/I0	20	Воздух	I0	3,24	0,35
802/45	20	-"-	45	3,90	0,29
804/2	40	-"-	2	2,30	0,49
804/I0	40	-"-	I0	2,8I	0,40
804/45	40	-"-	45	4,38	0,26
804/60	40	-"-	60	6,37	0,I8
806/2	60	-"-	2	I,86	0,6I
806/I0	60	-"-	I0	2,48	0,46
806/45	60	-"-	45	8,50	0,I3
808/I0	20	Дистил.вода	I0	3,29	0,34
808/45	20	-"-	45	6,I4	0,I8
808/60	20	-"-	60	8,76	0,I3
8I0/2	40	-"-	2	I,26	0,90
8I0/I0	40	-"-	I0	3,63	0,3I
8I0/45	40	-"-	45	7,30	0,I6
8I0/60	40	-"-	60	II,80	0,096
8I2/I0	60	-"-	I0	6,38	0,I8
		Т о п а з			
80I/I0	20	Воздух	I0	2,86	0,3I
80I/45	20	-"-	45	3,65	0,24
803/2	40	-"-	2	2,I2	0,42
803/I0	40	-"-	I0	4,00	0,22
803/45	40	-"-	45	5,63	0,I6
803/60	40	-"-	60	3,I5	0,28
805/2	60	-"-	2	I,89	0,47
805/I0	60	-"-	I0	3,79	0,23
805/45	60	-"-	45	2,6I	0,34

Окончание табл.2.2

I	2	3	4	5	6
807/I0	20	Дистил.вода	I0	2,5I	0,35
807/45	20	-"-	45	4,87	0,I8
807/60	20	-"-	60	5,55	0,I6
809/2	40	-"-	2	I,84	0,48
809/I0	40	-"-	I0	3,26	0,27
809/45	40	-"-	45	8,I8	0,II
809/60	40	-"-	60	4,57	0,I9
8II/I0	60	-"-	I0	3,69	0,24

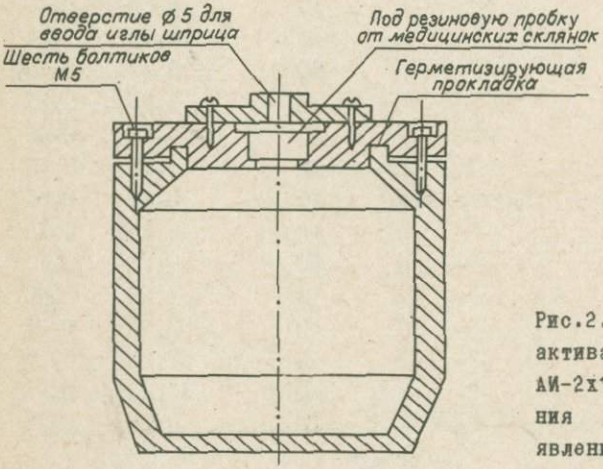


Рис.2.3.Рабочий барабан активатора-измельчителя АИ-2х150 для исследования механохимических явлений при измельчении

Мелющие тела и стенки рабочих барабанов, непосредственно контактирующие с измельчаемым материалом и жидкой средой измельчения, влияют на физико-химические процессы, протекающие при измельчении. Металлы мелющих тел, контактируя с жидкой средой, кондуктируют значение Eh в зависимости от заданного pH или в со-

Таблица 2.3

Функциональная зависимость между Eh и pH
в системах "металл + вода"

Электродный процесс	Eh как функция pH
$Al + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e^-$	-1,471 - 0,06 pH
$Ti + H_2O = TiO + 2H^+ + 2e^-$	-1,306 - 0,06 pH
$Al + 2H_2O = AlO_2^- + 4H^+ + 4e^-$	-1,262 - 0,06 pH
$Cr + 3H_2O = Cr(OH)_2 + 3H^+ + 3e^-$	-0,654 - 0,06 pH
$Cr + H_2O = CrO + 2H^+ + 2e^-$	-0,213 - 0,06 pH
$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^-$	-0,085 - 0,06 pH
$2Fe + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$	-0,051 - 0,06 pH
$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$	-0,047 - 0,06 pH
$2Cr + H_2O = Cr_2O + 2H^+ + 2e^-$	+0,471 - 0,06 pH
$Cr + H_2O = CrO + 2H^+ + 2e^-$	+0,570 - 0,06 pH
$Cr + 2H_2O = Cr(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$	+0,609 - 0,06 pH

ответствии с изменением pH вследствие реакций минерального вещества с жидкостью. Учитывая влияние металла мельницы на pH-Eh-условия в экспериментальных системах, было предусмотрено оснащение лабораторных мельниц ЭИ-2хI50 и АИ-2хI50 набором сменных барабанов и мелющих тел из различных металлов, а именно; медь, сталь 3 (без легирующих добавок), нержавеющая сталь (легированная никелем и хромом), алюминий и титан. Набор барабанов и дроби позволяет варьировать величинами окислительно-восстановительного потенциала в достаточно широких пределах, указанных в табл. 2.3.

Аналогичные опыты по превращению углистого вещества под действием механических сил были поставлены также в Якутске под руководством академика Н.В.Черского. Цель их - расшифровка механизма образования нефти в природных условиях на основе лабораторного моделирования с использованием технических средств

механоактивации, но с той разницей, что механическая энергия к реакционной системе подводится посредством вибрационных механизмов, имитирующих сейсмические колебания.

Н.В.Черский с соавторами (1977, 1979) полагают, что условия лабораторных экспериментов будут подобны природным условиям нефтегазообразования, если тождественны:

1) состав исходных органических веществ и степень его метаморфизма;

2) температурные условия;

3) физико-химические особенности минеральной среды;

4) степень дисперсности веществ;

5) воздействие постоянных и переменных механических нагрузок на частицы органического вещества.

В соответствии с изложенным подбирались условия лабораторных опытов и их техническое воплощение. Использовались вибрационные устройства, представленные на рис.2.4.

Излучатель импульсов обеспечивал частоту колебаний от 1 до 30 Гц, что соответствует сейсмическим частотам. Статическая на-

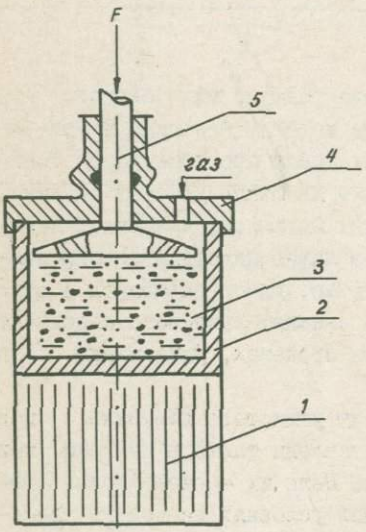


Рис. 2.4. Вибрационное устройство для исследования трибохимических явлений при механическом воздействии:
1 - магнитный вибратор, 2 - стакан, 3 - образец, 4 - крышка, 5 - шток

грузка на образец, передаваемая через шток, лежит в пределах от 0,59 до I,46 Н/см^2 и деформация сжатия - от 10^{-5} до 10^{-8} см. Поток энергии сейсмических колебаний в природе - от $10 \cdot 10^{-4}$ до $10 \cdot 10^4$ Дж/см^2·с, но в опытах принято порядка $8{,}4 \cdot 10^{-3}$ Дж/см^2·с. Отмечено, что без нагрузки на скелет образца и при 20 °С газовыделений практически нет; при нагрузках в несколько ньютон на сантиметр квадратный газовыделение становится заметным, а при нагревании до 70 °С его интенсивность возрастает в десятки раз. В серии экспериментов с частотой I,2 Гц и амплитудой, составляющей доли миллиметра, с интенсивностью подвода энергии $8{,}4 \cdot 10^{-3}$ Дж/см^2·с и температурой образца от 20 до 70 °С через сутки с начала опыта скорость выделения газа составляла 0,5 см^3/ч. В составе газов: CH_4 - следы, C_2H_6 - 0,I4-4,6 %, C_3H_8 - I,I9-5,79 % и другие предельные и непредельные углеводороды, а также водород 44-62 % и азот 27,9-42,5 % (Черский, Царев, I977). Следует заметить, что большое содержание водорода в образующейся смеси газов обусловлено механохимическими реакциями разложения воды под действием восстановителей (металл реакционного сосуда), точно так же, как и в наших опытах.

Заканчивая описание технических средств механоактивации, использованных при моделировании природного процесса нефтегазообразования, необходимо отметить, что аналогичные опыты можно проводить с применением любого измельчающего устройства, рассматривая его как механоактиватор, так как и теоретически, и практически невозможно измельчать вещества без изменения их энергетического состояния, без увеличения их реакционной способности, т.е. без активации. Но ее можно достичь и без использования измельчающих аппаратов, например, тривиальным способом - нагреванием. Однако активация нагреванием и активация измельчением существенно различны и не взаимозаменяемы, так как конечные продукты химических реакций не идентичны. Очень часто реакции, инициированные измельчением, идут в противоположном направлении по отношению к реакциям, инициированным нагреванием. Например, реакцию диссоциации карбонатов можно возбудить как нагреванием, так и диспергированием, но реакцию синтеза карбонатов из оксидов металлов и CO_2 нагреванием инициировать не удастся, в то время как при диспергировании оксида металла в среде CO_2 синтез карбонатов имеет место.

Более обстоятельно и систематично активация измельчением изложена в книге В.И.Молчанова и др. (1988), там же приводятся сведения о технических средствах механоактивации.

2.2. Методика лабораторных исследований природных физико-химических процессов, обусловленных механоактивацией

Моделирование природного образования углеводородных газов и битумоидов сводилось к следующему. Подготовка исходного материала заключалась в подборе коллекции минеральных веществ, объединенных единым признаком, например, гумусовых углей, отличающихся лишь степенью углефикации. Исходный материал измельчался до одинаковой крупности (обычно 0,5 мм), и в эксперименте использовалась целиком фракция, прошедшая сквозь сито с отверстиями 0,5 мм. Одинаковые навески исходного материала загружались в барабаны планетарной мельницы попарно с целью сравнения результатов опытов при точном соблюдении единства условий эксперимента (в частности, времени активации). Вместе с исходным материалом в барабаны мельницы загружались минеральные добавки, также измельченные предварительно до крупности 0,5 мм, и дозированное количество жидкости, если измельчение проводилось в жидкой среде. Физико-химические условия pH и Eh активации и последующей выдержки определялись взаимодействием жидкости и металла, из которого изготовлены рабочие барабаны и мелющие тела. Это же взаимодействие ответственно за генерацию водорода в опытах с восстановлением и гидрированием угольного вещества водородом "в момент выделения". Активированные измельчением минеральные вещества выдерживались в тех же барабанах мельницы при комнатной температуре или термостате; длительность выдержки, как правило, составляла 7 суток. Пробы газа для хроматографического анализа отбирались без вскрытия барабанов шприцем через резиновую пробку в крышке барабанов. Используемые резиновые пробки позволяли проводить до 10 прокалываний, после этого пробки заменялись на новые. После отбора проб газа рабочие барабаны вскрывались, измельченные вещества и жидкая среда отделялись от мелющих тел на сите, жидкая фаза отфильтровывалась через бумажный фильтр, твердый остаток сушился при комнатной температуре (что неизменно приво-

дило к потере некоторой части легко летучих фракций битумоидов, но других способов сушки мы не применяли). Высушенный остаток отмывался от омыляемых веществ и разделялся на силикагеле с применением соответствующих растворителей по известной и широко практикуемой методике битумного анализа горных пород.

Выделенные фракции синтезированных битумоидов исследовались методами ИК-спектроскопии и химического анализа. Результаты опытов сопоставлялись между собой с целью выявления общих тенденций, например зависимости выхода горючих газов или жидких битумоидов от степени углефикации исходного вещества, а также сравнивались с известными природными закономерностями и технологическими процессами или с опубликованными материалами экспериментальных исследований.

Методика исследований, проводимых под руководством Н.В.Черского, не имеет принципиальных отличий от вышеописанной. Непринципиальные отличия состоят в том, что угольное вещество загружалось в реакционные сосуды в смеси с кварцевым или кварц-полевошпатовым песком (обычно в пропорции 40 % угольного вещества и 60 % песка) и вместо недельной выдержки в термостате (что практиковали мы), подогревалось без прекращения вибрации.

Некоторое существенное отличие было внесено в методику исследований позднее (Трофимук и др.,1981, 1983б). С целью исключения влияния выделяющегося водорода вследствие взаимодействия металлов реакционных сосудов с водой были поставлены опыты,в которых полностью отсутствовал контакт с металлами реагирующих веществ. Кроме того, вместо дистиллированной воды использовалась морская. Иначе говоря, вместо сочетания механокрекинга с гидрогенизационным крекингом угольного вещества экспериментально исследовался "чистый" механокрекинг, т.е. изучалось превращение органических веществ в процессе, идущем по схеме: "механическая энергия → активирование твердого вещества посредством трения и измельчения → трибо- и механохимические реакции". Соответственно изменился состав выделяющихся газов: упало содержание водорода и выход предельных углеводородов, за исключением метана. В этих условиях органическое вещество углей подвергается нарастающей карбонатизации, сопровождающейся потерей кислородсодержащих функциональных групп, а в составе хлороформенного битумоида фиксируется уменьшение асфальтосмолистых компонентов и увеличение

углеводородной части. В целом процесс протекает аналогично природному в части деметаксилирования и декарбоксилирования угля с одновременным разукрупнением сложных мегамолекул исходного органического вещества, ростом разорванных химических связей и соответствующим увеличением числа свободных радикалов.

Обсуждая методику моделирования природного процесса нефтегазообразования, основанную на использовании технических средств и методов механоактивации, нельзя оставить без внимания замечание о том, что исследование преобразования органических веществ при тонком диспергировании, принятое нами, не является моделью природного процесса. "Процесс помола несцементированной массы при использовании мелющих тел из металлов практически не имеет аналогов в природных условиях" (Трофимук и др., 1983б, с.1461).

Отвечая на это замечание, следует прежде всего отметить, что процессы помола несцементированной массы, дробления, измельчения и тонкого диспергирования горных пород вплоть до иловых фракций являются ведущими природными процессами. Они наблюдаются в гипергенезе при выветривании, транспортировке горных масс текучими водами и ветром, при абразии берегов, ледниковой эрозии и т.п. К диспергитам гипергенеза добавляются тектонодиспергиты, представленные какиритами, катаклазитами, милонитами и продуктами регионального и локального динамометаморфизма (березиты, лиственниты). Вулканические процессы добавляют свои массы тонкодисперсного материала, представленного, например, вулканическими пеплами. Диспергиты различного генезиса слагают более 60 % массы осадочных пород, и с ними генетически связаны многие полезные ископаемые, в том числе нефть и газ. Изучение генетических связей нефти и газа с диспергитами и моделирование природных процессов, обусловленных диспергированием горных пород, стали основными задачами наших исследований.

Прежде всего нами на основе теоретических рассуждений об энергетике и термодинамике диспергирования было показано, что изменение энтальпии (активации) вещества н е з а в и с и т от способа измельчения и однозначно определяется как разность начального и конечного состояний вещества. Следовательно, использование измельчительной техники любого типа не противопоказано, если целью исследований является механоактивация вещества. Заметим сразу, что замена скоростной измельчительной техники, ис-

пользуемой нами, низкочастотными виброистирателями, примененными Н.В.Черским и В.П.Царевым (1977), не является принципиальноновым подходом к вопросам моделирования геологических процессов на основе механоактивации минеральных веществ трением или ударом. Правильное решение вопроса о технических средствах механоактивации в лабораторных опытах зависит от целей исследования: мы ставили своей целью исследование нефтегазообразования в тонкодисперсных минеральных системах и соответственно применяли скоростную измельчительную технику. Авторы вышеназванной работы исследовали превращение угольного вещества при механоактивации под действием сейсмических волн и поэтому использовали низкочастотный виброистиратель, в котором механическая энергия через трение (и удар) реализуется в химических реакциях, точно так же как в наших опытах через трение и удар механическая энергия при диспергировании реализуется в химических реакциях, протекающих при недельной выдержке после измельчения.

Теперь о металлических мелющих телах и рабочих барабанах мельницы. Их использование также обусловлено целями и задачами исследований. Исходя из представлений о фациях нефтепроизводящих свит по профилю окислительно-восстановительного потенциала (Теодорович, Полонская,1960; Трофимук,1963), мы ставили одной из задач изучение превращений органического вещества в восстановительных условиях, соответствующих условиям генерации водорода, т.е. исследовали трансформацию угольного вещества при заданных значениях pH и Eh. Прежде всего мы доказали, что степень превращения угольного вещества в битумоиды зависит от параметров pH и Eh, но не зависит от способа, которым эти значения заданы. Поскольку отложения сульфидных (сероводородных) фаций считаются наиболее благоприятными для нефтеобразования, мы практиковали в качестве потенциалопределяющих реакции взаимодействие металлов (меди и железа) с сероводородом, для которых известна функциональная зависимость Eh от pH и заданное нами значение Eh в системе. Естественно, задание pH-Eh-условий другими способами не возбраняется, но мы использовали указанные способы, поскольку они обеспечивали расчетные значения параметров pH и Eh.

Таким образом, выбор технических средств и методов моделирования всецело определяется целями и задачами исследований и в

какой-то мере зависит от склонности исследователя, от его приверженности к определенным стереотипам.

* *
*

Накопленный опыт экспериментального исследования тонкодисперсных минеральных систем с использованием механоактивации позволяет сформулировать некоторые методические приемы, которыми следует руководствоваться:

I. Предварительно изучается взаимодействие рабочих частей реактора со средой и исходными веществами в серии холостых опытов, охватывающих весь набор жидкостей, чтобы определить фоновое выделение продуктов исследуемых реакций, обусловленных взаимодействием рабочих частей реактора с жидкой фазой.

2. Опыты ведутся сериями с целью выявления тенденций или закономерностей развития экспериментальной системы в зависимости от параметров механического активирования.

3. Исследования осуществляются параллельными сериями опытов с соблюдением тождественных условий активации измельчением. Например, параллельные серии опытов, выполненные с использованием стальных и медных барабанов (соответственно с применением стальной и медной дроби), но при близком значении pH и Eh системы, позволяют говорить о том, что превращение измельчаемого угольного вещества зависит от pH-Eh-условий, но не зависит от способа, каким они заданы, и мало зависит от каталитического влияния натирающихся металлов.

4. Практиковать комплексное исследование продуктов механохимических процессов, включающее анализ газов, фильтрата и твердых остатков, так как обоснованный вывод о процессах, протекающих в минеральной системе после механоактивации, можно сделать только в результате сопоставления анализов газа, жидкой среды и твердых остатков.

5. Следует предусматривать влияние материала реакционных сосудов в изучаемом процессе. Например, исследования реакций взаимодействия воды с окисляющимся минеральным веществом проводятся в медных барабанах, так как натирающаяся медь не вытесняет водород, а железо, напротив, реагирует с водой и восстанавливает водород. Другие опыты, такие как исследование превращений

угольного вещества в восстановительных условиях и в атмосфере водорода, следует проводить в стальных барабанах. "Чистые" опыты по механокрекингу угля необходимо проводить в сосудах из инертных материалов. Вообще материал реакторов используется в опытах как реагент, кондуктирующий значение Eh в экспериментальной системе. т.е. исследуется превращение измельчаемого минерального вещества в определенных окислительно-восстановительных условиях, заданных посредством взаимодействия водной среды с реагентами, введенными в систему для обеспечения требующихся значений pH и Eh.

6. Необходимо регламентировать приемы вскрытия рабочих барабанов для исключения внезапных выбросов, обусловленных высоким давлением в барабанах, или интенсивного взаимодействия с воздухом активированных веществ. Например, после измельчения в алюминиевых барабанах вещества в среде легко кипящих жидкостей возможен выброс после вскрытия барабана, обусловленный разогревом вследствие интенсивного взаимодействия дисперсного активированного алюминия с кислородом воздуха. Эти же явления затрудняют сбор бензиновых фракций, синтезируемых в опытах, т.е. имеет место обеднение получаемых углеводородов из-за потери легкокипящих фракций.

7. Имеющиеся в литературе критические замечания по поводу используемой нами техники и практикуемой методики для моделирования природного процесса нефтегазообразования не следует возводить в абсолют по следующим соображениям:

- использование виброистирателя вместо мельницы не является принципиальным: для исследования механохимических процессов можно применять любые механоактиваторы;

- использование низкочастотного виброистирателя имитирует механоактивацию под действием сейсмических волн; в наших опытах имитируется активация минеральных веществ на стадиях, предшествующих седиментации, и разрядка аккумулированной механической энергии в литогенезе. Какой из двух механизмов (одинаково стимулирующих превращение дисперсного угольного вещества в битумоиды) работает в природе и играет более существенную роль в природном нефтегазообразовании, предстоит еще выяснить;

- в своих исследованиях мы убедительно показали, что превращения органических веществ в минеральной массе определяются

физико-химическими условиями, в частности значениями pH и Eh, и не зависят от способа, которым заданы эти параметры. Поскольку мы моделировали превращение угольного вещества в физико-химических условиях, адекватных природным потенциально нефтематеринским свитам (а такими свитами признаются отложения с определенными восстановительными характеристиками, а именно: первично-сульфидные, в том числе сероводородные, сидерито-сульфидные, сидеритовые и сидерит-шамозитовые), постольку мы в своих опытах задавали восстановительные условия с помощью металлов, из которых изготовлены рабочие барабаны и мелющие тела.

8. При использовании активаторов-измельчителей необходимо выдерживать экспериментальные минеральные системы при комнатной (или повышенной) температуре в течение нескольких суток; при использовании аппаратуры, применяемой Н.В.Черским и В.П.Царевым (1977), т.е. при длительных экспериментах, выдержка не требуется.

9. При моделировании природного нефтегазообразования необходимо соблюдать элементы подобия лабораторных экспериментальных и природных минеральных систем, а именно:

- в качестве исходных "нефтематеринских" веществ использовать природные образования (уголь, торф, сапропель и т.п.);
- состав и концентрации водных растворов лабораторных систем не должны отличаться от состава природных вод, участие которых в нефтегазообразовании предполагается;
- степень измельчения минеральных веществ в опытах должна соответствовать степени дисперсности природных осадков;
- силы, прилагаемые в лабораторных опытах к веществам в виде постоянных и переменных механических нагрузок не должны превышать сил, действующих в природе;
- температурные условия в опытах должны соответствовать температурам, свойственным природным нефтегазопроизводящим системам;
- величины pH, Eh и другие физико-химические параметры экспериментальных систем не должны выходить за пределы тех величин, которые свойственны природным нефтегазопроизводящим минеральным системам, однако способ задания нужных величин pH и Eh не лимитируется.

10. При подготовке материалов к экспериментам необходимо определить содержание битуминозных веществ в исходных образцах,

однако предварительная обработка исходных материалов какими-либо растворителями не рекомендуется во избежание последствий, искажающих результаты экспериментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДОРОДА И СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

3.I. Взаимодействие воды с окисляющимся минеральным веществом

Теоретическое обоснование получения водорода из воды вытекает из анализа диаграммы (рис. 3.I), на которой представлены поля устойчивости соединений водорода. Поле устойчивости водоро-

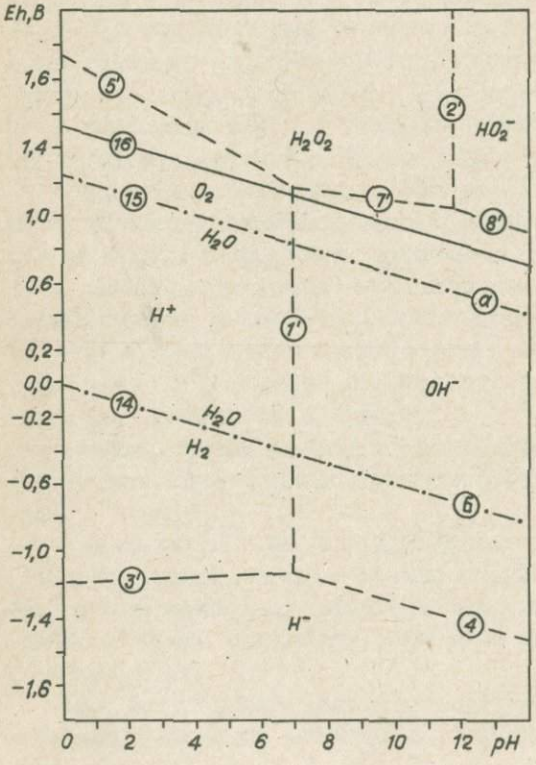


Рис. 3.1. Диаграмма Пурбэ для водород-кислородных соединений.
Границы устойчивости воды: а - верхняя, б - нижняя.
Цифры в кружках - положение границ полей устойчивости указанных соединений

да ограничено сверху нижней границей устойчивости воды, а снизу - границей полей устойчивости гидридов. Следовательно, для получения водорода из воды требуется задать такие условия, чтобы координатная точка системы лежала в поле устойчивости водорода. Из этого следует, что водород восстановится и выделится в виде свободного газа при взаимодействии воды с минералами, окисление которых создаст необходимое значение Eh при заданном pH среды.

Для экспериментального изучения восстановления водорода при взаимодействии воды с минеральным веществом, активированным измельчением, были взяты горные породы и минералы, содержащие значительные количества FeO. Опыты проводились с использованием медных барабанов и медной дроби на планетарной мельнице ЭИ-2хI50. Загрузка измельчаемого материала - от 5 до I0 г, мелющих тел - I00 г, воды или водного раствора - 50 $см^3$; время измельчения - от 45 до 60 мин. Замер выхода газа и определение его состава - сразу после измельчения или после 7-дневной выдержки при комнатной температуре. Опыты показывают, что тонкодисперсная минеральная система, содержащая воду и минералы, богатые FeO, может рассматриваться как химический генератор водорода, причем его выделение, начавшись во время измельчения, продолжается достаточно долго (рис. 3.2). Восстановление водорода обусловлено взаимодействием воды с окисляющимся двухвалентным железом. Это явление можно наблюдать в лабораторных опытах: свежеосажденный гидроксид железа (II) при комнатной температуре превращается в магнетит:

$$3Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2.$$

Пузырьки водорода выделяются из рыхлого осадка и вспучивают поверхностную пленку на разделе осадка с осветленной жидкостью. Аналогичные опыты по взаимодействию воды с гидроксидом железа (II) проделаны нами. Для этого взяты FeO соли двухвалентного железа и некоторые минералы. Первоначально установлено отсутствие окклюгированного водорода в исходных веществах, а затем при кипячении и нагревании в вакуумированной пробирке задавались условия для образования гидроксида железа (II) и его разложения в щелочной среде с образованием магнетита. Результаты опытов представлены в табл. 3.I.

Следует обратить внимание на опыты I5, 20, 2I и 22. Геден-

Таблица 3.I

Генерация водорода при кипячении и нагревании химических веществ и минералов, богатых двухвалентным железом

Номер опыта	Реагирующее вещество	Количество H_2, объем.%	Примечание
	Выделение водорода при кипячении		
I	$FeCl_2 + H_2O$	-	
2	$CaCO_3$ в 5 % р-ре $FeCl_2$	-	Образуется $FeCO_3$
3	$CaCO_3$ в 5 % р-ре $FeCl_2$ (избыт.)	-	-"-
4	$CaCO_3$ (избыт.) в 5 % р-ре $FeCl_2$	-	-"-
5	$FeCl_2$ + NaOH (водный раствор)	0,05	pH = 14
6	$FeCl_2$ + NaOH - " -	0,076	pH = 12
7	$FeSO_4$ + NaOH - " -	0,05	pH = 14
8	$FeCl_2$ + NaOH - " -	0,1	pH = 10
9	$FeO + H_2O + CaCO_3$	0,251	pH = 8,2
10	$FeO + H_2O + HCl$	0,377	pH = 6,8
	Нагревание в вакуумированной пробирке		
11	$FeSO_4 \cdot H_2O$	-	
12	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	-	
13	$FeSO_4 + CaCO_3$	-	
14	$FeO + H_2O$	0,141	
15	$FeO + Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	-	Пары воды
16	$FeO + Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	2,17	
17	$FeSO_4 + NaOH + H_2O$	1,78	
18	$FeCl_2 + NaOH + H_2O$	9,25	
19	$FeSO_4 + Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,276	
20	Геденбергит + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	-	Пары воды
2I	Геденбергит + $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,83	
22	Геденбергит + $CaCO_3 + H_2O$	0,II5	
23	Оливин + $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,II5	
24	Биотит + $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,I88	

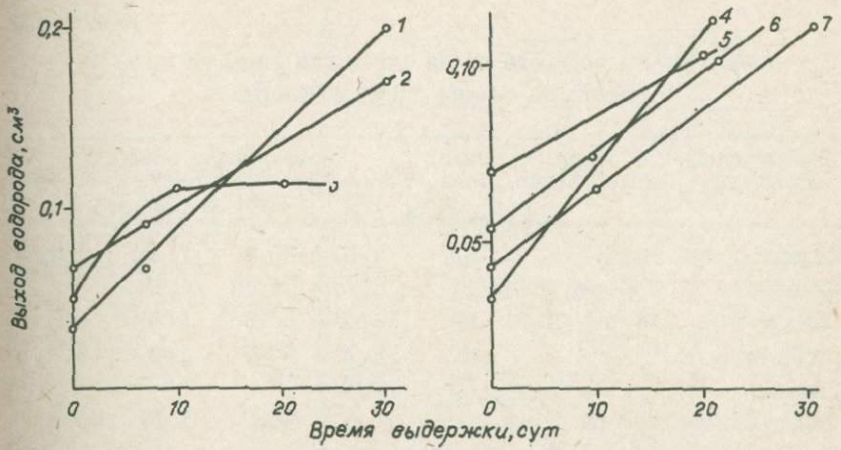


Рис. 3.2. Выход водорода после измельчения в воде некоторых минералов и горных пород, содержащих закисное железо:
1 - геденбергит, 2 - магнетит, 3 - биотит, 4 - оливинит, 5 - базальт, 6 - лава влк.Авача, 7 - лава влк. Ключевского

бергит и FeO при нагревании с кристаллогидратом сульфата алюминия свободного водорода не выделяют, так как в кислой среде не создаются условия для образования $Fe(OH)_2$; те же вещества в щелочной среде генерируют водород. Выделение водорода в опыте IO связано с взаимодействием соляной кислоты с металлическим железом, некоторое количество которого (согласно паспорту) содержится в реактиве FeO.

Выделение водорода, обусловленное тем же взаимодействием Fe (II) с водой, но протекающее без нагревания вследствие активации минеральных веществ при тонком измельчении, представлено в табл. 3.2. Активизация посредством тонкого измельчения в данном случае состоит в разложении исходного минерального вещества, "вскрытии" FeO с переводом его в такое состояние, когда Fe (II) становится способным к реакции с водой и образованию $Fe(OH)_2$. В случае сидерита этот процесс описывается следующим образом:

Таблица 3.2

Выделение водорода после активации измельчением некоторых горных пород и минералов

Измельчаемый материал	Среда измельчения	Выход газа, $см^3$	Состав газа, объем.%			
			H_2	N_2	O_2	CO_2
Сидерит	Вода	50	2,40	96,0	I,65	0,85
Сидерит	5 % р-р NaCl	53	8,70	74,65	I6,62	сл.
Сидерит	IN р-р NaOH	40	I2,40	80,0	I,70	6,2
Сидерит	-"-	40	I4,70	80,0	I,40	6,3
Сидерит	-"-	60	8,60			
Сидерит	Буферный р-р pH = 9,I8	50	22,00	4I,0	I,60	35,0
Оливин	Вода	50	27,0		не опр.	не опр.
Геденбергит	Вода	50	I0,75		-"-	-"-
Оливинит	Вода	50	I7,60		-"-	-"-
Оливинит	5 % р-р H_2SO_4	50	I,85		-"-	-"-
Дунит	Вода	60	I7,20		-"-	-"-
Дунит	Р-р HCl, pH=3	50	I,70		-"-	-"-
Дунит	IN р-р NaOH	50	I7,0		-"-	-"-
FeO	5 % р-р NaCl	I20	2,3	8I,7	I5,8	сл.
FeO	5 % р-р $MgCl_2$	73	4,I	8I,45	I4,45	сл.
$FeCl_2$	-"-	I45	7,I	75,24	I7,66	сл.

Примечание. Здесь и далее в таблицах: не опр. - не определялось, сл. - следы.

$$FeCO_3 \xrightarrow{\text{диспергирование}} FeO + CO_2$$

$$FeO + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$3Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2.$$

Выделения водорода, обусловленные взаимодействием сидерита с водой, наблюдаемые не только при измельчении, но и при щелочной автоклавной обработке сидеритсодержащих бокситов (Лайнер, I96I), особенно интересны, если принять во внимание утверждения Н.М.Страхова (I960) о том, что "все глины морского происхождения - сидеритовые".

Наблюдаемое в эксперименте восстановление водорода при вза-

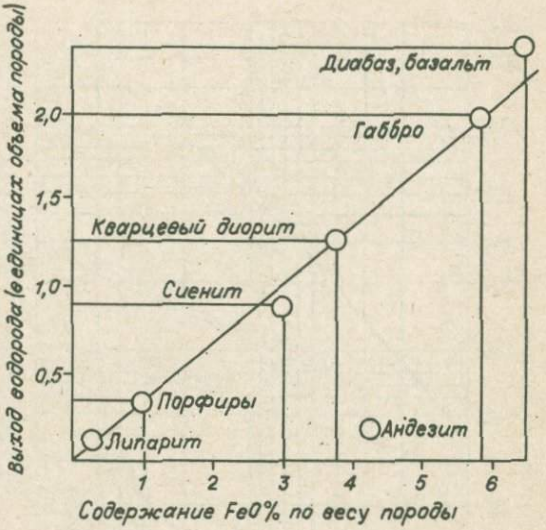


Рис. 3.3. Зависимость между содержанием FeO в породе и выходом водорода по реакции $2FeO + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + H_2$

имодействии воды с окисляющимся минеральным веществом в природе протекает не столь наглядно, но об окислении FeO до Fe_2O_3 в процессе формирования осадочных пород свидетельствует изменение валового содержания оксидов железа при сравнении их содержания в средней магматической и средней осадочной породах. Прямая зависимость между содержанием FeO в породе и выходом водорода представлена на рис. 3.3., динамика выделения водорода после активации измельчением – на рис. 3.4.

Сера – другой элемент переменной валентности, с окислением которого, по нашим представлениям, связана генерация водорода в литогенезе. Глубинная сульфидная сера в экзогенных условиях окисляется до сульфатной. В отсутствие атмосферного кислорода этот процесс протекает с выделением водорода, например:

$$FeS + FeSiO_3 + 3H_2O = Fe_2SiO_4 + SO_2 + 3H_2.$$

Активизированные измельчением сульфиды железа окисляются во взаимодействии с водой по схеме:

$$FeS_2 + 2H_2O + O_2 = FeSO_4 + S + 2H_2$$

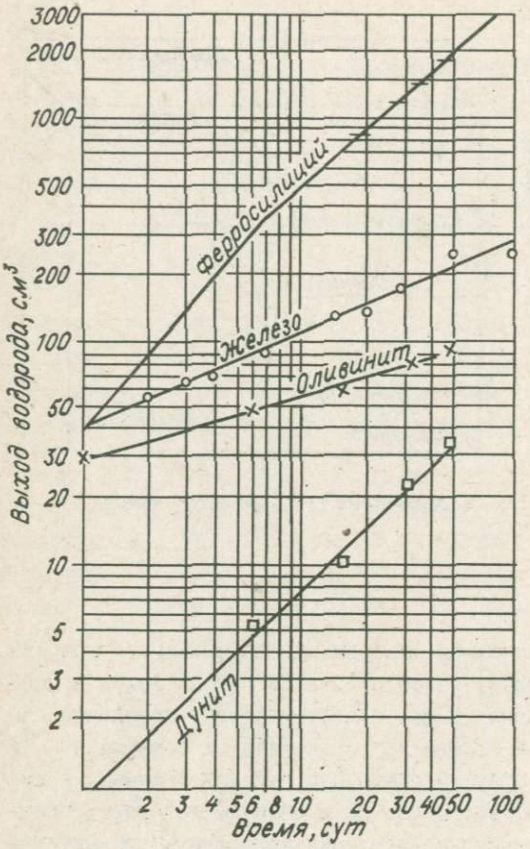


Рис.3.4. Динамика выделения водорода после измельчения

и далее через гидролиз сульфата железа (П):

$$FeSO_4 + H_2O = H_2SO_4 + Fe(OH)_2$$

$$3Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2\cdot$$

Конечные продукты экспериментов по измельчению пирита в водной среде представлены магнетитом, серой и водородом, а в специально заданных условиях вместо магнетита образуется ярозит $KFe[(SO_4)_2(OH)_6]$ (рис. 3.5). Результаты анализа газов после измельчения некоторых сульфидов представлены в табл. 3.3.

Таким образом, окисление минералов, содержащих Fe^{2+} и (или)

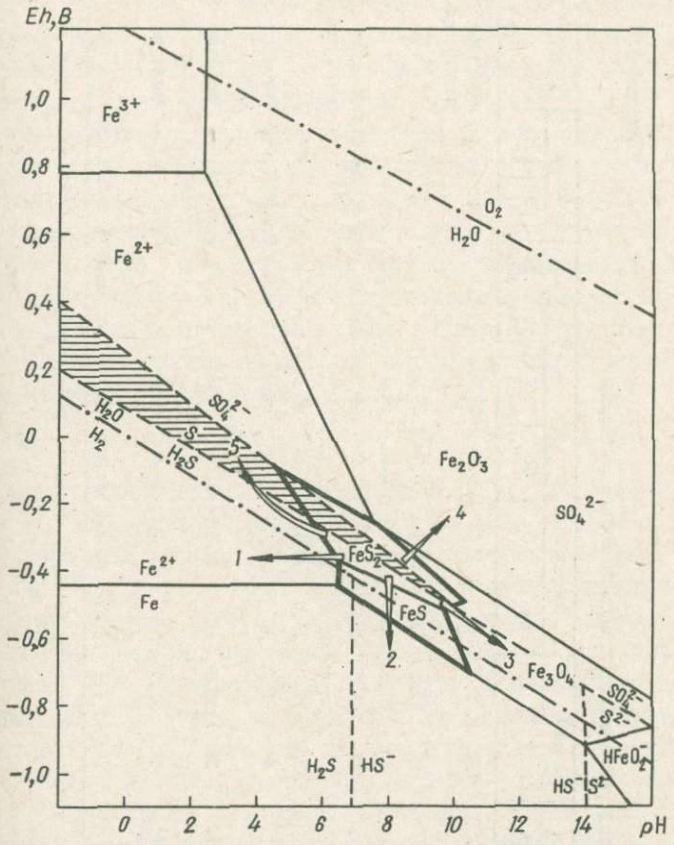


Рис. 3.5. Возможные пути механохимической деструкции сульфидов железа в зависимости от pH-, Eh-условий:

1 - окисление до Fe_2O_3 и SO_4^{2-}; 2 - окисление до S с переводом Fe^{2+} в раствор; 3 - растворение пирита с образованием S^{2-} и Fe^{2+}; 4 - восстановление до FeS и Fe металлического; 5 - деструкция пирита с образованием магнетита и S^{2-} или SO_4^{2-} в растворе (в сильно щелочных растворах - дальнейшая деструкция)

Таблица 3.3

Взаимодействие сульфидов с водой и водными растворами

Номер опыта	Измельчаемые материалы	Масса, г	Жидкая среда	Время измельчения, п.60,с	Кол-во газа, $см^3$	Состав газа, %					pH среды после измельчения	Проба на		Примечание
						H_2	N_2	O_2	CO_2	Σ		SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	
MI83	FeS	5	Насыщенный раствор H_2S	95	II0	60	35	2,I	0,0	99,2	4,2	не опр.	не опр.	Остаток возгорелся
M208	FeS	5	-"-	I00	78	2I,5	63	I4,7	0,0	99,2	4,I	-	0,024	
M205	FeS	5	-"-	60	75	27,0	60	I2,7	0,0	99,7	7,6	-	-	
M209	FeS	5	-"-	I00	II5	58,6	39,I4	2,0	0,2	99,74	не опр.	не опр.	не опр.	Остаток возгорелся
MI82	Пирит	I,2	-"-	I00	I70	79	I9,5	0,47	0,0	не опр.	-"-	-"-	-"-	
M204	Пирит	5	Вода	60	49	5,65	85	9,25	0,0	99,9	5,6	0,0074	0,032	Магнетит + сера
	Пирит и $CaCO_3$	5	Вода	45	50	37,0	49	I,8	II,I	98,9	8,4	2,40	0,092	Магнетит
	Пирит и $MgCO_3$	5	Вода	45	50	32,7	5I	2,I	I4,0	99,8	8,6	2,I2	0,I0	Магнетит
M303	*Сфалерит*	5	*Вода*	45	50	7,2	*не опр.*	*не опр.*	*не опр.*	*не опр.*	*кислая*	*не опр.*	*не опр.*	

Примечание. Измельчение на ЭИ-2хI50, количество жидкости 80 мл. В составе газов при опытах с карбонатами обнаружено со в количестве 2,I и 0,55 %.

S^{2-} может протекать во взаимодействии с водой и сопровождаться выделением водорода (Молчанов, Архипенко,1966; Голосов и др., 1966; Молчанов, 1969). Этот процесс может протекать независимо и параллельно с процессом окисления кислородом воздуха. С учетом того, что нефтегазообразование протекает в толще осадочных пород, генерация водорода в литогенезе приобретает особо важное значение. Повышенное парциальное давление водорода - не только необходимое условие нефтегазообразования, как это вытекает из теоретического анализа, но в некоторых случаях действие водорода может рассматриваться как причина превращения органических остатков в жидкое или газообразное топливо. Прежде всего отметим, что разложение органических веществ во взаимодействии с водородом - термодинамически разрешенный процесс:

$$C_6H_{12}O_6 + 4H_2 = 2H_2O + 2CO_2 + 4CH_4 + 130{,}25 \text{ ккал.}$$

Декарбоксилирование и выделение метана во время литификации осадка и углефикации фоссилизированных осадков - самый естественный природный процесс, который может протекать (и протекает, судя по полевым наблюдениям) практически во всех случаях на самых ранних ступенях литогенеза, например в болотах и озерах. Синтез более сложных, чем метан, углеводородов таким путем затруднителен: для их образования требуется высокое значение восстановительного потенциала, выходящее за пределы устойчивости воды, а кроме того, изменение свободной энергии в реакциях образования этана, пропана, бутана и других быстро снижается и переходит к положительным величинам. Образование углеводородов из органических остатков растительного происхождения или их разложение с выделением водорода обязательно связано с поглощением энергии, которую необходимо подводить к реагирующей системе. Новообразование газов под влиянием выделяющегося водорода или выделение водорода при деструкции угольного вещества хотя и слабо изучены, но достаточно освещены в литературе.

При существующей технологии отбора и обработки проб угля создаются условия для образования не только газообразных веществ (водорода, метана, углекислоты), но и жидких углеводородов. При исследовании газов природных углей их отбирают из газосборников, собирают при свободном выделении из керноприемника и при термовакуумной дегазации углей. Последний вид дегазации является опреде-

ляющим по сравнению с другими: здесь выделяется наибольшее количество газа и происходят значительные изменения в компонентном составе этого газа. Анализ средних значений основных компонентов газа углей Луганской области показывает отсутствие существенного различия между количеством свободного и сорбированного газа для метана и азота и значительную разницу в количествах углекислого газа и, особенно, водорода. Такая картина наблюдается и при рассмотрении количества выделяющихся газовых компонентов отдельно по маркам Д, Г и Ж. Если в случае углекислого газа различие может быть объяснено высокой сорбционной способностью углей по отношению к этому газу, десорбирующемуся в процессе дегазации, то появление водорода в составе сорбированного газа при газовом опробовании связано с химическими процессами, происходящими в условиях термовакуумной дегазации.

Была проведена специальная серия опытов (табл. 3.4) по термообработке разных марок гумусовых углей Донбасса пласта m_3 (Погребнов и др., 1983).

Предварительно дегазированные угли выдерживались в течение 100 ч при температуре 90 °С и давлении 100 мм рт.ст. Полнота дегазации контролировалась путем сравнения состава и количества газов, полученных после сверхтонкого измельчения в центробежной планетарной мельнице и при термовакуумной обработке.

После опытов сравнивались исходные и термообработанные угли: их элементный состав, выход летучих веществ, содержание гидроксильной группы, содержание хлороформного битумоида и его групповой состав, а также компонентный состав выделившегося газа.

При термовакуумной обработке углей зафиксировано образование окиси и двуокиси углерода, водорода, метана, этана, пропана, бутана. Углеводородные газы состоят в основном из метана и этана. Для жирных углей характерно преобладание этана, в то время как при измельчении угля в присутствии N_2, CO_2, H_2O, кроме водорода и углекислого газа, других газов практически не обнаружено. Судя по составу выделившегося газа, для углей низкой стадии углефикации характерны процессы декарбоксилирования, для углей средних марок – процессы дегидрирования и метаксилирования. Наибольший суммарный выход новообразованных тяжелых углеводородных газов наблюдается при термовакуумной обработке углей средних марок. Точно также, но более интенсивно, выделяются газы (рис. 3.6) при термическом разложении горючих сланцев (Гонцов, Трофимова, 1985).

Таблица 3.4

Характеристика углей (по Погребнову и др., 1983)

№ п/п	Марка	Элементный состав, %					Технический анализ			Содержание ОН,%	Элементный состав, %					Технический анализ			Содержание ОН,%
		C	H	N+O	S	C/H	W^a	A^a	V^{daf}		C	H	N+O	S	C/H	W^a	A^a	V^{daf}	
		Исходные угли									Угли после термодегазации								
I	Б	5I,4	6,2	40,7	I,8	8,3	9,9	24,0	6I,7	8,2	38,I	4,9	55,9	I,0	7,7	9,6	23,7	6I,7	7,2
2	Д	62,7	4,6	28,4	4,3	I3,5	3,0	24,0	66,4	5,0	60,6	5,0	29,3	5,I	I2,I	2,9	23,6	46,7	4,9
3	Д*	67,I	5,5	23,4	4,0	I2,I	I0,5	5,3	39,9	7,4	68,6	5,7	33,0	2,7	I2,0	9,6	6,8	37,3	7,6
4	Г	82,6	4,9	9,9	2,4	I6,9	I,0	3,9	33,8	0,6	83,3	5,5	7,9	3,3	I5,I	0,9	2,7	33,9	0,3
5	Ж	84,6	4,9	I0,0	I,5	I9,I	0,7	2,2	24,0	0,4	88,4	4,2	6,2	I,2	20,9	0,6	2,7	23,7	0,4
6	КЖ	87,2	5,6	4,9	2,3	I5,5	0,7	I,2	29,9	0,I	87,5	5,6	5,5	I,4	I7,3	0,7	I,5	30,0	0,I
7	К	83,8	4,7	I0,0	I,5	I7,7	0,8	4,8	24,8	0,4	86,7	5,I	6,2	2,0	I7,I	0,5	4,4	24,7	0,3
8	Т	87,8	3,9	6,0	2,3	22,8	I,0	2,7	6,7	0,3	89,9	3,7	3,9	2,5	24,2	0,7	2,7	6,5	0,3

Примечание, I – Александрийское месторождение, 2 – Волынское месторождение, шахта № 3 – Нововолынская, пласт n_8; 3 – шахта № I "Острый", пласт m_3; 4 – трест "Красногвардейскуголь", шахта № I2-I3, пласт m_3; 5 – трест "Советскуголь", шахта № I9-20, пласт m_3; 6 – шахта "Чайкино-Глубокая" № I, пласт m_3; 7 – трест "Советскуголь", шахта № I9-20, пласт m_3; 8 – трест "Октябрьуголь", шахта 2-бис, пласт m_3.

* Опыты с анализом газов сразу после измельчения.

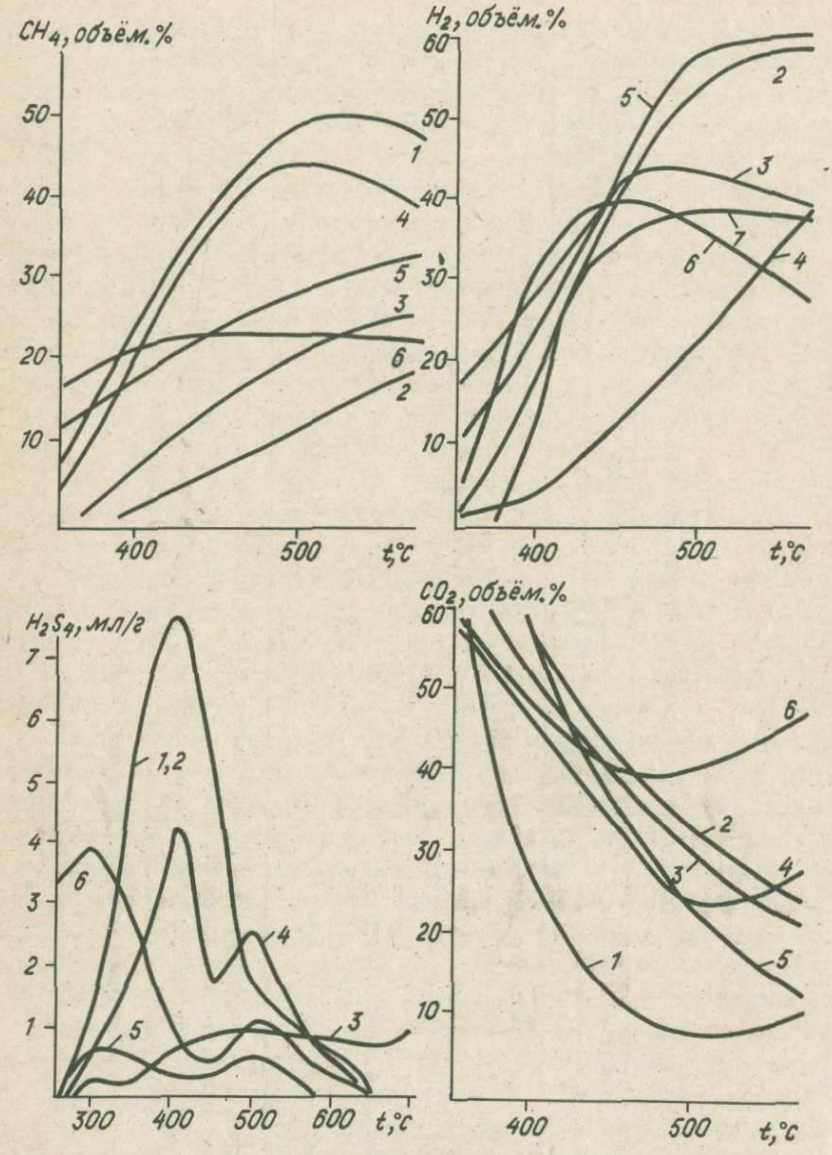


Рис. 3.6. Особенности выделения газов при термическом разложении горючих сланцев различных месторождений:
1 - Благодатское, 2 - Каширское, 3 - Чернозатонское, 5 - Болтышское, 6 - Новодмитровское

Содержание азота в пробах газов, полученных при дегазации углей, всегда завышено, так как вычитание азота в воздушном отношении с кислородом вносит систематическую ошибку вследствие частичного расхода кислорода на окислительные реакции.

Водород выделяется при дегазации всех проб угля, но наибольший выход установлен при обработке тощего угля. Чтобы выяснить, не является ли водород продуктом реакции воды со стальными стенками автоклавов, часть опытов была проведена с использованием медных автоклавов: водород обнаружен практически в одинаковых количествах, что указывает на единую природу выделившегося водорода. Таким образом, вопрос об источнике водорода в природном процессе нефтегазообразования решается однозначно: выделяется он при взаимодействии воды с окисляющимся минеральным веществом. В роли восстановителя водорода могут выступать минералы, содержащие оксид Fe (П), сульфидную серу, а также само угольное вещество, но при высокой температуре и низком давлении. Соответственно этому модели нефтегазообразования строились по принципу исследования превращения различных углеродсодержащих веществ в водородгенерирующей минеральной системе, твердые компоненты которой активированы механическими силами. Восстановление водорода воды при окислении минеральной части экспериментальной системы рассматривается как непременное условие и как причина образования углеводородов. Разложение воды с выделением водорода определяет физико-химические условия синтеза углеводородов, а механохимическая активация твердых реагентов существенно ускоряет реакции, способствуя быстрейшему приближению экспериментальной системы к механохимическому равновесию, которое устанавливается в соответствии с "избыточной" энергией, аккумулированной твердыми веществами во время измельчения или подводимой к системе посредством механических сил.

3.2. Превращения угольного вещества, активированного измельчением, в водородгенерирующих минеральных системах

3.2.I. Теоретическое и геологическое обоснование синтеза углеводородов из угольного вещества

В порядке подкрепления выдвигаемого на обсуждение тезиса о соответствии физико-химических условий генерации водорода условиям синтеза углеводородных соединений можно привести целый ряд доводов расчетно-теоретического порядка или вытекающих из геологических наблюдений.

Расчетное обоснование возможности синтеза углеводородов представлено (рис. 3.7) в виде диаграммы полей устойчивости различных соединений углерода, которая построена с привлечением ряда уравнений М.Пурбэ (Pourbaix et al., 1963). Из диаграммы следует, что синтез углеводородов путем реакций углерода с водородом может протекать при 25 ^{o}C и давлении I атм в случае высокого восстановительного потенциала и обогащения экспериментальной системы водородом. Последнее достигается частичным или полным разложением воды в результате окислительно-восстановительных реакций, которые, генерируя водород, одновременно определяют и контролируют величину потенциалов Eh и pH. В зависимости от величины указанных потенциалов координатная точка системы может оказаться в поле устойчивости углеводородов различного состава. Образование метана, судя по диаграмме, может происходить в условиях, соответствующих полю устойчивости воды вблизи его нижней границы. Чем сильнее восстановительные условия системы, тем разнообразнее и сложнее набор углеводородов, в ней синтезируемых. Для теоретически изученных углеводородов последовательность их синтеза при падении Eh выглядит следующим образом:
CH_4 - C_2H_6 - C_2H_4 - C_6H_6 ... Отсюда следует, что с ростом восстановительности среды растет атомное отношение углерода к водороду в изучаемом ряду: I/4, I/3, I/2, I/I ... Напрашивается вывод о прямой функциональной зависимости между величиной Eh системы и составом синтезируемых в ней углеводородов. Если учесть, что для полуреакций типа

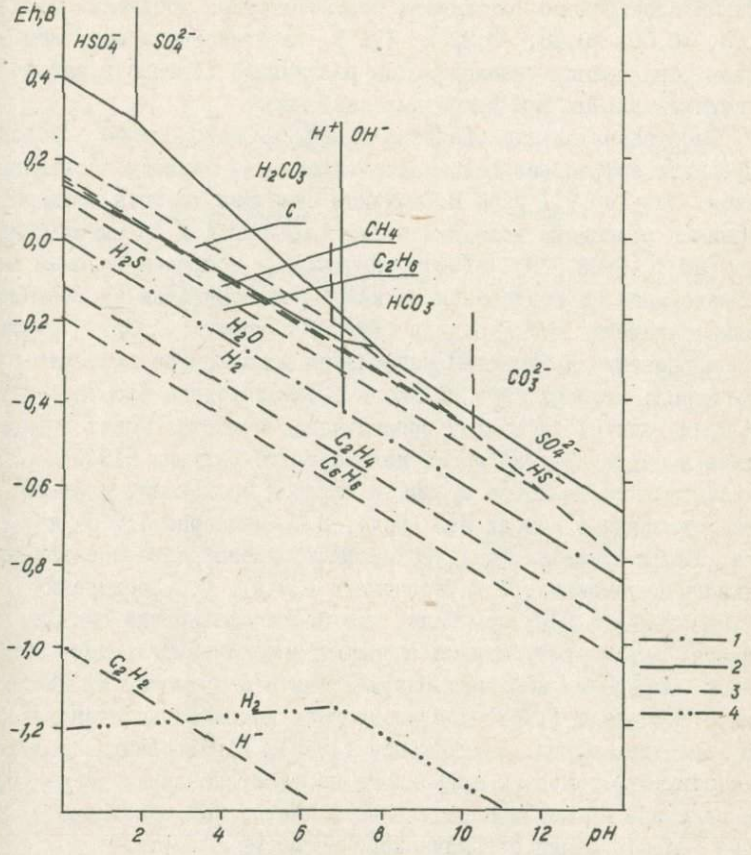


Рис. 3.7. Диаграмма полей устойчивости некоторых соединений углерода, водорода и серы:
1 - нижняя граница устойчивости воды; 2 - граница полей устойчивости соединений серы; 3 - границы полей устойчивости соединений углерода с водородом; 4 - верхняя граница полей устойчивости гидридов

$$C_xH_y = xC + yH^+ + ye^-,$$

характеризующих равновесие CH_4/C, C_2H_6/C, C_2H_4/C и C_6H_6/C, стан-

дартные электродные потенциалы соответственно достигают величин +0,13, +0,06, -0,18, -0,22 и -1,1 В, то становится понятным механизм образования углеводородов различного состава в различных экспериментальных или природных системах.

Восстановительные свойства среды как необходимое условие природного нефтеобразования неоднократно отмечалось исследователями. Так, в 1911 г. К.В.Харичков связывал условия нефтеобразования с реакциями железа и воды. Академик А.Д.Архангельский в ряде работ (1926, 1932, 1954) обращался к вопросам условий нефтеобразования, характеризуя их как восстановительные сероводородные. Академик И.М.Губкин в "Учении о нефти" (1932) обращал особое внимание на условия накопления и диагенеза нефтематеринских пород, отмечая, что только в бескислородной восстановительной среде аккумулированное органическое вещество может превращаться в нефть. Эту же мысль излагает В.П.Батурин (1945). Восстановительные свойства среды, в которой происходит нефтеобразование, указаны в книгах И.О.Брода, В.Г.Левинсона (1955) и У.Рассела (1958). Выделяя фации по профилю окислительно-восстановительного потенциала, Г.И.Теодорович (1949), Г.И.Теодорович и Б.Я.Полонская (1960) отмечали, что нефтеобразование связано с фациями, характеризующимися высокими восстановительными свойствами. Определяя нефтематеринские свиты и принципы их диагностики, М.Ф.Двали (1963) уделял должное внимание восстановительным свойствам пород. И.А.Юркевич (1964), характеризуя среду, соответствующую условиям природного нефтеобразования, также обратил внимание на восстановительные свойства как необходимое условие трансформации органического вещества в нефть.

Наиболее последовательно и обстоятельно восстановительные условия среды, выраженные количественно через потенциал Eh, рассмотрены В.В.Вебером (1955, 1959, 1983).

Условия накопления исходных органических веществ в толщах, которые могут стать нефтепроизводящими, представлены графически на диаграмме pH-Eh (рис. 3.8), заимствованной из работы Гаррелса, Крайста (1968, фиг. П-10). На диаграмме указан верхний предел устойчивости органического вещества, показывающий, что положительные значения Eh исключают возможность накопления биомассы в осадочной породе. Более того, приведенная диаграмма в сочетании с рассмотренной ранее (см. рис. 3.8) позволяет предполагать, что условия превращения захороненного органического ве-

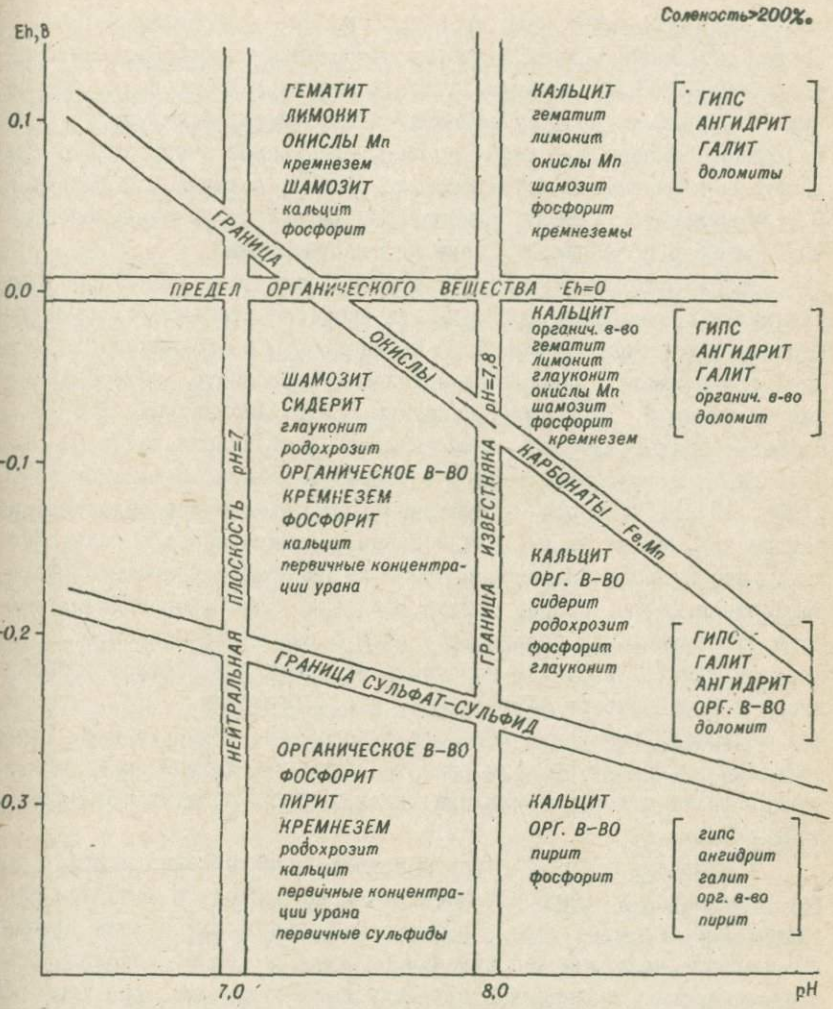


Рис. 3.8. Конечные ассоциации в осадках и характерные для них условия среды в зависимости от Eh и pH. Ассоциации, взятые в квадратные скобки, относятся к растворам повышенной солености (по Гаррелсу и Крайсту, 1968)

щества в нефть лежат ниже границы "окислы – карбонаты железа и марганца". Иначе говоря, условия накопления сидерит-шамозитовой фации, по-видимому, следует считать тем верхним пределом значений Eh, выше которых существование нефтематеринских пород невозможно. Описанные условия по pH-Eh-диаграмме очень хорошо согласуются с данными Г.И.Теодоровича (1960), а также В.В.Вебера и Н.М.Туркельтауба (1960), приводивших вероятные значения восстановительного потенциала в зоне нефтеобразования.

Второе положение, которое принято нами за исходное при моделировании, касается насыщенности экспериментальной системы водородом. Этот вопрос точно так же неоднократно поднимался в литературе в связи с обсуждением условий природного нефтеобразования (Стадников, 1931,1937; Наметкин, 1955; Хмелевская, 1947). Наиболее последовательно необходимость поступления водорода для природного нефтеобразования обоснована в работах В.А.Соколова (1965, 1972), который рассматривал природные процессы генерации водорода и, вслед за Г.Л.Стадниковым, ставил вопрос о гидрогенизации *как наиболее вероятном процессе превращения органического* вещества в нефть. Вопрос о гидрогенизации как о природном процессе нефтеобразования поднимался также в ранних работах В.Б. Порфирьева (1941, 1955). Об источнике водорода для нефтеобразования писал и И.В.Гринберг (1956, 1966) и А.И.Леворсен (1958), причем оба связывали генерацию водорода с водой. В.В.Вебер и Н.М. Туркельтауб в упомянутой выше работе объясняли дефицитом водорода низкий выход углеводородов при гниении илов, богатых органическими остатками.

А.Н.Снарский (1967), рассматривая происхождение нефти, еще раз обращается к вопросу о дефиците водорода как в исходном органическом веществе, так и в биогенных процессах, сопровождающих превращение захороненной органической массы. По его мнению, осадочные породы, обогащенные органическими остатками, при тепловом воздействии способны продуцировать углеводороды при условии поступления свободного водорода. В последнее время вопрос об источнике водорода в природном процессе нефтеобразования развивается И.И.Нестеровым (1969). Ссылаясь на ряд высказываний предшественников, он отмечает, что многие исследователи склоняются к мысли о *реакциях гидрогенизации как наиболее приемлемых путях образования* нефти из рассеянного органического вещества в условиях

низких температур и давлений, имеющих место в толще осадочных пород. Генерацию водорода И.И.Нестеров связывает с процессами метаморфизма органического вещества. Хавкес (Hawkes, 1972) склоняется к идее гидрирования органических веществ глубинным водородом, обсуждая модель природного нефтеобразования, тождественную модели, предложенной Л.М.Хмелевской (1947).

Из обзора видно, что принятые нами исходные положения о восстановительности системы и обогащении ее свободным водородом как необходимых условиях битумообразования разделяются многими исследователями. Собственно говоря, возможность образования битумоидов путем гидрирования органических веществ никогда не ставились под сомнение, и только вопрос об источнике водорода в толще осадочных пород являлся серьезным препятствием на пути общего признания гидрогенизации как вероятного пути образования нефти в земной коре. Вот почему продолжением работ по изучению условий генерации водорода в тонкодисперсных минеральных системах явились экспериментальные исследования битумообразования в водородгенерирующих системах, твердые компоненты которых обладают некоторой "избыточной" энергией, аккумулированной ими во время измельчения или подводимой к системе посредством механических сил.

Для выяснение роли механоактивации в процессах трансформации угольного вещества требуется подробное описание строения угля, физико-химической сущности углефикации фоссилизированных остатков биомассы и сопоставление природных процессов с процессами в модельных системах. Нижеследующие описания химического преобразования органического вещества гумитов при литогенезе и гипергенезе приводятся в соответствии с новейшими представлениями, изложенными Т.А.Кухаренко (1981). Гумусовые угли в самом общем виде представляются высокомолекулярными органическими соединениями, связанными слабыми силами взаимодействия с низкомолекулярными продуктами деструкции. Структурные звенья высокомолекулярных соединений различаются по характеру и размерам, что проявляется в процессах гидрогенолиза, окисления и мягкого термолиза по конечным продуктам. Основу макромолекул гумитов составляют ароматические ядра невысокой степени конденсированности (2-7 ядер). Они соединены между собой кислородными или метиленовыми мостиками, алициклическими и гетероциклическими ядрами и другими связями неароматического характера. Важную роль играют кислородные группы:

фенольные гидроксилы, карбоксильные и карбонильные. Благодаря способности как принимать, так и отдавать электроны, эти группы, с одной стороны, могут увеличивать размеры систем двойных сопряженных связей ароматических ядер, а с другой – вступать во внутри-, межмолекулярные взаимодействия друг с другом или металлами, обусловливая образование крупных частиц: ассоциатов, комплексов, надмолекулярных структур и др.

Реакционная способность гумусовых углей в основном определяется расположением и формой конденсированных и замещенных ароматических ядер, кислородсодержащих групп, а также свободных радикалов, фиксируемых при исследовании в виде парамагнитных центров (ПМЦ). Исследования показали, что g-фактор их близок к g-фактору свободного электрона и что свободные радикалы угольного вещества представлены несколькими типами. Одни – арильные – обусловлены наличием неспаренных электронов многоядерных ароматических систем, делокализованных по всей системе π-связей. Другие связаны с определенными формами кислородных групп, причем они могут быть локализованы или делокализованы на атомах кислорода хиноидных групп или фенольных гидроксилов. Пропорциональность содержания хиноидных групп и фенольных гидроксилов концентрации ПМЦ является в известной мере доказательством наличия свободных радикалов семихинного и ароксильного типов.

В седиментогенезе происходит взаимодействие угольного вещества с минеральной массой и водами, а также биомассой микроорганизмов и продуктов их метаболизма. Минеральные вещества могут образовывать во взаимодействии с органическими веществами различные комплексные соединения на основе ионогенных, гомеополярных, гетерополярных и водородных связей. Биомасса является третьей, но важной составляющей литифицирующегося осадка. В разлагающихся тканях растений содержатся различные микроорганизмы, среди которых следует отметить целлюлозные миксобактерии. Их действие наблюдается еще до разрушения лигнифицированных тканей и проявляется в образовании гуминовых кислот. Поэтому содержание углеводов и битумоидов при гумификации органических остатков уменьшается. Взаимодействие всех трех составляющих осадочной горной породы и воды на стадиях седиментогенеза при затрудненном доступе кислорода – сложный процесс распада и синтеза с преобладанием окислительно-гидролитических реакций. В резуль-

тате образуется многокомпонентная полидисперсная система гуминовых и фульвокислот, остаточного угля, низко- и высокомолекулярных продуктов деструкции исходных органических веществ в смеси с водными растворами, связанная в единый комплекс химическими, водородными связями и силами физического притяжения. Торфяная стадия углефикации характеризуется образованием гуминовых и фульвоксилот, что сопровождается повышением концентрации ПМЦ.

В диагенезе происходит уплотнение осадка с отжиманием вод и вслед за этим дегидратация, декарбоксилирование, деметаксилирование и другие реакции гумифицирующегося органического вещества. Вследствие выделения воды и газов увеличивается процентное содержание углерода, уменьшается содержание гетероатомов, активных кислых групп и отношения H:C; одновременно возрастает концентрация свободных радикалов (ПМЦ). На буроугольной стадии с уплотнением угольной массы имеет место увеличение содержания ароматических структур.

У каменных углей продолжается увеличение содержания и конденсированности ароматических ядер и систем π -связей, вследствие чего возрастает концентрация свободных радикалов. Процесс протекает неравномерно: при переходе от стадии "газовых" углей к "жирным" отмечается скачкообразное увеличение ароматичности и, следовательно, резкое возрастание концентрации свободных радикалов. На этой стадии перехода некоторые изменения свойств угля проходят через максимум (или минимум). Именно на этом переходе изменений свойств угольного вещества наблюдается максимальный выход битуминозных компонентов.

На стадии углей тощих и антрацитов происходит образование ароматических сеток, обедненных водородом, почти начисто лишенных гетероатомов и неароматического углерода.

В приведенном описании превращений органического вещества в седиментогенезе и литогенезе, заимствованном из статьи Т.А.Кухаренко (1981), особый интерес для нас в связи с построением моделей природного нефтегазообразования представляют следующие положения:

1) реакционная способность гумусовых углей в основном определяется расположением и формой конденсированных и замещенных ароматических ядер и кислородсодержащих групп;

2) углефикация захороненного органического вещества - про-

цесс неравномерный, и изменение свойств (в том числе реакционной способности) угля проходит через свои максимумы и минимумы;

3) реакционная способность угольного вещества в значительной мере определяется относительным количеством свободных радикалов, выраженным через концентрацию парамагнитных центров;

4) в седиментогенезе относительное количество свободных радикалов возрастает в результате взаимодействия угольного вещества с водой и минеральной массой, а также под воздействием микроорганизмов (главным образом целлюлозных миксобактерий); на торфяной стадии рост ПМЦ обусловлен образованием и выделением гуминовых кислот; на буроугольной - концентрация ПМЦ возрастает (и уменьшается) в процессах дегидратации, декарбоксилирования, деметаксилирования, вследствие потери функциональных групп и увеличения содержания ароматических структур; у каменных углей продолжается процесс увеличения содержания и конденсированности ароматических ядер и систем π -связей, вследствие чего возрастает концентрация свободных радикалов, причем переход от углей марки Г к Ж характеризуется скачкообразным увеличением ароматичности и своеобразным скачком в концентрации свободных радикалов, перестройка которых и взаимная аннигиляция переводят угольное вещество в инертное состояние - в антрациты, шунгиты, графит;

5) выделение метана и других углеводородов, обусловленное реакциями радикального типа, связано с этапами глубокой перестройки угольного вещества, сопровождающейся ростом концентрации свободных радикалов, а именно с переходом торфяника - в бурый уголь, бурого угля - в каменный, с переходом каменных углей марки Г в угли марки Ж, превращением каменных углей в антрациты, шунгиты и графит.

Эти важнейшие положения о связи реакционной способности угольного вещества с концентрацией свободных радикалов и зависимости концентрации свободных радикалов от степени углефикации органического вещества, дополненные результатами экспериментальных исследований, показавшими, что концентрация свободных радикалов зависит еще (кроме перечисленных выше причин) от степени дисперсности угольного вещества и способов его диспергирования, использованы при физическом моделировании природного нефтегазообразования.

3.2.2. Экспериментальное исследование битумообразования из угля

Экспериментальные исследования превращений угольного вещества под действием механических сил и синтеза битумоидов в водородгенерирующих минеральных системах основаны на изложенных выше представлениях. Тонкое диспергирование угля повышает его реакционную способность вследствие разрыва химических связей в макромолекулах и появления свободных радикалов, причем концентрация свободных радикалов определяется как механическим воздействием, так и степенью углефикации исходного вещества. Повышенное парциальное давление водорода в системе - не только необходимое условие синтеза углеводородов, но в некоторых случаях и причина превращения твердых углефицированных остатков в жидкие и газообразные углеводороды. Механохимическая активация твердых компонентов системы, обусловленная предварительным измельчением или непрерывным подводом механической энергии, снижает значения P-T-условий, необходимых для протекания реакций гидрогенизации, и ускоряет приближение системы к равновесному состоянию, соответствующему термодинамическим условиям.

Для экспериментального изучения превращения угольного вещества в тонкодисперсных системах, обладающих восстановительными свойствами, был взят ряд углей Кузбасса, дополненный бурыми углями Черемховского бассейна, антрацитом из Горловки, чистым блочным графитом и активированным углем АК-3. Характеристика взятых углей приведена в табл. 3.5. Исходное угольное вещество с минеральными добавками подвергалось тонкому измельчению в барабанах планетарной мельницы ЭИ-2х150 при режиме, обеспечивающем центробежную силу, в 40 раз превышающую силу тяжести. Продолжительность измельчения 15 мин. После измельчения барабаны выдерживались 7-10 суток при комнатной температуре или в термостате при 70-75 °С.

Состав выделившегося газа после измельчения каменных и бурых углей, графита и сажи приведен в табл. 3.6, из которой видно, что выход углеводородов зависит от степени углефикации исходного угольного вещества и достигает максимальных значений при гидрогенизации длиннопламенного и коксового углей. Торф и целлюлоза углеводородных газов не дали. Угольное вещество низкой

Таблица 3.5

Характеристика углей, взятых для опытов

Уголь		Содержание, %				Маркирующие показатели		Элементный состав				
Марка	Место взятия	влаги	золы	серы	фосфора	V	Y,мм	C	H	N	(∑N+O)	O
Длинно-пламенный	пласт Журинский, шахта Журинка 3	4,5	II,7	0,I8	0,02	42,4	-	79,8	5,8	2,6	-	II,6
Газовый	пласт Снятковский, шахта им.Кирова	2,0	I5,3	0,30	0,02	42,3	I2	82,4	5,9	-	II,7	-
Жирный	IУ Внутренний пласт, шахта 5-6 им. Ворошилова	I,0	I0,5	0,49	0,03	26,5	I9	88,6	5,5	2,6	-	2,49
Коксовый	пласт Коксовый, шахта Физкультурник	I,3	I3,9	0,40	0,03	I9,8	8	9I,9	4,6	-	3,5	-
Тощий	пласт Мощный, шахта Красный углекоп	0,7	7,5	0,3I	0,07	II,5	не сп.	9I,6	3,7	2,I	-	2,2
Антрацит	Горловский	I,2	I,6	-	-	7,6	-"-	92,9	3,I	-	4,0	-
Бурый блестящий	Черемхово, шахта Восточная, УI пласт	6,0	I8,0	-	-	-	-"-	76,0	5,0	-	I9,0	-
Бурый матовый	Там же, пласт УП	I0,0	20,0	-	-	-	-"-	70,0	5,0	-	25	-

Примечание. *Не сп.* - *не спекается.*

Таблица 3.6

Состав газов, полученных в опытах при измельчении углей и графита в воде

Исходное вещество	Общий состав газов, объем. %									Выход газа, $см^3/г$		Состав углеводородной части газов, %			
	O_2	N_2	CO_2	H_2	CO	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_nH_{2n}	всего	в т.ч. УВ	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_nH_{2n}
Графит+ Zn	4,66	4,0	0,0	90,0	не опр.	0,0	0,0	0,0	I,28	300	3,84	–	–	–	I00
Антрацит	I,27	2,8	0,2	95,0	0,63	0,0	0,I	0,0	0,0	490	0,5	–	I00	–	–
Уголь Т	0,22	не опр.	0,22	65,0	не опр.	0,2	0,0	0,0	0,0	II0	0,22	I00	–	–	–
Уголь Т	0,94	48,2	6,22	40,7	0,0	4,45	0,0	0,0	0,0	80	3,70	I00	–	–	–
Уголь Ж*	I,93	78,2	0,I0	I9,7	0,0	0,I0	0,0	0,0	0,0	3I0	0,3I	I00	–	–	–
Уголь Г	I,62	5,9	I,62	90,0	0,62	0,0	0,I7	0,I	0,0	550	I,5	–	67	33	–
Уголь Д*	2,40	75,0	2,34	20,3	0,0	0,20	0,0	0,0	0,0	320	0,64	I00	–	–	–
Уголь Б блестящий*	2,9I	54,7	I,22	40,3	0,0	0,50	0,I9	0,I8	0,0	430	3,74	60	I9,5	20,5	–
блестящий*	I,54	26,6	I,63	69,0	0,0	0,65	0,39	0,I8	0,0	900	II,0	53	32,0	I5,0	–
блестящий*	I,I5	9,0	0,50	88,0	0,0	I,75	0,0	0,0	I,0	I20	3,3	63,5	–	–	36,5
матовый	I0,63	38,I2	2,0	48,0	0,0	0,52	0,0	0,0	0,0	I05	0,54	I00	–	–	–

Примечание. Измельчение на мельнице М-3 в стальных барабанах стальной дробью; потенциалопределяющая реакция $Fe + H_2O$.

* Опыты с анализом газов сразу после измельчения; прочие опыты – с выдержкой в термостате при 70 °С.

степени углефикации (уголь бурый, матовый) углеводородных газов дает мало. Абсолютный максимум выделения горючих газов падает на бурый блестящий уголь. Далее вверх по шкале углефикации намечается глубокий минимум выхода горючих газов. Второй максимум выделения углеводородных газов падает на коксовый уголь, но это газовыделение значительно меньше, чем на угле Б. Уголь тощий, и тем более антрацит, углеводородных газов выделяет мало. Следует обратить внимание на образование углеводородных газов при измельчении графита с цинковыми опилками (цинк использовался как металл, вытесняющий водород из воды, и взаимодействие с ним определяло восстановительный потенциал среды). В этих условиях графит гидрогенизируется, и выделение углеводородных газов достигает 3,8 $см^3/г$, что значительно превышает газовыделение при измельчении большинства углей. Очень высокий выход газообразных углеводородов отмечен при измельчении керосиновой сажи с топазом (II $см^3/г$). Господствующим газом в большинстве опытов является метан, однако в некоторых опытах зафиксировано присутствие гомологов метана, а при измельчении графита с цинком образовались непредельные углеводороды (Молчанов,1967; Бондарь, Молчанов, 1971).

Описанные опыты позволяют нам уверенно утверждать, что угольное вещество и даже графит, химическая активность которых повышена посредством тонкого измельчения, реагируют с выделяющимся водородом, причем эти реакции, начавшись во время измельчения, продолжаются достаточно долго при последующей выдержке после измельчения.

При проведении опытов по синтезу газообразных углеводородов были обнаружены признаки присутствия в жидкой фазе битумоидов, флюоресцирующих в УФ-лучах, однако в заметных количествах битумоиды не образовывались. Вопрос об условиях гидрогенизации угольного вещества с выходом жидких битумоидов обсуждался нами специально. При анализе результатов экспериментов с помощью диаграмм полей устойчивости углеводородов было отмечено, что координатная точка экспериментальной системы ($Eh = -0,44$, $pH = 8$) ложится вблизи нижней границы устойчивости воды и одновременно в поле устойчивости метана. При заданных условиях трудно ожидать образования сложных углеводородов. Для получения смесей битумоидов требовалось изменить координатную точку системы с таким

расчетом, чтобы оказаться в поле устойчивости более сложных углеводородов, чем метан. Это может быть достигнуто увеличением значения восстановительного потенциала или изменением pH. Мы решили, что показательными будут эксперименты, выполненные как без изменения значения Eh, но измененном значении pH, так и при увеличении Eh и неизменном значении pH.

Для первого варианта в качестве потенциалопределяющих были взяты реакции меди и железа с сероводородом. Стандартный электродный потенциал принятых полуреакций - соответственно Eh =-0,30 и Eh = -0,36, что несколько ниже, чем в опытах по получению газообразных углеводородов, но зато участие водного раствора сероводорода смещает pH системы в кислую область. При выбранных значениях pH и Eh выполнено две серии опытов (табл. 3.7). Методикой эксперимента, как и раньше, предусматривалась недельная выдержка после измельчения в герметичных барабанах в термостате при 70-75 °C. После выдержки барабаны вскрывались, твердая фаза отделялась фильтрованием через двойной бумажный фильтр ("синяя лента") и сушилась на фильтре при комнатной температуре. Сухой твердый остаток обрабатывался хлороформом при встряхивании в течение двух часов. Хлороформенный экстракт отделялся фильтрованием, затем хлороформ отгонялся на водяной бане. Каждый опыт дублировался, и, если не было больших расхождений, определялось среднее значение выхода хлороформенного экстракта (битумоида). Опытам по гидрогенизации предшествовало определение содержания хлороформенного экстракта во взятом нами угольном веществе, но предварительная экстракция угля, загружаемого в барабан, не практиковалась во избежание нежелательных последствий обработки исходного вещества органическим растворителем.

Результаты опытов показывают, что изменение pH среды повлекло за собой образование битумоида, но в заданных условиях ни целлюлоза, ни торф хлороформенного экстракта не дают. Точно так же ведут себя антрацит, графит и активированный уголь. Хлороформенный экстракт получен в опытах со всеми углями от бурого до тощего, и максимум выхода его приходится на уголь коксовый. Сопоставление опытов, выполненных в стальных и медных барабанах, давших очень близкие результаты, позволяет говорить о том, что выход хлороформенного экстракта не зависит от способа создания восстановительных условий, но всецело определяется характером исходного угольного вещества.

Таблица 3.7

Превращение угольного вещества, активированного посредством тонкого измельчения в восстановительных условиях

Исходное вещество	Удельная поверхность после измельчения, $м^2/г$		Содержание битумоидов в исходном веществе, г/кг	Выход хлороформенного экстракта, в г на кг исходного вещества					Выход газообразных углеводородов в $см^3$ на I кг исходного вещества		
				Сразу после измельчения		После 7 суток выдержки в термостате при 75°С (pH= 4-6)			Сразу после измельчения		После 7 суток выдержки в восстановительных условиях при Eh = -0,44, pH=8-I0
	всухую	в воде		всухую	в воде	Eh=-0,36	Eh=-0,30	Eh=-0,95	всухую	в воде	
Керосиновая сажа	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	II000
Активированный уголь	-"-	-"-	0,0	-"-	-"-	-"-	0,0	-"-	-"-	-"-	3800
Графит	-"-	-"-	0,0	-"-	-"-	0,0	0,0	-"-	-"-	-"-	2680
Антрацит	-"-	-"-	0,0	-"-	-"-	0,0	0,0	0,0	-"-	-"-	I00
Уголь тощий	26,9	75,3	2,8	5,4	4,0	32,0	33,0	4,7	сл.	0,0	840
коксовый	I3,8	45,5	6,6	23,6	I9,6	98,I	92,0	40,0	не опр.	не опр.	6380
жирный	7,76	2I,2	4,0	30,4	26,8	47,I	35,0	44,I	0,0	сл.	сл.
газовый	не опр.	не опр.	I0,0	не опр.	не опр.	46,0	46,5	43,2	не опр.	не опр.	300
длиннопламенный	8,73	40,7	3,4	I5,2	I0,0	22,6	35,0	II,8	0,0	30	I6000
бурый блестящий	не опр.	не опр.	3,4	не опр.	не опр.	5,0	не опр.	I5,6	0,0	I80	I400
бурый матовый	8,65	I2,3	2,0	6,2	4,3	не опр.	20,0	I0,4	не опр.	не опр.	500
Торф	не опр.	не опр.	сл.	не опр.	не опр.	сл.	сл.	I6,4	-"-	-"-	не опр.
Целлюлоза	-"-	-"-	0,0	-"-	-"-	0,0	0,0	6,4	-"-	-"-	0,0

Примечание. Измельчение на ЗИ-2хI50, 45 мин.

В целях выяснения влияния величины Eh на процесс битумообразования была поставлена еще одна серия опытов с теми же углеродсодержащими веществами, активированными измельчением в титановых барабанах (рис. 3.9).

Увеличение значения Eh вследствие применения полуреакции $Ti + H_2O = TiO + 2H^+ + 2e^-$ ($Eh^\circ = -1{,}75$ В) приводит к тому, что даже торф и целлюлоза (хлопковая вата) вовлекаются в процесс битумообразования, а максимум выхода хлороформенного экстракта снижается по шкале углефикации вниз и приходится на угли марок К, Ж и Г.

Результаты исследований по гидрогенизации угольного вещества водородом в момент его выделения (см. рис.3.9) позволяют сопоставить выход хлороформенного битумоида на разных ступенях процесса. Например, содержание битумов в исходном угле марки Ж составило 4 мг/г; сразу после измельчения выход хлороформенного экстракта составил уже 30,4 мг/г и 26,8 мг/г, из них 4 мг/г – битумоид, содержащийся в исходном угле, а остальное есть новообразование в процессе измельчения; в следующей графе отражен выход хлороформенного экстракта после недельной выдержки, он составляет 47,0, 35,0 и 44,0 мг/г в зависимости от условий опыта. Данная величина является суммой трех слагаемых: изначальное содержание битумоида в угле плюс битумоид, образовавшийся во время измельчения, плюс битумоид, образовавшийся во время недельной выдержки.

Из примера видно, что значительная доля хлороформенного экстракта образовалась во время выдержки. Следовательно, механохимическая активация вещества, имеющая место в процессе предварительного измельчения, обладает длительным периодом последействия, определяя направление реакций, протекающих при относительно низкой температуре. В связи с этим уместно еще раз подчеркнуть, что при обсуждении результатов этих опытов следует принимать во внимание не ту температуру, которая может развиваться мгновенно в точках соприкосновения мелющих тел во время работы мельницы, а ту, при которой выдерживался измельченный материал. Воздействие мельницы ЭИ-2хI50 на химическую активность измельчаемых веществ тождественно нагреванию материалов до температуры порядка 300 °С, но, как видно из рассмотренного примера, часть битумоидов образуется не во время измельчения, а после него, во время выдержки.

Исходное углерод-содержащее вещество	Содержание битумоидов в исходном веществе, г/г	Удельная поверхность после измельчения, м²/г		Выход хлороформенного экстракта в г/г исходного вещества после 7 суток выдержки в термостате при 70–75 °С в восстановительных условиях			Выход газообразных углеводородов в см³/г исходного вещества		
				Полуреакции, определяющие значения потенциалов pH и Eh			Сразу после измельчения		После 7 суток выдержки при 70–75 °С в восстановительных условиях, определяемых полуреакцией $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$; $Eh^0 = -0{,}44$; $pH = 8 \div 10$
		всухую	в воде	$Fe + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+ + 2e^-$ $Eh^0 = -0{,}38$; $pH = 4 \div 8$	$2Cu + H_2S \rightarrow Cu_2S + 2H^+ + 2e^-$ $Eh^0 = -0{,}30$; $pH = 4 \div 6$	$Ti + H_2O \rightarrow TiO + 2H^+ + 2e^-$; $Eh^0 = -1{,}306$; $pH = 8 \div 8{,}5$	всухую	в воде	
Активированный уголь	нет				нет				3,8
Графит	нет			нет	нет				2,68
Антрацит	нет			нет	нет	нет			0,1
Уголь тощий	0,0028	26,9	75,3	0,0054	0,0040	0,0320	0,0330	0,0047	следы	нет	0,84
Уголь коксовый	0,0066	13,8	45,5	0,0236	0,0196	>0,0981	>0,0920	0,0400			6,38
Уголь жирный	0,0040	7,76	21,2	0,0304	0,0268	0,0471	0,0350	0,0441	нет	следы	следы
Уголь газовый	0,0100					0,0460	>0,0465	0,0432			0,3
Уголь длиннопламенный	0,0034	8,73	40,1	0,0152	0,0100	>0,0226	0,0350	0,0118	нет	0,03	16,0
Уголь бурый блестящий	0,0034					0,05		0,0156	нет	0,18	1,4
Уголь бурый матовый	0,0020	8,65	12,3	0,0062	0,0043		0,0200	0,0104			0,5
Торф	следы			следы		следы	следы	0,0164			нет
Целлюлоза	нет			нет		нет	нет	0,0064			нет

Рис. 3.9. Превращение в восстановительных условиях угольного вещества, активированного измельчением

Таблица 3.8

Выход хлороформенного экстракта (мг)
в пересчете на I г сухой беззольной массы угля

Исходный уголь	Содержание битума в исходном угле	Без выдержки, после измельчения		С выдержкой в термостате		
		без воды	в воде	pH = 4÷6		pH = 8÷10
				Eh=-0,36В	Eh=-0,30В	Eh=-0,95В
Тощий	3,0	6,I	4,5	3,6	3,7	5,2
Коксовый	7,7	28,8	24,0	50,0	49,0	48,5
Жирный	4,5	35,8	3I,4	55,0	5I,0	52,0
Газовый	II,0	44,0	4I,0	56,5	57,5	53,5
Длиннопламенный	3,6	I6,5	II,0	25,2	38,4	33,6
Бурый блестящий	2,5	I0,0	8,0	25,0	28,0	20,0
Бурый матовый	2,5	II,8	8,2	25,0	28,0	I3,7

Именно в это время энергия, аккумулированная измельчаемым веществом, проявляется в химических реакциях.

Результаты исследований были пересчитаны на сухую беззольную массу и сведены в табл.3.8. После пересчета величины выхода хлороформенного экстракта несколько возросли, более отчетливо выделился максимум, который сместился к углю марки Г и растянулся в сторону низких степеней углефикации исходного материала.

Битумоиды, полученные опытным путем, исследовались с разделением на силикагеле с применением различных элюантов (табл. 3.9).

Как видно из табличных данных, битумы, полученные в результате экспериментов с активацией угля измельчением, существенно отличаются по элементному и групповому составу от битумов исходных углей, причем эти отличия в известной мере определяются маркой исходного угля. Общим для всех марок является возрастание отношения С:Н и выход асфальтенов. Снизился выход: масел для углей марок Д и Ж; спиртобензольных смол - значительно для углей марок К, Ж и Г и незначительно для марки Д, а бензольных смол возрос

Таблица 3.9

Характеристика битумов исходных и активированных измельчением углей

Марки угля	Битумы исходных углей						Битумы измельченных углей					
	Элементный состав, % daf		Групповой состав, %				Элементный состав, % daf		Групповой состав, %			
	С	Н	Масла	Бензольные смолы	Спирто-бензольные смолы	Асфальтены	С	Н	Масла	Бензольные смолы	Спирто-бензольные смолы	Асфальтены
К	82,8	9,5	34,1	8,3	33,3	24,3	82,8	8,2	35,4	I2,4	I4,3	37,9
Ж	82,1	I0,4	35,8	I8,1	27,3	I8,8	79,2	7,7	23,8	I5,0	II,2	50,0
Г	8I,5	8,6	I5,4	I6,9	I8,6	49,2	73,6	6,9	I3,6	4,9	4,9	76,6
Д	75,3	II,2	24,5	I8,0	27,7	29,8	72,6	7,7	6,2	25,7	24,3	4I,8

при активации углей марок К и Д и снизился - для Г и Ж. Надо заметить, что потеря легколетучих компонентов битумоидных смесей (что обусловлено условиями исследований) безусловно сказалась на анализе элементного состава получаемых битумоидов, чем и объясняется возрастание отношения С:Н.

Описанные выше опыты проводились с гумусовыми углями различного генезиса. Это затрудняет сопоставление полученных результатов, так как примесь сапропелевого материала может существенно повлиять на выход хлороформенного битумоида. Для исключения влияния примеси сапропелевого материала в следующих опытах использовались угли, отобранные из одного угольного пласта (m_3) Донбасса, который характеризуется однообразием исходного растительного материала, но отличается степенью углефикации, что обусловлено глубинами его погружения. В новой серии опытов изучалось влияние среды, в которой проводилось измельчение, на выход и качество хлороформенного экстракта, выход и состав образующихся газов и

изменение свойств диспергированного угля. Характеристика исходных и измельченных в различной среде каменных углей представлена в табл.3.IO. Анализируя табличные данные, следует отметить возрастание влажности и содержания гидроксильной группы после измельчения углей в любой среде, в том числе и инертной, что позволяет предполагать внутреннюю перестройку молекул органического вещества под влиянием механических сил. Подобные явления известны по опыту исследования механохимических превращений минеральных веществ. Одним из возможных путей образования воды и гидроксил-иона в процессе тонкого измельчения угля можно считать дегидратирование циклических кетонов. Вероятность такого или подобного процесса приходится предполагать на том основании, что содержание гидроксил-иона (в %) возрастает вне зависимости от среды измельчения и во всех опытах укладывается в определенные интервалы: уголь марки Г - от 4,I до 3,4; Ж - от 2,2 до I,8; К - от 2,7 до 2,4 и Т - от I,9 до I,5.

Состав газов, выделившихся при измельчении углей, представлен в табл. 3.II. Преобладающими газами являются CO_2 и водород (если измельчение проводилось в воде или в среде углекислого газа). Выделение CO_2 объясняют двумя процессами, идущими одновременно: декарбоксилирование угля и окисление углерода кислородом воздуха, содержащимся в барабанах мельницы. Выделение водорода обусловлено взаимодействием железа, натирающегося вследствие износа мелющих тел, с водой или влагой угля, а частично и реакцией с водой, образующейся при деструкции измельчаемых органических веществ. Появление углеводородов есть следствие механокрекинга угля. Суммарный выход углеводородных газов коррелируется с содержанием гидроксил-иона в составе твердого остатка, что позволяет предполагать гидролитическую деструкцию угля. Среди углеводородных газов практически отсутствует метан, что следует рассматривать как подтверждение предположения о гидролитической схеме механокрекинга угольного вещества.

Выход газообразных продуктов механохимической деструкции угля приводит к изменению элементного состава твердого остатка. Химический анализ сухой беззольной массы исходных и измельченных в воде углей марок Г, Ж и К представлен в табл. 3.I2.

В измельченных углях наблюдается снижение относительного количества углерода и небольшое повышение содержания водорода, что

Таблица 3.10

Характеристика исходных и измельченных гумусовых углей марок Г, Ж, К, Т из пласта m_3 (Донбасс)

Марка угля	Степень дисперсности, $м^2/г$	Содержание, %			Элементный состав, % daf			
		влаги	золы	летучих	С	Н	N+O	OH (за суммой)
			ИСХОДНЫЕ УГЛИ					
Г	I,8	I,0	3,9	33,8	82,6	4,9	9,9	0,6
Ж	5,4	0,7	2,2	24,0	84,6	4,9	I0,0	0,4
К	5,2	0,7	I,2	29,9	87,2	5,6	4,9	0,0
Т	I,4	I,0	2,7	6,7	87,8	6,0	6,0	0,3
			ИЗМЕЛЬЧЕННЫЕ УГЛИ					
			В атмосфере азота					
Г	I2,6	2,6	4,5	30,6	-	-	-	3,8
Ж	8,2	2,8	3,3	23,5	-	-	-	2,2
К	7,8	2,0	2,8	27,3	-	-	-	2,4
Т	I8,3	3,6	3,0	8,6	-	-	-	I,5
			В воде					
Г	29,3	2,6	8,6	27,9	72,0	5,3	I9,5	3,4
Ж	3I,0	I,5	3,7	23,9	82,7	5,3	I0,4	I,9
К	29,8	I,8	5,5	28,2	80,7	5,3	II,9	2,5
Т	65,5	2,9	5,4	9,8	-	-	-	I,2
			В I5 %- м растворе $FeCl_3$					
Г	25,4	2,6	7,0	30,I	-	-	-	4,I
Ж	22,7	I,5	2,I	23,6	-	-	-	I,8
К	54,0	I,8	3,8	25,9	-	-	-	2,4
Т	43,0	2,7	5,0	9,9	-	-	-	2,I
			В атмосфере CO_2					
Г	9,6	2,I	4,6	3I,8	-	-	-	4,0
Ж	9,9	I,3	I,6	23,5	-	-	-	I,2
К	I3,0	I,8	4,2	27,8	-	-	-	2,7
Т	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 3.II

Выход газа при измельчении углей
($см^3$ на кг горючей массы)

Марка угля	Количество выделившихся газов						Суммарный выход газа
	H_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	
			Измельчение в атмосфере азота				
Г	I,I	II6I,9	0,0	0,0	402,3	сл.	I565,3
Ж	6,7	4I0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	4I7,3
К	2,I	62I,4	0,0	0,0	282,I	256,3	II6I,9
Т	3,2	585,5	0,0	0,0	0,0	0,0	588,6
			Измельчение в воде				
Г	76,7	сл.	0,0	I59,2	II06,0	663,8	2005,7
Ж	99,5	233,7	сл.	56,5	0,0	0,0	389,8
К	I2,9	644,5	0,0	I0I,3	0,0	545,4	I304,I
Т	I7,9	I49,7	0,0	0,0	0,0	0,0	I67,6
			Измельчение в I5 %- м растворе хлорного железа				
Г	48,9	I48,7	сл.	7,9	62I,7	0,0	827,2
Ж	26,7	856,6	сл.	сл.	0,0	0,0	892,3
К	28,4	2239,4	сл.	II6,7	3I4,7	сл.	2699,3
Т	37,2	I2I3,2	сл.	0,0	0,0	0,0	I250,4
			Измельчение в атмосфере CO_2				
Г	820,4	-	0,0	57,7	622,6	0,0	I500,7*
Ж	455,0	-	0,0	0,0	0,0	0,0	455,0*
К	546,9	-	0,0	56,8	294,4	0,0	898,I*

* За вычетом CO_2.

отражается на изменении отношения С:Н. Некоторое возрастание содержания кислорода связано с окислением угля за счет кислорода воздуха. Повышение процентного содержания серы следует объяснить уменьшением общей массы угля вследствие потери углерода.

Глубокие изменения химического состава угольного вещества, подвергнутого тонкому измельчению в водородгенерирующей среде, выявляются при экстракции битуминозных компонентов. Если в исходном угле содержание хлороформных экстрактов не превышает 3 %,

Таблица 3.I2

Элементный состав исходных и измельченных в воде углей марок Г, Ж и К

Марка угля	Содержание элементов, %			C:H
	C	H	N + O	
	Исходные угли			
Г	84,8	5,0	9,6	I6,8
Ж	88,8	5,2	9,5	I7,2
К	90,2	5,8	6,9	I5,6
	Измельченные угли			
Г	74,2	5,4	I8,8	I3,7
Ж	87,0	5,6	9,9	I5,6
К	84,0	5,5	II,4	I5,3

то после измельчения выход битумоидов составляет для углей марок Г, Ж и К более I0 %, достигая в максимуме 36,4 %. Выход битуминозных веществ и их групповой состав показаны в табл. 3.I3. Как и в предыдущих опытах, максимальный выход хлороформенного экстракта приходится на угли марок Г, Ж и К и резко падает при деструкции угля марки Т. Сопоставляя выход хлороформенного экстракта, полученного при измельчении углей в различных средах, нетрудно видеть, что максимальный выход экстракта из углей Г и Ж получен после их измельчения в растворе хлорного железа, а угля К - в атмосфере углекислого газа; при измельчении угля Т в любой среде выход хлороформенного битумоида (ХБ) составляет около I %.

Максимальный выход масляной фракции получен при измельчении угля К в кислой окислительной среде - в атмосфере углекислого газа и раствора $FeCl_3$. Деструкция углей в такой среде способствует образованию повышенных количеств смол и асфальтенов. Увеличение количества спиртобензольных смол и асфальтенов приводит к снижению процентного содержания масел. Элементный состав полученных битумоидов, выделенных из углей Ж и К, представлен в табл. 3.I4.

Таблица 3.13

Групповой состав хлороформенных экстрактов гумусовых углей до и после измельчения

Марка угля	Выход битумоида, %*	Содержание фракций, %			
		Масла	Бензольные смолы	Спирто-бензольные смолы	Асфальтены
		ИСХОДНЫЕ УГЛИ			
		Без измельчения			
Г	I,3	46,3	I0,6	I7,I	26,0
Ж	2,3	3I,I	20,2	2I,5	26,4
К	I,3	35,8	I5,4	30,I	I8,7
Т	0,9	34,4	7,9	26,5	3I,2
		ИЗМЕЛЬЧЕННЫЕ УГЛИ			
		В атмосфере азота			
Г	26,4	20,7	7,6	22,8	48,9
Ж	II,9	сл.	I7,4	30,5	52,I
К	I5,9	I2,8	I7,4	I0,I	59,6
Т	I,0	I7,2	I6,6	I9,2	45,I
		В воде			
Г	I5,7	20,0	I8,3	II,7	50,0
Ж	I5,8	5,2	32,7	I,7	60,3
К	I8,4	25,0	I3,5	6,6	54,9
Т	I,2	45,5	28,7	I7,8	7,9
		В I5 %-м растворе $FeCl_3$			
Г	27,4	I3,2	I9,I	I0,3	57,4
Ж	2I,0	3,9	29,4	I7,6	49,0
К	24,5	27,9	24,4	I6,3	3I,4
Т	0,7	49,2	20,0	23,0	7,7
		В атмосфере CO_2			
Г	24,3	24,6	I3,0	I3,0	49,3
Ж	I8,4	I,5	27,5	20,3	50,7
К	36,4	I7,6	I6,2	I4,2	50,I

* В расчете на сухую беззольную массу угля.

Таблица 3.I4

Состав хлороформенных экстрактов
из углей марок Ж и К, измельченных в воде

Марка угля	Содержание элементов, %				C:H
	C	H	S	N+O	
Ж	8I,3	7,8	I,3	9,6	I0,4
К	79,2	6,7	I,I	I3,0	II,7

Химический анализ полученных битуминозных веществ показывает, что в процессе механокрекинга угля в присутствии свободного водорода имела место гидрогенизация, в результате которой отношение C:H снизилось, но битумоиды все еще содержат значительное количество азота и кислорода. Химический анализ синтезированных веществ, растворенных в хлороформе, показывает тенденцию превращения угольного вещества в битуминозное. Подтверждением сказанному служат данные ИК-спектроскопии (рис. 3.I0). На спектрограмме фракции, выделенной посредством петролейного эфира, выделяются полосы поглощения в интервалах I380–I370 и I480–I470 $см^{-I}$, характерные для метановых углеводородов.

Насколько глубоко изменяется угольное вещество после механоактивации измельчением, можно видеть, сопоставляя дериватограммы исходных и измельченных в воде углей Т, Ж и Г (рис. 3.II). Следует отметить снижение на десятки градусов всех максимумов и минимумов на дериватограмме. Это снижение температуры обусловлено аккумуляцией энергии в процессе диспергирования. Появление новых эффектов обусловлено, скорее всего, гидратацией угольного вещества (Молчанов, I972 а,б; I973, I976).

Резюмируя, отметим, что активация измельчением меняет физическое состояние угольного вещества, позиции атомов углерода и характер связей функциональных групп в макромолекулах угля (Гонцов и др., I974).

В результате активации угля измельчением меняется количественный и качественный состав выделяющихся газообразных продуктов и экстрагируемых веществ, что в самом общем случае объясняется механохимической деструкцией (Андреева и др.,I976; Молчанов,I976).

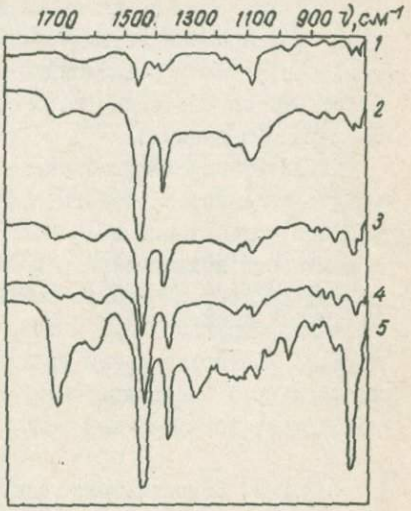


Рис. 3.10. ИК-спектры масляной фракции битумоидов исходных и измельченных углей:
1 - исходного газового, 2 - газового, измельченного в атмосфере азота; 3 - жирного, измельченного в воде; 4 - жирного, измельченного в растворе хлорного железа; 5 - жирного, измельченного в атмосфере азота

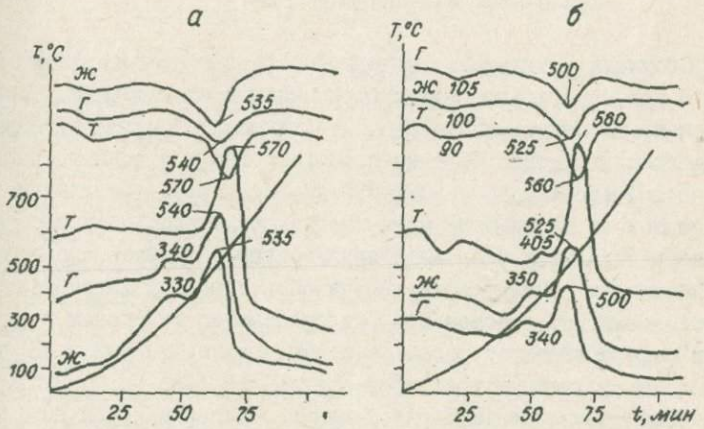


Рис. 3.11. Дериватограммы углей Т (тощий), Г (газовый) и Ж (жирный) до измельчения (а) и после измельчения в воде (б)

Графит и сажа, каменные и бурые угли, торф и целлюлоза, будучи активированы измельчением, меняют физическое (энергетическое) состояние и реакционную способность настолько, что взаимодействуют со свободным водородом при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Деструкция макромолекул органической массы углей при измельчении может протекать различными путями в зависимости от степени углефикации исходного вещества, среды измельчения и интенсивности механического воздействия. При измельчении в воде и водных растворах окислителей происходит окислительно-гидролитическая деструкция; при измельчении в воздухе (при недостатке кислорода) - окислительный крекинг; при измельчении в среде углекислого газа - дегидрирование и (или) деметаксилирование; в водной среде, генерирующей водород, - гидрогенизационный крекинг.

3.2.3. Сопоставление наших исследований с опытами предшественников и аналогичными исследованиями активации угольного вещества посредством приложения механических сил

Обсуждая результаты экспериментов по гидрогенизации целлюлозы с предварительным диспергированием в планетарной мельнице, нельзя не вспомнить опыты Берля по гидролизу целлюлозы. Для этого он брал хлопковое волокно и обрабатывал его водным раствором щелочи при 180-200 атм и 300-330 ^{o}C. При обработке слабым раствором щелочи происходит углефикация целлюлозы, причем образующиеся угли мажутся благодаря присутствию битуминозного вещества. При повышении концентрации щелочи образуется мазеподобное безуглистое вещество, которое при гидрогенизации водородом в присутствии железа образует масла со всеми признаками нефти. В одном случае из полученных продуктов выделен парафин.

Сопоставляя опыты Берля с нашими экспериментами по гидрогенизации хлопковой ваты в титановых барабанах, следует отметить, что первый этап (обработка щелочью под давлением при 300 ^{o}C) соответствует измельчению ваты в барабане, где щелочная среда образуется вследствие реакций титана с водой, а механохимическая активация в планетарной мельнице соответствует нагреванию до 300 ^{o}C. Затем в наших опытах, как и у Берля, начинается этап гид-

рогенизации, протекающей во время выдержки барабанов в термостате. Иначе говоря, наши опыты с хлопковой ватой в известной мере подобны опытам Берля, но для большего сходства следовало бы механохимическую активацию провести в сильно щелочной среде, а перед выдержкой в термостате - раскислить раствор для усиления генерации водорода, которого, судя по анализу газовой фазы, явно недостаточно для гидрирования подготовленного промежуточного продукта.

Коснемся экспериментов по гидрокрекингу угольного вещества. Берль считал, что источником водорода в природных нефтеобразующих системах могут служить реакции воды с соединениями закисного железа:

$$FeCO_3 + H_2O \rightarrow CO_2 + Fe(OH)_2$$

$$Fe(OH)_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + \frac{1}{2} H_2$$

или

$$Fe + H_2O \rightarrow FeO + H_2$$

$$FeO + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + \frac{1}{2} H_2.$$

В экспериментах Берля использовался водород, образующийся при взаимодействии воды с металлическим железом.

В.Б.Порфирьев (1956), долгие годы руководивший экспериментальными исследованиями процессов гидрирования угольного вещества с целью изучения природного нефтеобразования, отмечал, что вода является донором водорода при гидрировании в железном автоклаве. В наших экспериментах генерацию водорода обеспечивали металлы: железо и титан во взаимодействии с водой и железо и медь во взаимодействии с водным раствором сероводорода. Но это совсем не означает, что генерация водорода в эксперименте, а тем более в природе, обязательно связана с окислением металлов. Рассмотренные ранее условия генерации водорода при взаимодействии минеральных веществ с водой или водными растворами раскрывают широкие возможности варьирования водородгенерирующими системами, предоставляя экспериментатору право выбора наиболее подходящего восстановителя. При моделировании природного нефтеобразования наиболее целесообразно использовать реакции окисления сидерита или шамозита, а также сульфидов. Но это не имеет принципиального значения, так как физико-химические условия битумообразования

определяет значение Eh, а не способ, посредством которого оно задано. Перед нами на данном этапе исследований стояли задачи по определению физико-химических условий, в которых тонкодисперсное угольное вещество вступает в реакции с водородом. Эксперименты показывают принципиальное решение задачи, причем решение найдено путем введения в минеральную среду тонкодисперсных металлов-восстановителей. Эта подмена затрудняет геологическую интерпретацию опытов, но не является непреодолимым препятствием, так как значение восстановительного потенциала определено величиной Eh.

Результаты наших исследований следует сопоставить с результатами аналогичных исследований, выполненных вслед за нами главным образом в Институте горючих ископаемых с применением в качестве механоактиваторов дезинтегратора УДА и вибромельницы. Изучая влияние диспергирования на реакционную способность угля, В.В.Лебедев и др. (1985), Т.М.Хренкова и др. (1977; 1984 а,б; 1986) пришли к выводу, что в процессе образования новой поверхности имеет место разрыв химических связей и образование свободных радикалов, инициирующих химические процессы по радикальному механизму. В результате механохимической активации угля при измельчении происходит модификация вещества с перераспределением содержания углерода в различных структурных группах (табл.3.15).

Дезинтегратор УДА, как известно, не относится к числу высокоэнергонапряженных механоактиваторов, и тем не менее после активации угля путем пропускания через дезинтегратор фиксируются глубокие изменения структуры угольного вещества: заметно сокращается содержание углерода, входящего в состав конденсированных ароматических структур, возрастает число С-ОН-групп, а также метиленовых и ароматических групп. Заметим, что гидрогенизация, несмотря на присутствие катализатора, проявляется не очень эффективно, что объясняется низкой активностью молекулярного водорода в стандартных условиях. Повышение реакционной способности при гидрогенизации угля Ирша-Бородинского месторождения после активации измельчением в дезинтеграторе и в вибромельнице изучалось Т.М.Хренковой и др. (1986) в табл. 3.16 и 3.17.

Табличные данные показывают, что активация измельчением бурого угля совместно с молибденово-кислым аммонием в сочетании с сернокислым железом (0,2 % Mo и 1 % Fe^{3+} на сухую беззольную

Таблица 3.I5

Механохимическая модификация угля
(по В.В.Лебедеву и др., I985)

Образец	Содержание, % на ОМУ		Содержание С в структурных группах, % на ОМУ					
	С	Н	CH_3	CH_2	$C^{конд}_{аром}$	С–ОН	С=О	$CH_{аром}$
Исходный уголь	78,80	5,30	3,3	30,2	53,9	2,I	2,3	8,2
Измельченный:								
в воздухе	77,89	6,5I	9,I	27,2	42,7	6,3	2,5	I2,2
в аргоне	79,8	6,62	8,2	30,2	44,2	4,4	2,9	I0,I
в водороде в присутствии катализатора	78,24	5,88	5,3	36,4	35,6	8,0	I,2	I3,5

Примечание. Здесь и далее в таблицах ОМУ – органическая масса угля.

Таблица 3.I6

Гранулометрический состав угля,
активированного измельчением (по Т.М.Хренковой и др., I986)
(процентное содержание частиц по классам, мкм)

№ п/п	Режим активации	< 5	5–I0	I0–20	20–30	30–40	>40	r_{min}	r_{max}
I	4-рядный УДА, 8000 об/мин	29,9	23,9	22,2	I2,0	7,8	4,2	2,3	56
2	– " – I2000 –"–	44,9	23,3	I5,3	I0,5	5,7	0,3	2,2	44
3	6-рядный УДА, I2000 –"–	39,7	I9,8	22,4	II,3	5,8	I,0	2,7	46
4	– " – I8000 –"–	49,8	27,0	II,4	5,9	3,0	2,9	2,I	60
5	То же в магнитном поле	5I,I	25,9	I3,8	7,5	0,5	I,2	2,2	60
6	Вибромельница	34,0	30,0	26,6	6,4	2,7	–	I,7	42

массу угля) приводит к глубокому изменению структуры угольного вещества: уменьшается содержание углерода в конденсированных ароматических ядрах и возрастает в алифатических, алициклических и CH_2-группах. Изменение структурных параметров позволяет предполагать присоединение водорода к конденсированным ароматическим ядрам с образованием алифатических соединений. Степень превращения

Таблица 3.17

Изменение состава угля, активированного измельчением
(по Т.М.Хренковой и др., 1986)

Образец, режим активации по табл.3.16	С	Н	Н/С	Распределение углерода по группам, %							Степень превращения, % на ОМУ
				C_{Harom}	CH_3	CH_2	C–OH	C=O	$C^{конд}_{arom}$	$C_{CH_2}/C^{конд}_{arom}$	
Исходный уголь	72,0	4,6	0,77	6,0	10,5	15,3	7,9	3,7	56,6	0,27	59,2
1	69,7	5,0	0,86	4,1	7,1	26,1	8,3	6,0	48,4	0,54	77,2
2	70,1	5,0	0,86	4,3	7,8	24,0	10,6	7,6	45,7	0,52	70,8
3	70,9	4,9	0,84	11,6	2,9	27,4	10,5	1,3	46,3	0,59	79,3
4	70,8	4,9	0,83	6,6	8,1	20,7	10,7	3,7	50,2	0,41	72,2
5	69,9	4,8	0,83	5,7	3,0	28,7	10,8	2,3	49,5	0,58	81,1
6	73,1	5,1	0,84	7,9	4,6	24,7	10,0	4,2	48,6	0,51	73,5

угля при гидрогенизации после активации измельчением возрастает с 59,2 % до 81,1 % (max), при этом еще раз отметим, что дезинтегратор УДА не лучший аппарат в ряду механоактиваторов, о чем свидетельствует гранулометрический состав (табл. 3.16). Минимальный радиус частиц измельченного угля превышает 2 мкм, а суммарное количество частиц меньше 5 мкм не достигает 50 %, в то время как после измельчения угля в планетарной мельнице более половины частиц составляет класс мельче 1 мкм.

Результаты гидрогенизации ирша-бородинского угля, активированного в дезинтеграторе УДА, опубликованы Е.С.Зиминой и др. (1985). Опыты проводились в соответствии с принятой технологией синтеза жидкого топлива из угля, то есть измельченный уголь смешивается с природными нефтяными продуктами и катализаторами до получения однородной пасты, которая гидрируется водородом при ~400 °С и ~200 атм (табл. 3.18).

Выводы исследователей сводятся к следующему: 1) активация измельчением снижает температуру гидрогенизации на 20–40 °С и увеличивает скорость разложения угля; 2) увеличивается глубина превращения ОМУ в среднем на 18 %, повышается выход жидких продуктов гидрогенизации на 10–19 %, уменьшается газовыделение и снижается относительный расход водорода.

Хотя описанные исследования проводились в Институте горючих

Таблица 3.I8

Результаты гидрогенизации угля, активированного измельчением
(по Е.С.Зиминой и др., I985)

Образец	Число оборотов ротора УДА	Выход жидких веществ, % на ОМП*						Глубина превращения ОМУ, %	Расход H_2, % от ОМП
		Жидкие	Кипящие		Газ	Вода	Непревращенная ОМУ		
			до 300 °С	выше 300 °С					
Паста, приготовленная без активации	-	60,I	28,I	3I,9	I9,8	4,7	I9,3	59,2	3,8
Уголь, пропущенный через 4-рядный УДА с пастообразователем	4000	63,6	23,8	39,8	I4,5	7,0	I6,9	64,7	2,0
	8000	79,2	39,4	39,8	8,9	3,8	I0,7	76,9	2,6
	I6000	57,2	33,3	23,9	24,4	6,8	I4,8	66,9	3,2
Паста, пропущенная через УДА дважды	8000	77,8	26,9	50,8	3,6	5,7	I5,I	67,3	2,2
Уголь, измельченный на воздухе с последующим смешением с пастообразователем	8000	68,4	3I,9	36,5	I6,0	7,8	I0,8	77,2	3,0

* ОМП - органическая масса пасты.

ископаемых (Москва) с другими целями, но сопоставление их результатов и наших представляет определенный интерес. Прежде всего следует отметить, что активация посредством измельчения на других механоактиваторах, точно так же как и в планетарных мельницах, является причиной глубоких изменений в структуре и строении угольного вещества. Эти изменения проявляются, в частности, в повышении реакционной способности угольного вещества в процессе гидрогенизации. Гидрогенизация угольного вещества, активированного в планетарных мельницах, несравненно сильнее, в наших опытах основана на использовании водорода "в момент выделения", что существенно сказывается на параметрах процесса, но выход битумоидов у нас значительно ниже, чем в опытах ИГИ. Это объясняется целями и задачами исследований: нам нужно было выявить т е н д е н ц и и в развитии процесса, а сотрудникам ИГИ - п о к а з а т ь в о з м о ж н о с т и усовершенствования способов получения жидкого топлива из угля. Нам не требовался высокий выход продукции, но требовалось максимальное приближение к условиям природного процесса и даже снижение Р-Т-условий до стандартных, в то время как в природе этот процесс идет при достаточно высоком давлении и при температуре не 25 ^{o}С, а значительно выше. Высокое давление в системе, как известно, способствует образованию жидких продуктов гидрогенизации, а высокая температура - более полному превращению угля в жидкое и газообразное топливо. На этом основаны промышленные способы синтеза жидкого топлива из угля.

3.2.5. Сопоставление механохимического и термокаталитического превращений угольного вещества

На основании многочисленных исследований превращений минеральных веществ при сверхтонком измельчении можно утверждать, что реакции, протекающие при нагревании веществ до 300-400 ^{o}С, инициируются посредством тонкого измельчения. Это дает право на сопоставление экспериментов по битумо- и газообразованию при тонком измельчении угля с опытами по нагреванию горных пород, содержащих органическое вещество.

Известно, что при нагревании горных пород выделяется водород вследствие взаимодействия воды (влаги) с окисляющимся минеральным или угольным веществом. При наличии угольного вещества

и воды, наряду с выделением водорода, образуется метан, причем в интервале температур 400-500 °С оба газа присутствуют в равных количествах. Выделение водорода и метана влечет за собой изменение состава и содержания битуминозных веществ, что было прослежено в нижеописанных опытах по термовакуумной обработке углей Донбасса.

Экстракция хлороформом является одним из немногих способов получения части органической массы угля в почти неизменном состоянии. В весовом количестве хлороформенного битумоида в исследуемых гумусовых углях наблюдается определенная закономерность, а именно: для средних марок углей - Т, Ж и К - характерное повышение содержания с максимумом для жирного угля (табл. 3.19). Выход хлороформенного экстракта в термообработанных углях ниже, чем в исходных, особенно значительное уменьшение характерно для газового и жирного углей. Несмотря на небольшую долю битумоида в балансе органической массы угля, с ним связаны значительные изменения при термовакуумной обработке углей.

Согласно данным элементного анализа, битумоид является наиболее восстановленной частью угля, и степень восстановленности (коэффициент ω) возрастает в ряду метаморфизма каменных углей от Д до К. После термовакуумной дегазации восстановленность битумоидов возрастает для углей марок Д, К и Т и остается неизменной для газового и жирного углей. Наряду с этим происходит обуглероживание и самого угля.

Связанные с битумной частью углей значительные изменения, претерпеваемые углем в процессе термовакуумной дегазации, особенно ярко выявляются при сравнении группового состава хлороформенных экстрактов. Количество масляной фракции в битумах всех без исключения углей уменьшается после обработки, и это уменьшение тем заметнее, чем больше масел содержит исходный битум. Максимум выхода масел в исходных битумах приходится на газовые угли, а в термообработанных - на длиннопламенный. Количество асфальтенов в основном возросло в битумоидах термообработанных углей; уменьшение замечено лишь у длиннопламенного угля.

Согласно экспериментальным данным, изменения массы выхода масел и асфальтенов с возрастанием степени углефикации как в исходных углях, так и в углях, подвергшихся термовакуумной дегазации, взаимозависимы и противоположны по направлению: максимумы

Таблица 3.I9

Характеристика битумоидов углей

Угли	Марка угля	Выход битумоида, %	Групповой состав, %				Элементный состав, %					C+H / N+O+S
			Масла	Бензольные смолы	Спиртобензольные смолы	Асфальтены	C	H	N+O	S	C:H	
Исходные	Б	I,6	9,4	I0,I	23,6	56,9	75,8	I0,4	II,I	2,7	7,3	6,3
	Д	I,7	22,3	I8,7	24,8	34,2	86,7	9,I	2,9	I,2	9,5	23,I
	Д*	I,2	24,7	7,7	I2,5	45,I	77,0	7,9	I2,6	2,4	9,7	5,7
	Г	I,3	46,3	I0,6	I7,I	26,0	8I,9	9,I	7,3	I,6	9,0	I0,2
	Ж	2,3	3I,8	20,3	2I,5	26,4	80,I	8,9	9,7	I,3	9,0	8,0
	КЖ	I,3	35,8	I5,4	30,I	I8,7	8I,9	9,0	8,0	I,0	8,9	I0,I
	К	0,6	24,2	9,0	I9,4	47,4	8I,8	I0,4	6,2	I,7	7,9	II,7
	Т	0,9	34,4	7,9	26,6	3I,2	75,4	I0,7	II,0	2,9	7,0	6,2
После термовакуумной дегазации	Б	2,I	6,8	II,2	23,6	58,5	78,3	II,2	8,4	2,I	7,0	8,I
	Д	I,5	22,3	I9,I	26,9	3I,8	8I,I	9,I	8,0	I,8	8,9	9,3
	Д*	I,I	24,5	25,3	23,I	27,I	80,4	9,4	7,7	2,6	8,6	8,7
	Г	0,8	22,4	20,0	23,I	34,6	82,8	8,8	6,7	I,7	9,4	I0,9
	Ж	I,5	I8,0	I2,9	20,I	49,0	78,8	I0,9	9,I	I,3	7,4	8,0
	КЖ	2,0	I9,0	27,2	20,7	33,2	80,2	I2,8	6,8	0,2	6,3	I0,0
	К	I,0	I0,8	25,5	I8,I	45,6	82,7	II,0	5,5	0,7	7,5	I5,3
	Т	0,2	I7,4	I0,7	28,2	43,8	77,2	I0,3	I0,3	2,2	7,5	7,0

* Длиннопламенный сапропелевый уголь.

выхода асфальтенов приходятся на минимумы выхода масляной фракции. Однако в случае битумоидов исходных углей колебания в величине выхода внутри каждой фракции более резкие, чем в битумоидах термообработанных углей. Так, если выход масел в первом случае колеблется от 9,4 до 46,3 %, то во втором - от 6,8 до 24,5 %, а асфальтенов соответственно - от 26,4 до 56,9 % и от 31,8 до 58,5 %. Разница же в выходе масел, извлеченных из исходного и обработанного углей, достигает 17 %, а асфальтенов - 22 %.

Четкая картина изменения качественного состава хлороформенного битумоида видна и на примере бензольных смол, выход их в термодегазированных углях повсеместно увеличивается, т.е. состав битумоидов становится более нейтральным. Что касается более "кислых" спиртобензольных смол, то в углях средних стадий метаморфизма выход их уменьшается, а в остальных случаях увеличивается, однако разница в выходе невелика.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что в первую очередь жесткой деструкции подвергается масляная фракция битумоидов гумусовых углей. Для длиннопламенного угля характерно интенсивное разложение асфальтенов.

Результаты сопоставления ИК-спектров масляной фракции битумоидов газового угля полностью подтверждают этот вывод. В спектрах масел углей после термовакуумной обработки отчетливо выделяются изменения интенсивности полос поглощения в областях 790–760, 870–820, 960, 1200 $см^{-1}$. Усиление интенсивности полосы поглощения в области 790–760 $см^{-1}$ свидетельствует об удалении ароматических структур из состава масляной части битумоида.

Выход летучих веществ незначительно уменьшается для всех марок термообработанных углей. Заметно снижение содержания гидроксильных групп. Имеется тенденция понижения общей серы в углях и битумоида после термовакуумной дегазации.

Кроме гумусовых каменных углей, были подвергнуты термовакуумной обработке землистый бурый уголь Александрийского месторождения и сапропелитовый уголь (богхед) длиннопламенной стадии метаморфизма, а также аргиллит, органическое вещество которого охарактеризовано углепетрографическим методом как сапропелитовое длиннопламенной стадии метаморфизма. Для сравнения был взят глинистый сланец из пласта I_I скв. ГI635, глубина 767 м (пласт Сутаган пологий), содержащий гумусовое органическое вещество.

При термовакуумной обработке сапропелитового угля картина преобразования вещества иная, чем у гумусовых углей: здесь наряду с уменьшением количества углерода в угольном веществе заметно понижается количество его в битумоиде. Учитывая факт уменьшения выхода летучих веществ после опыта, можно предположить, что преобразование сапропелитового угля идет по пути деструкции полимеров.

Несомненно отличается от всех углей при термовакуумной обработке и бурый уголь, где при карбонизации битумоида происходит декарбонизация угольного вещества, а выход битумоида увеличивается. Для этого угля заметно уменьшение содержания гидроксильных групп, а в составе газа отмечено присутствие оксида углерода, образовавшегося при термовакуумной обработке.

Нами была также поставлена задача определения направленности процессов превращения различного типа рассеянного органического вещества и масляной части битумоида при термовакуумной дегазации пород. Глинистый сланец предварительно был уже подвергнут термовакуумной дегазации в производственной лаборатории. Низкое содержание углерода и аномально высокое содержание гетероэлементов указывает на окислительную деструкцию полимерлипидных компонентов в исходном образце (табл. 3.20).

Значительное возрастание количества битумоида и масляной части в рассеянном органическом веществе пород при термовакуумной дегазации подтверждает предположение о генерации углеводородов нефтяного ряда при низкотемпературных каталитических процессах. В нашем случае мы наблюдаем увеличение выхода битумоида в образцах пород, подвергшихся термовакуумной дегазации, почти на порядок. После обработки битумоид гумусового органического вещества по элементному составу сближаются с сапропелевым органическим веществом.

В битумоидах обработанных пород по сравнению с исходными увеличивается содержание серы, происходящее, вероятно, за счет окисления сульфидов до элементарной серы, извлекаемой хлороформом.

В газовой фазе зафиксировано наличие углекислого газа, водорода и метана, а для глинистого сланца – также заметного количества тяжелых углеводородов – суммарно более 2 объем.%.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что изменения, происходящие в органической массе углей и пород при

Таблица 3.20

Характеристика битумоидов пород

Порода	Содержание органического в-ва, %	Элементный анализ				Выход битумоида, %	Групповой анализ			
		С	Н	S	N+O		Масла	Бензольные смолы	Спиртобензольные смолы	Асфальтены
Аргиллит	I2,42	82,60	I2,I3	—	5,23	0,04	47,4	I2,3	28,0	I2,3
	I2,40	85,59	I2,28	I,I0	I,03	0,I8	42,5	8,8	26,2	22,5
Глинистый сланец	5,7I	55,76	8,58	I,05	34,6I	0,03	27,I	I3,6	3I,5	27,8
	5,70	80,6I	I0,56	I,65	7,I8	0,26	43,5	6,5	4I,3	8,7

Примечание. Цифры над чертой – исходные, под чертой – после обработки.

термовакуумной дегазации, вызваны нарушениями структурных элементов угля, причем наблюдающиеся изменения подобны тем, которые происходят при сверхтонком измельчении.

Было проведено сравнительное исследование термической деструкции горючих сланцев различных месторождений, отличающихся геологическим возрастом, химическим составом, стадией катагенеза (Гонцов и др., I985). Характеристика исходных проб приведена в табл. 3.2I. Установлено, что начальный период до 300-350 °С характеризуется в большинстве случаев незначительной скоростью выделения летучих веществ, количество которых, выделяющееся в этот период, по-видимому, зависит от содержания кислорода в органическом веществе сланцев и возрастает с увеличением последнего до I0- I5 %. Заметное выделение газа, вначале в виде следов, начинается при 300 -320 °С. В газовых смесях были обнаружены H_2, CO_2, CO, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, H_2S. Результаты показали, что выделение газовых компонентов

Таблица 3.21

Техническая характеристика и элементный состав горючих сланцев, %

Сланец	A^d	$(CO_2)^d_m$	T^d_{sK}	S^d_t	S^d_s	S^d_o	$S^d_{SO_4}$	Элементный состав на daf				
								C	H	N	S	O_d
Перелюб-Благодатовский	51,0	18,2	10,7	4,7	0,9	3,5	0,3	69,8	8,6	0,9	7,8	12,9
Чаганский	61,6	14,3	9,8	3,2	0,9	2,1	0,2	72,5	8,4	0,8	8,3	10,0
Кашпирский	55,7	16,7	10,6	4,3	2,4	1,6	0,3	62,9	8,1	1,3	9,3	18,4
Байсунский	54,2	4,8	21,2	5,2	3,0	2,0	0,2	65,7	7,7	2,1	1,6	22,9
Чернозатонский	45,2	5,2	15,2	6,1	0,5	5,1	0,5	60,6	5,5	0,8	11,0	22,1
Сысольский	60,9	11,5	8,6	2,5	1,0	1,1	0,4	71,9	9,1	0,8	6,7	11,5
Менилитовый	83,5	0,2	3,4	2,4	1,8	0,5	0,1	64,8	6,9	1,1	6,8	20,4
Баженовский	81,3	сл.	3,2	2,6	1,9	0,5	0,2	66,2	6,4	1,4	2,9	22,1
Эстонский (диктионемовый)	80,8	2,1	4,8	2,5	1,8	0,4	0,3	74,8	7,4	1,8	3,1	12,9
Эстонский (кукерсит)	38,9	10,2	33,4	1,7	1,0	0,6	0,1	79,7	9,3	0,5	1,3	9,2
Болтышский	58,4	0,2	11,8	1,0	0,3	0,5	0,2	69,2	9,3	0,7	1,0	19,8
Кендерлыкский	45,6	0,2	25,3	0,8	0,3	0,2	0,3	75,0	8,8	2,0	0,4	13,8
Дмитровский	29,7	0,1	32,5	1,4	0,4	0,8	0,2	82,3	7,9	0,4	0,9	8,5
Новодмитровский	62,4	5,4	7,8	1,4	0,7	0,6	0,1	69,5	7,5	1,8	1,5	19,7
Оленекский	64,2	7,5	8,6	0,9	0,3	0,5	0,1	73,0	8,1	1,2	1,8	15,9
Туапсинский	69,6	0,1	7,5	1,6	0,9	0,4	0,3	70,1	6,9	0,8	0,8	21,7

меняется неоднозначно. В их составе преобладает водород, концентрация которого с ростом температуры резко возрастает. Специальными опытами установлено, что термическое разложение горючих сланцев после механической активации увеличивается, а температура растворения снижается.

Обсуждая результаты экспериментов по термической деструкции горючих сланцев, следует заметить, что каталитические реакции, имеющие место при нагревании битуминозных пород, исследовались еще в 1936 г. В.Н.Ипатьевым. Проведенные нами исследования по битумообразованию при термической деструкции органического вещества в минеральной массе не только не противоречат описанным опытам по термокаталитическому превращению дисперсного органического вещества, но находятся в строгом соответствии с ними, дополняя и подкрепляя их представлениями о роли минеральной массы и воды, а также объективными показателями процесса - параметрами pH и Eh.

Известные ранее и проведенные нами исследования по термической деструкции горючих сланцев показали, что в интервале 400-500 °С имеет место интенсивное выделение водорода и метана. Сопоставляя эти наблюдения с опытами Чемберлена по нагреванию горных пород различного генезиса и рассматривая теоретический равновесный состав водяного газа, получаемого при взаимодействии раскаленного угля с парами воды, нетрудно заметить, что в указанном интервале температур равновесная смесь газов состоит на 25 % из CO_2, содержит по 20 % водорода и метана и 35 % паров воды. Дальнейшее повышение температуры влечет за собой снижение доли CO_2, H_2O и CH_4 на фоне непрерывного возрастания содержания водорода и CO. Таким образом, термолиз горючих сланцев подтверждает описанные выше закономерности взаимодействия воды с минеральным веществом и выделяющегося водорода с углефицированными остатками.

3.2.6. Сопоставление лабораторного и промышленного способов синтеза жидкого топлива из угля

При обсуждении результатов исследований по механохимическому превращению угольного вещества под влиянием активации при измельчении следует сопоставить их с промышленными способами получения синтетического жидкого топлива из угля. Сущность опытов

Бергиуса и основанной на них технологии бергенизации угля с целью получения жидкого и газообразного топлива состоит в гидрогенизации угля. Для бергенизации берутся угли выше средней стадии углефикации или полукокс, тонко измельчаются и смешиваются с жидкими нефтепродуктами до получения однородной пасты, которая подвергается гидрогенизации при нагревании до 400 °С и давлении водорода около 200 атм. Отмечено, что бергенизация протекает значительно лучше, если исходное угольное вещество тонко измельчено. Такое измельченное сырье носит специальное название - μ -Kohle - микронный уголь. Специальными исследованиями показано, что μ - Kohle гидрогенизируется при более низкой температуре.

Нефтяной кризис вызвал значительное оживление в области исследований по синтезу жидкого топлива из угля. Способ бергенизации значительно усовершенствован и видоизменен, хотя его основа (гидрогенизация пасты) осталась почти без изменений. Существенно расширен список используемых катализаторов, испытаны различные виды пастообразователей, усовершенствованы аппараты, вместо чистого водорода пытаются применить синтез-газ (0,75 H_2:CO) и др. Из большого числа различных усовершенствований здесь уместно отметить одно (Патент США № 3909390), отличия которого состоят в следующем: очень тонко измельченный уголь (измельчение до 260 меш) нагревают с в о д о й в среде восстановительного газа, например водорода, до 150-375 °С при давлении 10-300 атм в п р и с у т с т в и и с у л ь ф и д о в; процесс ведут во вращающемся автоклаве. Этот способ очень близок к нашим экспериментам, поскольку в реакторе протекают реакции сульфидов с водой и выделяется водород.

Итак, сходство наших опытов с известными способами производства жидкого топлива из углей состоит в общности химизма, сущность которого заключается в гидрогенизации измельченного угля свободным водородом, но, в отличие от практикуемых способов, нами в одном реакторе совмещены три процесса: 1) тонкое измельчение исходного угольного вещества; 2) выработка водорода и 3) гидрогенизация микронного угля выделяющимся водородом. В результате совмещения трех операций в одном реакторе, являющемся барабаном планетарной мельницы, резко снижаются параметры процесса, что обусловлено высокой активностью атомарного водорода, с одной стороны, и высокой реакционной способностью угольного вещества, активированного посредством сверхтонкого измельчения - с другой.

Следует более детально осветить значение отдельных операций в общем процессе гидрогенизации угольного вещества, активированного измельчением перед смешением или при диспергировании в среде пастообразователя.

Процесс измельчения угля сопровождается интенсивной электризацией. Она связана с разрушением угольного вещества и обусловлена разрывом химических связей, перестройкой структуры молекул, появлением свободных радикалов, которые фиксируются как парамагнитные центры. С ростом ПМЦ наблюдается рост положительного значения удельной напряженности электростатического поля угольно-воздушного аэрозоля (табл. 3.22 - 3.24).

В подавляющем большинстве случаев в углях более тонкого измельчения фиксируется большее количество парамагнитных центров. Удивительно высокая их концентрация фиксируется в продуктах бурения шуров, особенно в углях марок К, ОС и Т. Авторы исследования (Саранчук и др.,1981) отмечают, что способность электризоваться тесно связана с количеством парамагнитных центров, концентрация которых зависит от степени дисперсности, марки угля, способа и среды измельчения. В дополнение к выводам авторов отметим, что концентрация ПМЦ в значительной мере определяет реакционную способность угля. Повышение реакционной способности

Таблица 3.22

Зависимость удельной напряженности поля от концентрации ПМЦ (по В.И.Саранчук и др., 1981)

Место взятия пробы: производственное объединение, шахта	Пласт	Технический анализ угля				$C^{г}$,%	Удельная напряженность поля В/м/мг·м^{2}	Концентрация ПМЦ, 10^{-18} спин/г
		$W^{а}$	$A^{с}$	$V^{г}$	$S^{с}_{общ.}$			
Первомайскуголь, Золотое	l_3	I,I0	7,40	33,I	3,50	85,3	I,08	I2,9
Артемуголь, им. Дзержинского	-"-	0,90	6,40	3I,6	I,34	85,9	I,I6	I4,6
Донецкуголь, им. Засядько	-"-	0,90	7,80	33,4	2,60	86,I	I,29	I6,I
Стахановуголь, им. Чеснокова	-"-	I,20	I,90	28,6	I,02	87,6	I,92	27,7
Артемуголь, им. Изотова	m_2	I,I3	6,84	28,I	3,20	85,7	I,94	27,4
Артемуголь, им. Артема	m_3	0,99	4,I6	3I,4	I,00	85,8	2,68	38,3

Таблица 3.23

Концентрация ПМЦ в пробах угля, $N \cdot 10^{-18}$ спин/г
(по В.И.Саранчук и др., 1981)

Фракция, мм	Марки угля										
	Д	Г			Ж				К		
0,25-0,5	10,8	16,2	7,2	16,9	20,6	18,3	9,7	19,8	20,8	20,3	19,5
0,0 -0,2	15,1	17,2	9,2	18,7	27,7	19,0	12,2	23,3	20,6	21,4	28,2

Фракция, мм	Марки угля										
	ОС						Т		А		
0,25-0,5	23,5	34,4	29,0	26,4	19,0	20,3	29,0	31,2	37,8	32,1	43,2	38,1
0,0 -0,2	33,9	43,2	29,2	27,3	21,7	23,2	82,7	31,2	41,6	33,5	45,9	49,2

угольной пыли проявляется в ее взрывоопасности. При измельчении угля в жидкой среде, например в воде, те же процессы разрыва химической связи и образования свободных радикалов являются начальной стадией трансформации органической массы угля. Механодеструкция ОМУ сопровождается образованием жидких и газообразных продуктов, выход которых приводит к изменению отношения С:Н остаточной органической массы.

Изменение органической массы угля при его диспергировании в среде нефтепродуктов протекает несколько иначе. Молекулы жидких продуктов, сорбированные на ювенильной поверхности угольных частиц, ориентируются в электрическом поле и частично диффундируют вовнутрь угольных частиц. Диффузия значительно облегчается дефектами структуры разрушаемого угольного вещества. Высокая смачивающая способность керосиновых фракций нефти также способствует глубокой диффузии. При гидрогенизации угля, активированного измельчением в среде нефтепродуктов, последние выступают в роли доноров водорода, о чем свидетельствует уменьшение расхода водорода. Получающиеся жидкие продукты при гидрогенизации угольно-нефтяной пасты, как правило, отличаются повышенным содержанием ароматических и непредельных углеводородов по сравнению с продуктами гидрогенизации пасты, приготовленной смешиванием угля с нефтепродуктами без ее механохимической активации.

Таблица 3.24

Парамагнитные характеристики угля в зависимости от условий измельчения (по В.И.Саранчук и др., 1981)

Место взятия пробы, шахта	Марка угля	Пласт	Измельчен				Выбурен в шпуре	
			в азоте		на воздухе			
			$N \cdot 10^{-18}$, спин/г	$H, Г_с$	$N \cdot 10^{-18}$, спин/г	$H, Г_с$	$N \cdot 10^{-18}$, спин/г	$H, Г_с$
№ 10	Д	$К_8$	–	–	11,0	4,1	24,1	3,6
№ 1	Д	3	–	–	6,3	4,2	36,4	3,8
№ 42	Д	$К_8$	–	–	16,3	4,0	25,6	4,7
№ 42	Д	3	–	–	12,1	3,9	18,0	3,9
Тошковская	Г	3	10,5	3,5	25,7	4,8	10,5	3,7
им. Мельникова	Г	$К_8$	14,8	3,5	25,7	4,1	17,0	2,3
Селидовская	Г	$К_8$	13,8	3,8	22,5	4,3	7,2	3,3
им. Абакумова	Г	3	22,1	2,8	42,2	3,8	13,2	3,7
Кировская	Ж	10	32,0	2,5	45,0	3,0	30,5	1,7
им. Артема	Ж	2	25,6	2,9	45,3	3,1	32,2	2,6
им. Изотова	Ж	2	22,1	3,0	53,1	3,3	40,0	3,7
им. Калинина (Артемуголь)	К	5	19,4	3,2	27,9	3,5	50,1	3,0
им. Калинина (Донецкуголь)	К	10	–	–	–	–	77,5	3,6
– " –	ОС	8	24,6	3,3	18,2	3,6	65,3	3,1
– " –	ОС	7	23,0	3,3	11,2	3,3	65,8	3,4
Углегорская	Т	1	19,5	3,2	9,5	3,8	26,3	3,7
– " –	Т	3	38,1	2,9	37,2	3,0	97,9	3,3
– " –	Т	3	30,5	2,5	34,1	2,9	81,8	3,1
– " –	Т	10	26,3	2,9	58,3	3,3	81,0	3,1

3.2.7. Геологическая интерпретация исследований по синтезу углеводородов из угля

Опыты показали, что в минеральной массе, обладающей высоким восстановительным потенциалом, вода разлагается с выделением водорода, а органическое вещество присоединяет выделяющийся водород. Обсуждая результаты битумообразования из дисперсного органического вещества путем его гидрогенизации в минеральной среде, нельзя обойти вопрос о роли минеральной массы в этом процессе.

О том, что преобразование захороненного органического вещества в нефть происходит в глинистой массе вследствие естественных процессов, протекающих ускоренно под влиянием каталитической активности глинистых минералов, писалось неоднократно, и это положение было и остается краеугольным камнем гипотезы нефтематеринских свит. Роль глин при образовании нефти и газа специально рассмотрена в работе А.В.Фроста (I947) и в его совместной статье с Л.К.Осницкой (I95I). Указанные авторы развивают представления о пассивной роли глинистых минералов, выполняющих функции катализаторов, но не изменяющихся в процессе нефтеобразования. Примерно такую же точку зрения высказал Р.Грим (Grim, I953). Позднее И.Д. Зхус (I962, I972) говорит об активной роли глинистых минералов в процессе нефтеобразования. По его мнению, органическое вещество в результате гидрогенизации в восстановительных условиях трансформируется в нефть и одновременно с этим монтмориллонит трансформируется в гидрослюду. Уклонившись от обсуждения вопроса о трансформации монтмориллонита в гидрослюду, мы заостряем внимание на приведенном высказывании, связывая его с нашими представлениями о том, что минеральная среда определяет величину восстановительного потенциала и генерирует водород, необходимый для гидрогенизации органического вещества. По нашему мнению, формирование минерального состава нефтематеринской породы протекает параллельно с процессом преобразования исходного органического вещества, причем его восстановление и насыщение водородом обусловлено окислением исходного минерального вещества на пути его превращения в глинистые минералы. В соответствии с этим в наших экспериментах не используются "готовые" глины, но используются, например, тонкодисперсные базальты, которые превращаются в глину во время опыта, особенно при длительной выдержке.

Второй весьма важный пункт в геологической интерпретации лабораторных исследований и промышленного синтеза углеводородов из угля относится к зависимости природного битумообразования от степени дисперсности органического вещества. Эта зависимость, вытекающая из всего опыта исследований и используемая промышленностью, изучалась В.А.Успенским (I962) на природных объектах. На основании этого сформулировано правило Успенского: "Чем больше степень дисперсности и рассеянности органического вещества, тем выше степень его превращения в сторону битуминизации".

Вышеизложенные материалы экспериментальных исследований дают основание утверждать, что избранная система моделирования, основанная на механоактивации веществ, достаточно адекватно отражает природный процесс битумообразования за счет дисперсно-рассеянного угольного вещества.

Заканчивая обсуждение битумообразования из тонкодисперсных углистых материалов в восстановительных условиях, можно сформулировать следующие выводы:

I. Исследования доказали возможность образования углеводородных газов и битумоидов из рассеянного в минеральной массе тонкодисперсного угольного вещества.

2. Основным механизмом превращения органического вещества в битумоиды является механокрекинг при измельчении и насыщение разорванных связей выделяющимся водородом.

3. Генерация водорода в экспериментах обусловлена реакциями металлов с водой или водным раствором сероводорода, но, как это показано ранее, генерация водорода таким же успехом может обеспечиваться взаимодействием воды с окисляющимся углем или минеральным веществом, например, сульфидами, сидеритом или шамозитом.

4. Успех гидрогенизационного крекинга при невысокой температуре (ниже I00 ^{0}C) обусловлен, с одной стороны, высокой активностью атомарного водорода и с другой - повышением реакционной способности угольного вещества вследствие его активации при измельчении.

5. Физико-химические условия битумообразования за счет предварительно активированного органического вещества соответствуют условиям восстановления водорода воды при ее взаимодействии с восстановителями.

6. Минеральная среда, в которой трансформируется органическое вещество, является не только катализатором, но и активно участвует в процессе, выполняя роль генератора водорода и кондуктируя физико-химические параметры (в первую очередь pH и Eh) процесса, приводящего к синтезу углеводородов из рассеянного органического вещества.

7. Тонкое измельчение (активация измельчением) угольного вещества является одним из важнейших условий процесса превращения твердого топлива в жидкие битумоиды и газообразные углеводороды.

8. Механодеструкция угольного вещества подобна его разложению при термовакуумной дегазации, причем состав выделяющихся газов соответствует составу водяного газа, а превращения угольного вещества протекают в соответствии с крекинг-процессом, управляемым окислительными или восстановительными условиями.

Превращения растворенных в воде органических веществ под влиянием активированных измельчением минеральных веществ

Известно, что подземные воды содержат большое количество растворенных органических веществ, представленных преимущественно солями органических кислот. Превращение их при взаимодействии с тонкодисперсным активированным минеральным веществом представляет немаловажный интерес, особенно в связи с проблемой происхождения и миграции нефти. Для выяснения некоторых частных вопросов сложной проблемы трансформации органических веществ, мигрирующих с пластовыми водами, были предприняты эксперименты, направленные на изучение условий гидрогенизации водорастворимых органических веществ. Для исследования были взяты I-процентные водные растворы солей гуминовых, жирных и нафтеновых кислот. В количестве 50-I00 мл они заливались в барабаны планетарной мельницы ЭИ-2хI50, и в их среде, буферирующей pH-Eh-условия, проводилось измельчение минеральных веществ. Для создания восстановительных условий и генерации водорода использовались соединения оксида железа (II), входящие в состав базальта, или сульфиды; в большинстве опытов генерация водорода связана с реакцией натирающегося железа и воды.

Для стабилизации щелочной среды в состав измельчаемой шихты вводился кальцит, а для стабилизации кислой среды, образующейся при измельчении сульфидов, применялся бентонит. Загруженные вещества измельчались в течение 30 мин, т.е. доводились до размеров I,0-0,I мкм, что соответствует размеру частиц природных илов. Для интенсификации процессов и с целью накопления достаточного количества продуктов реакций барабаны с реагирующими веществами выдерживали при 75 °С 7-I0 сут. После отбора проб газа на хроматограф барабаны вскрывались, твердый остаток обезвоживался, и

продукты гидрирования экстрагировались хлороформом. После удаления омыляемых веществ экстракт разделяли хроматографически на силикагеле на 3 фракции (элюация петролейным эфиром, бензолом и спиртобензолом). Полученные фракции исследовали методом ИК-спектроскопии. Сразу отметим, что ИК-спектры полученных соединений близки к спектрам органических веществ, выделенных И.А. Петерсилье (I960) из горных пород Кольского полуострова, и сопоставимы с ИК-спектром сахалинской нефти (рис. 3.I2). Выход хлороформенного экстракта в процентах по отношению к исходному органическому веществу представлен в табл. 3.25. Наиболее удачные опыты, давшие выход хлороформенного экстракта более 20 % к весу исходного органического вещества: опыт I7с (нафтенат калия и железо как восстановитель), опыт I4с (олеат натрия и железо как восстановитель), опыт I3м (олеат натрия и медь в водном растворе сероводорода как восстановитель), опыт I6с (нафтенат калия и железо как восстановитель), опыт I2м (олеат натрия и базальт как восстановитель).

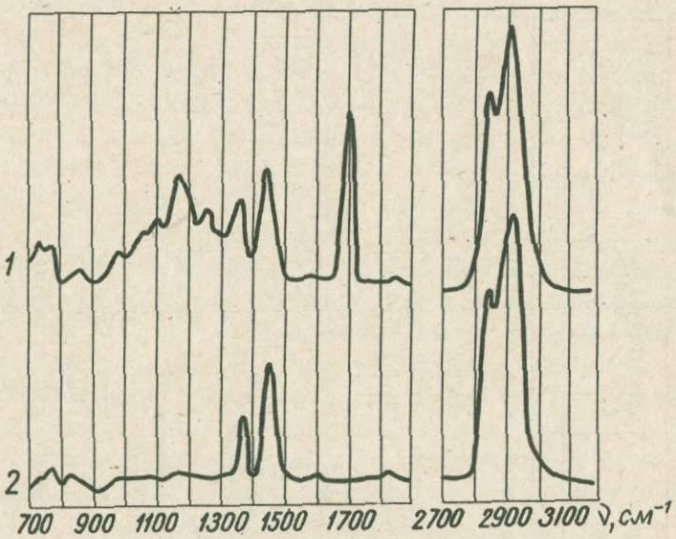


Рис. 3.12. ИК-спектры нефтей: молодой сахалинской (1) и искусственной (2)

Таблица 3.25

Результаты опытов по гидрированию водорастворимых органических соединений

Номер опыта	Исходное ОВ	Навеска, г	Реагенты, определяющие pH-Eh- условия	Теоретические значения		Буферные и каталитические добавки, г	Замеренные значения		Количество		Выход хлороформенного экстракта в % к исходному ОВ
				pH	Eh		pH	Eh	газа, $см^3$	в том числе H_2, $см^3$	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2
Ic*	Гумат калия	0,5	Fe + H_2O	7	-0,085	Бентонит I0	9,2	0,468	60	-	
2c	- " -	0,5	- " -	7	-0,085	- " - 5	9,2	0,468	не опр.	-	сл.
3c	- " -	0,5	- " -	7	-0,085	- " - 5	9,2	0,488	-"-	-	-"-
4c	- " -	0,5	- " -	7	-0,085	Базальт 5	9,2	0,468	60	-	I8
5м	- " -	0,5	Базальт + H_2O	7	-0,057	Базальт 5	9,2	0,468	25	-	5
6c	Гуминовые кислоты	0,5	Fe + H_2O	7	-0,085	Кальцит I0	6,3	0,58	I5	-	0,0
7м	- " -	0,5	Cu + H_2O	7	+0,570	Кальцит I0	6,3	0,58	не опр.		0,0
8c	Гумат калия	0,5	FeS + H_2O	7	-0,4	Бентонит	6,5	0,57I	I50	48	сл.
9м	- " -	0,5	Cu + H_2S	7	-0,30	- " -	6,5	0,57I	62	3I	-"-
I0c	Олеат натрия	I,0	FeS + H_2O	7	-0,4	Кальцит I0	6,0	0,59	не опр.	-	-"-
IIc	Олеат кальция	I,0	FeS + H_2O	7	-0,4	Кальцит I0	6,0	0,59	-"-	-	0,0
I2м	Олеат натрия	I,0	Базальт + H_2O	7	-0,057	Бентонит 5	6,9	0,490	70	I7	22
I3м	- " -	I,0	Cu + H_2S	7	-0,30	- " - 5	6,9	0,490	-	50,3	23,5
I4c	- " -	I,0	Fe + H_2O	7	-0,087	- " - 5	6,9	0,490	I30	80	25
I5c	Нафтеновые кислоты	I,0	Fe + H_2S	7	-0,36	- " - 5	6,3	-	I05	68	I8
I6c	Нафтенат калия	I,0	Fe + H_2O	7	-0,087	- " - 3	6,9	-	не опр.	6I	22
I7c	- " -	I,0	Fe + H_2O	7	-0,087	Бентонит 5	6,9	0,59	75	52	35
I8м	- " -	I,0	Cu + H_2S	7	-0,30	SiO_2** 5	5,4	0,628	не замер.	52	сл.
I9c	- " -	I,0	Fe + H_2O	7	-0,087	SiO_2** 5	5,4	0,628	80	68	-"-
20c	Стеарат натрия	I,0	Fe + H_2S	7	-0,36	Бентонит	6,2	0,59I	205	72	-"-
2Ic	- " -	I,0	Fe + H_2S	7	-0,36	- " -	6,2	0,59I	50	32	не обн.
22c	Пальмитиновая кислота	I,0	Fe + H_2O	7	-0,087	- " -	-	-	90	74	0,0

* Буква при номере опыта означает материал барабана и мелющих тел: с - сталь 3, м - медь;

** Аморфный кремнезем марки ХЧ.

Опыт I2м представляет особый интерес, так как в нем восстановительные условия и генерация водорода связаны исключительно с окислением базальта. В этом опыте, можно сказать, в чистом виде воспроизведены условия, которые могут сложиться в природе: и восстановление, и гидрирование органического вещества произошли вследствие окисления очень распространенной в природе горной породы, предварительно активированной посредством тонкого измельчения. В результате 22 % от веса исходного органического вещества превратилось в битумоид. В порядке пояснения табличных данных следует дать описание некоторых других опытов. Опыт Ic проводился с гуматом калия. Барабаны вскрыты сразу после 30 мин измельчения. В составе газов, кроме водорода, горючих компонентов не оказалось, и в хлороформенном экстракте битуминозных веществ не обнаружено. Опыт 2c является дублирующим, но в отличие от Ic измельчение загруженных материалов проводилось по 5 мин в течение 6 дней. В продуктах реакций зафиксировано появление битуминозных веществ. В дальнейшем стала практиковаться описанная выше методика, включающая 7-дневную выдержку при температуре 70–75 °C. В результате выход битуминозных компонентов повысился, достигая в максимуме 35 % от веса исходного органического вещества (опыт I7c).

Как видим, в составе образующихся газов господствует водород (более 90 %), в отдельных опытах зафиксировано наличие метана (менее 2 %) и следы тяжелых углеводородов.

Результаты исследования фракций, выделенных из хлороформенного экстракта, представлены ИК-спектрами на рис.3.I3, 3.I4, 3.I5. На спектрограмме метанофтеновой фракции отчетливо выделяются полосы поглощения в интервалах I360–I370 и I470–I480 $см^{-I}$, характерные для метановых углеводородов, а также полоса поглощения в области I3I0 $см^{-I}$, обусловленная наличием деформационных внешних колебаний групп CH_2. Полосы поглощения в области 730–720 $см^{-I}$ обусловлены маятниковыми колебаниями метиленовых групп при $n > 4$. Слабые полосы поглощения II60 и 970 $см^{-I}$, по-видимому, являются колебательными спектрами нафтеновых углеводородов. В области I730–I7I0 $см^{-I}$ отмечаются полосы валентных колебаний C = O. В целом ИК-спектр петролейной фракции подобен спектрам аналогичных фракций, выделенных из природных битумов.

Учитывая сказанное, следует прежде всего отметить, что образование сложных соединений, во многом подобных нефтяным биту-

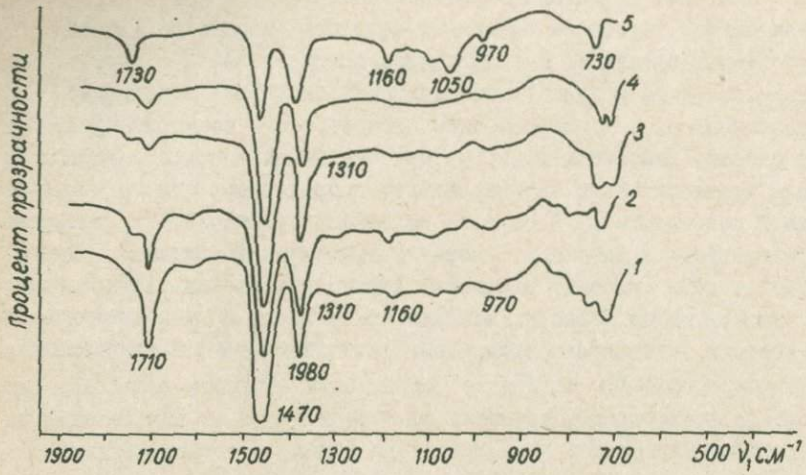


Рис. 3.13. ИК-спектры метанонафтеновых фракций углеводородов, синтезированных в минеральных системах следующего состава:
1 - олеат натрия + $CaCO_3$ + H_2O + бентонит; 2 - нефтенат калия + водный раствор H_2S + FeS; 3 - олеат натрия + водный раствор H_2S + FeS; 4 - нафтенат калия + базальт + H_2O; 5 - нафтенат калия + базальт + FeS + бентонит + H_2O

мам, протекало достаточно быстро при невысокой температуре. Восстановительные условия, заданные окислением железа, его сульфидов или FeO базальта, оказались достаточными для образования битумоидов. Высокая активность тонкодисперсных твердых веществ немало способствовала снижению параметров битумообразования. Интенсивность процесса преобразования солей органических кислот на пути их превращения в битумоиды зависит не только от заданных параметров, но и от состава исходного органического вещества. В частности, соли олеиновой и нафтеновой кислот в тех же условиях дают больший выход хлороформенного экстракта, нежели гуматы калия, стеарат натрия или пальмитиновая кислота.

Обсуждая результаты наших опытов по взаимодействию солей органических кислот со свободным водородом, следует сопоставить их с опубликованными материалами предыдущих исследований. Начало

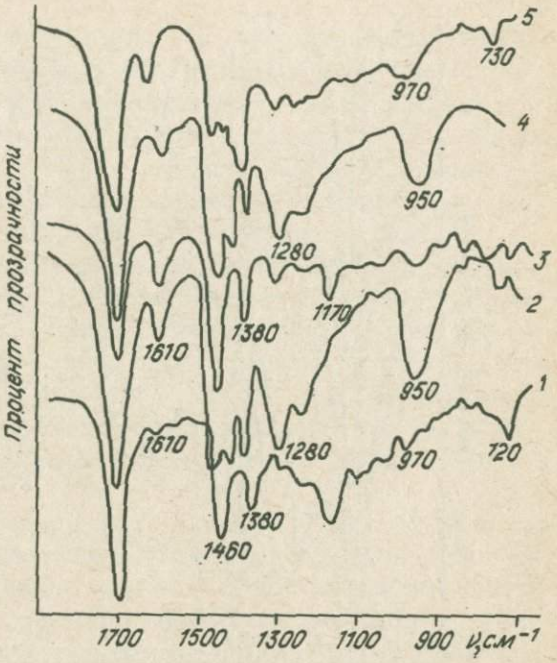


Рис. 3.14. ИК-спектры бензольных фракций углеводородов, синтезированных в минеральных системах следующего состава:
1 - олеат натрия + + $CaCO_3$ + бентонит+ + H_2O в стальном барабане; 2 - нафтенат калия + водный раствор H_2S+ бентонит в стальном барабане; 3 - олеат натрия + водный раствор H_2S в стальном барабане; 4 - нафтенат калия + базальт + H_2O в стальном барабане; 5 - нафтенат калия + базальт + FeS + бентонит + H_2O в медном барабане

опытов положено в прошлом столетии К.Энглером, получившим смесь предельных и непредельных газообразных и жидких углеводородов при нагревании ворвани до 420 °С. Продолжая работу, К.Энглер показал, что жировое вещество животного происхождения и богатый жирами и белковым веществом фитопланктон при 400 °С и 20-30 атм почти нацело превращаются в углеводородные компоненты, среди которых значительную часть составляют соединения, характерные для нефтей (Юркевич, 1964). Аналогичные опыты К.Кобаяши и К.Ямомото показали, что из рыбьего жира при сравнительно невысокой температуре образуются углеводороды, преимущественно нафтеновые (Соколов, 1972). В 1927-1931 гг. академик Н.Д.Зелинский получал нефтеподобные вещества из холестерина, пальмитиновой, олеиновой и стеариновой кислот, пчелиного воска и каучука (Зелинский, Лавров-

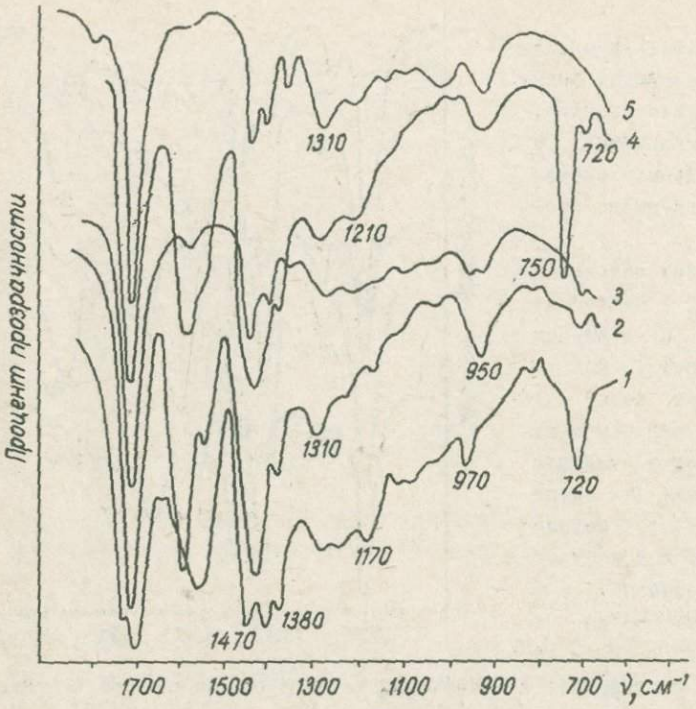


Рис. 3.15. ИК-спектры спиртобензольных фракций углеводородов, синтезированных в минеральных системах следующего состава:
1 - олеат натрия + $CaCO_3$ + бентонит + H_2O в стальном барабане; 2 - нафтенат калия + водный раствор H_2S + бентонит в стальном барабане; 3 - олеат натрия + водный раствор H_2S + FeS в стальном барабане; 4 - нафтенат калия + базальт + H_2O в стальном барабане; 5 - нафтенат калия + базальт + FeS + + бентонит + H_2O в медном барабане

ский, 1941). Базируясь на идеях Н.Д.Зелинского, А.В.Фрост (1947) экспериментально доказал возможность получения углеводородов при температуре порядка 90-150 °С из различных органических веществ,

используя в качестве катализаторов сухие природные глины. Исследования А.В.Фроста привели к выводу, что большинство нефтей образовалось при температурах, лежащих в интервале 90-300 °С. Б.Брукс, продолжая работы Фроста, опустил температурный предел нефтеобразования до 65 °С (Брод, Еременко, 1957). У.Э.Хансон отмечал образование ароматических и нафтеновых углеводородов из жирных кислот при температуре 260 °С (Вышемирский, 1963). А.А.Петров с соавторами (1964) исследовал получение нефтяных углеводородов из жирных кислот термокаталитическим путем. Аналогичные исследования по термокаталитическому превращению олеиновой кислоты и хлопкового масла при нагревании в стеклянных трубках проводил А.К. Каримов (1967). Им отмечено, что в присутствии активной глины (как катализатора) исходные вещества превращались в гуминовые кислоты, хлороформенный и спиртобензольный битумоиды.

В работах А.И.Богомолова и его соавторов (1960а,б; 1961, 1963, 1969, 1974) опубликованы результаты исследований превращения над глинами стеариновой кислоты и олеиновой кислоты, полициклических нафтеновых углеводородов и нафтеновых кислот. Ими установлено, что в присутствии активированной глины при атмосферном давлении и нагревании до 150-250 °С указанные вещества претерпевают глубокие изменения, выражающиеся в появлении более легких молекул на одном полюсе и обедненного водородом смолистого остатка - на другом. В составе отделяющихся газов большую долю составляют углекислота и окись углерода.

В 1948-1965 гг. вопрос о термокаталитическом превращении органических веществ экспериментально исследовался В.Л.Соколовым с соавторами (1968). Опыты заключались в следующем: образцы морского и пресноводного ила, содержащего органическое вещество, нагревались до 100-300 °С. При этом наблюдалось образование углеводородов C_I-C_4 и более тяжелых. Скорость их образования была заметной при 200-300 °С и резко уменьшалась при снижении температуры. Эти работы особенно интересны тем, что объектом исследований является подготовленная природой тонкодисперсная смесь органических и минеральных веществ, взаимодействующих при температурах, соответствующих условиям катагенеза.

В опытах Т.В.Тихомоловой при термокатагенезе олеиновой кислоты, а также смеси стеариновой и олеиновой кислот были получены

бензиновые фракции, которые по распределению изомеров гептана и октана соответствуют бензинам парафинистых нефтей. Состав газов (табл. 3.26) показывает, что важнейшая реакция термокаталитического процесса - декарбоксилирование, поэтому в продуктах реакций много углекислоты (Тихомолова и др.,1968; Пустильникова и др., 1964, 1972; Петров и др.,1964).

Таблица 3.26

Состав газа, выделившегося при термокатализе на бентоните некоторых органических кислот (по Т.В.Тихомоловой,1972)

Исходные кислоты	Продолжительность опытов, ч	Состав газа, объем. %					
		CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	H_2
Гуминовые	100	83,26	15,00	0,46	0,53	0,10	0,65
Олеиновая	100	74,83	0,43	0,32	0,28		24,14
Стеариновая	100	61,10		0,33	0,72	26,90	11,00
Пальмитиновая	100	83,70		0,10	0,10		16,10
Нафтеновые	100	78,90		не обн.	не обн.		20,10

Выше было показано, что механохимическая активация веществ в планетарной мельнице, подобно нагреванию, ускоряет реакции, приводящие к образованию углеводородов. На этом основании опыты по термокаталитическому превращению жирных кислот и их солей сопоставимы с опытами по диспергированию минералов в среде водорастворимых органических веществ. Общими в данном случае являются и объекты исследования, и механизмы превращения; отличаются только средства инициирования реакций. Общность химизма превращений при термокатализе и в наших опытах подтверждается и сходством экстрагируемых продуктов,и сходством газовых компонентов. Основной реакцией превращения органических веществ при взаимодействии с диспергируемым минеральным веществом, так же как это установлено Т.В. Тихомоловой для термокаталитических превращений стеариновой и олеиновой кислот, является реакция декарбоксилирования. Второй важной реакцией, по на-

шему мнению, является реакция гидрирования свободным водородом, избыток которого фиксируется во всех опытах. Образование водорода в наших опытах обусловлено прежде всего реакцией минерального вещества (например, базальта) с водой. Во многих случаях для генерации водорода используется реакция железа с водой. Большинство опытов по термокаталитическому превращению выполнялось в стальных автоклавах. Такие опыты особенно близки к нашим, так как в реакции вовлекается водород, образующийся при взаимодействии стенок реактора с парами воды. Гидрирование таким водородом будет протекать при повышенной температуре в автоклаве точно так же, как и в барабане мельницы при невысокой температуре.

Сопоставляя эксперименты, проведенные в автоклавах при повышенном давлении и достаточно высокой температуре, с нашими опытами, в которых химическая активность веществ повышена посредством тонкого измельчения, следует напомнить о синтезе углеводородов в процессе бурения скважин. Условия на забое скважины под работающим долотом, с одной стороны, подобны условиям низкотемпературных гидротермальных процессов, а с другой - очень близки к условиям наших опытов, в которых на передний план выдвигаются механохимические явления. Действительно, при глубине скважины более 1000 м гидростатическое давление на забое превышает 100 атм и температура часто выше 100 °С. Эти условия отвечают обычным параметрам низкотемпературных гидротерм и достаточно близки к условиям описанных опытов, проводимых в автоклавах. Одновременно имеет место механохимическая активация веществ вследствие их разрушения работающим долотом, причем, как показали опыты (Печорин, 1971), температура нагрева работающих частей долота достигает 310–300 °С (более низкие температуры указанного интервала свойственны шарошечным долотам, а более высокие - режущим долотам типа РХ). Естественно, совокупность действия температуры, давления и механохимической активации создает благоприятные условия для термокаталитических реакций, приводящих к синтезу углеводородов в скважине в процессе ее бурения. Условия синтеза углеводородов и наблюдения за их генерацией в скважине описаны О.М.Печориным (1971).

Проведенное сопоставление позволяет говорить о том, что в барабанах планетарной мельницы, где минеральное вещество активировано посредством тонкого измельчения, инициируются реакции

термокаталитического превращения органических веществ, имеющие место в автоклавах при температуре 300–400 °С.

Заканчивая обсуждение битумообразования при взаимодействии водорастворимых органических соединений с дисперсной минеральной массой, следует еще раз обратить внимание на изменение минералов, контактирующих, например с солями гумусовых кислот. Специальное изучение воздействия водорастворимых продуктов выветривания гумусовых углей и отдельных его компонентов на такие минералы, как биотит, мусковит, роговые обманки, ортоклаз, хлорит и тальк, показали высокую агрессивность гуминовых и других органических кислот и их солей. Разбавленные растворы органических кислот вызывают интенсивное разрушение минералов, вследствие которого железо и алюминий выщелачиваются и приобретают способность к миграции в виде комплексных соединений (Молчанов, Юсупов, 1981; Фундаментальные исследования...,1977). Нетрудно представить, что при повышении щелочности среды комплексные соединения железа (II) гидролизуются, образуя $Fe(OH)_2$, с превращением которого в магнетит связана генерация водорода. Как следствие окисления Fe^{2+} проявится восстановление водорода воды и органического вещества, которое в поле устойчивости водорода должно трансформироваться в углеводородные соединения.

На основании изучения превращений водорастворимых органических соединений во взаимодействии с окисляющимся минеральным веществом можно сделать следующие выводы:

1. Экспериментальные исследования по гидрированию выделяющимся водородом солей жирных, нафтеновых и гуминовых кислот в присутствии минеральных веществ, являющихся восстановителями и катализаторами, показали, что конечные продукты реакций сходны с продуктами термокаталитических превращений тех же веществ.

2. Черты сходства усиливаются, если процесс термокатализа протекает в атмосфере водорода, образующегося вследствие реакций воды с минеральным веществом или металлом реактора.

3. Эксперименты по гидрированию водорастворимых органических соединений при температуре ниже 100 °С и не выше 300 °С в присутствии естественных восстановителей – катализаторов (таких, как тонкодисперсный базальт), следует рассматривать как подтверждение существующего мнения о том, что водорастворимые органические соединения могут служить исходным веществом в природном процессе нефтегазообразования (Молчанов, Гонцов, 1970).

Взаимодействие карбонатного углерода с водородом в момент его выделения

Приуроченность месторождений нефти к карбонатным толщам, кавернозность нефтеносных пластов известняка и своеобразный состав газов пластовых вод натолкнули нас на идею нефтегазообразования за счет карбонатного углерода. Вероятность природного нефтегазообразования, берущего начало от CO_2, вряд ли можно поставить под сомнение: органический синтез в биосфере основан на ассимиляции CO_2 из воздуха (происхождение CO_2 воздуха может быть связано с разложением карбонатов), а известные технологические процессы синтеза углеводородов из CO и H_2 отличаются только тем, что с целью снижения расхода водорода из процесса исключена предварительная стадия $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$.

Вопрос о карбонатах как нефтематеринских породах не является новым: впервые его вынес на обсуждение А.Д.Архангельский, который в статье "Где и как искать новые нефтеносные области в СССР" писал о необходимости изучения "...огромных толщ юрских черных известняков, которые могут, говоря теоретически, оказаться нефтепроизводящими породами"(1954, с.496). В.В.Татарский(1939) четко сформулировал ряд принципиальных положений, позволяющих рассматривать карбонаты как потенциально возможные нефтематеринские породы, и подчеркнул связь нефти с доломитами. Д.В.Наливкин в "Учении о фациях" (1955) писал об образовании нефти в доломитах и доломитизированных известняках. Н.Б.Вассоевич (1955,с.81) отмечал: "Нельзя, однако, пройти мимо карбонатных пород как возможно нефтематеринских, из которых в настоящее время получают более 25 % мировой добычи нефти, причем цифра эта из года в год возрастает. Во многих случаях карбонатные породы являются лишь коллекторами. Однако в ряде случаев нельзя, по-видимому, исключить возможность отнесения некоторых карбонатных пород к числу нефтепроизводящих". И.А.Кудрявцев (1959) писал, что известняки принимают за нефтематеринскую породу в Венесуэле,на Ближнем Востоке, Мидконтиненте и обращал внимание на интересную закономерность, подмеченную В.В.Вебером: нефтепроявление в доломите приурочено к полосам развития песчано-глинистых фракций, причем нефть присутствует в неэффективных порах. Последнее обсто-

тельство говорит в пользу предположения об образовании нефти in situ. Э.В.Чайковская (I960а,б) приводит многочисленные убедительные доказательства миграции битуминозного вещества внутри карбонатного нефтепроизводящего пласта в молекулярной форме и что битумы перемещаются по бесчисленным трещинам и кавернам, которые образуются в результате циркуляции подземных вод. Некоторые из карбонатных формаций характеризуются высоким содержанием битумов. "Эти битумы образовались во вмещающих их карбонатных породах и несколько перераспределились по мелким кавернам, порам и трещинам" (Чайковская. I960б). (Подчеркнуто нами - В.М.). Обращая внимание на неуклонный рост доли мировой добычи нефти из карбонатных пород, заметил М.Ф.Двали (I963), что из 236 крупнейших нефтяных месторождений, дающих суммарно 30 % мировой добычи капиталистических стран, 2/5 нефти добывается из карбонатных отложений. Гехман (Gehman, I962), изучая органическое вещество известняков, показал, что в карбонатных породах, начисто лишенных даже признаков биогенных остатков, нередко обнаруживаются органические соединения, большая часть которых представлена углеводородами. Вопрос о природе этих углеводородов он оставляет открытым, только заостряет внимание на том факте, что обнаруженные органические соединения не могут быть продуктами трансформации растительных или животных остатков. На основании детальных петрографических исследований А.И.Осипова (I964) приводит доказательства метасоматического развития доломита по известняку и обращает внимание на тот факт, что многие из зерен доломита росли на микрокапельках нефти; следовательно, они образовались не ранее проникновения нефти. Но с учетом данных в статье доводов, категорически исключающих миграцию нефти извне, можно предположить, что образование и нефти, и доломита протекало синхронно в едином процессе метасоматоза. После обстоятельного рассмотрения геологических концепций о карбонатных нефтематеринских породах Овен (Owen, I964) пришел к выводу, что, судя по стратиграфическому и структурному положению многих нефтяных и газовых залежей в карбонатных породах, входящие в их состав углеводороды должны образоваться in situ. Бэйе и Векси (Baillie, Vecsey, I967) детально изучили разрез через ядро среднедевонского рифового комплекса близ оз.Эви для определения постседиментационных изменений пород. Нижняя часть рифового комплекса, представленная из-

вестняком с пропластками скелетного детритового материала, избирательно доломитизирована. Поровое пространство в доломитах заполнено битумами. Кварц, пирит, сфалерит и кальцит (вторичный) сопутствуют доломитизации, и их внесение объясняется гидротермальными процессами, явившимися причиной доломитизации и образования битумов. Еще один убедительный пример образования нефти в карбонатах in situ приведен в работе Дегенса и др. (1967). Описан случай образования нефти в н у т р и карбонатной конкреции миоценовых пресноводных отложений. Оболочка ее состоит в основном из микрокристаллического кальцита. Внутренняя часть - слоистая: кальцит переслаивается с глинистыми образованиями. Конкреция имеет два куполообразных выступа, и слоистость конформно отражает ее морфологию: в куполах слои изгибаются и утончаются, а в основании куполообразных выступов - скопления нефти. Конкреция на 90-95 % состоит из кальцита, имеется халцедон; среди глинистых минералов господствует иллит, в небольшом количестве присутствуют барит, целестин и гипс. Поступление нефти извне исключается.

Число подобных примеров нетрудно приумножить, но дело не в этом. Несомненно одно: геологический материал дает основание утверждать, что нефть и газ могут образовываться в карбонатах, не содержащих органических остатков, в процессах постседиментационных превращений: доломитизации, замещения сульфатами и т.п.

Однако следует отметить, что существует другая точка зрения, которая в настоящее время доминирует. Считается, что карбонатные толщи являются лишь коллектором для нефти и газа, образующихся в терригенных отложениях, и процессы постседиментационных преобразований известняков рассматриваются исключительно как процессы подготовки коллектора; сама известняковая толща как нефтепроизводящая не рассматривается.

К.Ф.Родионова (1965) пришла к выводу, что основная масса нефти Волго-Уральского бассейна образовалась в карбонатно-глинистых толщах. Э.Е.Брей и Э.Д.Эванс (1967) также предполагают, что образование нефти протекало в глинистой толще, а затем нефть мигрировала в рифовый известняк. Эти представления о карбонатах как пассивных коллекторах разделяют А.К.Каримов (1967), А.Г.Бабаев и А.М.Акрамходжаев (1954) и большинство других геологов-нефтяников, что нашло свое отражение в ряде фундаментальных работ

("Карбонатные отложения...,1982; "Карбонатные формации...,1982; "Критерии и методика...,1986).

Представления о роли карбонатных толщ только как о коллекторах не лишены оснований,но нам думается,карбонаты не пассивные резервуары нефти, а активные участники нефтеобразования. Руководствуясь этими предположениями, нами был поставлен ряд опытов для решения одной задачи: показать, в каких условиях выделяющийся водород способен реагировать с углеродом, входящим в состав углекислоты или карбонатов, и определить, могут ли при этом образовываться углеводороды.

Теоретически условия равновесия некоторых соединений углерода и серы представлены на рис. 3.I6. Их анализ позволяет предполагать образование метана (и, может быть, этана) при окислении сульфидной серы во взаимодействии с карбонатами или углекислотой. Действительно, поле устойчивости иона сульфидной серы в растворе располагается в области высокой щелочности и больших значений восстановительного потенциала. Напротив, поле устойчивости угольной кислоты располагается в левой верхней части диаграммы pH–Eh, т.е. в области повышенной кислотности и высоких значений окис-

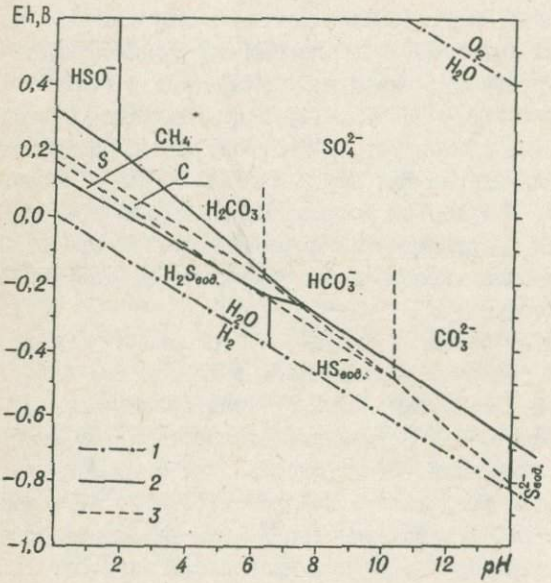


Рис.3.16. Диаграмма полей устойчивости сульфатов, карбонатов и углеводородов.
Границы полей устойчивости:
1 - воды, 2 - соединений углерода, 3 - соединений серы

лительного потенциала. Естественно, можно предполагать, что продуктами взаимодействия карбонатов с растворами, несущими сульфидную серу, будут: элементарная (самородная) сера, сероводород и метан. Если при этом восстановительный потенциал системы будет увеличен каким-либо образом, то кроме метана (или вместо метана) будут синтезироваться более сложные углеводороды.

Учитывая отмеченную ранее возможность имитации природных процессов при сверхтонком измельчении, было решено пробные эксперименты провести в барабанах мельницы, полагая, что это позволит выявить во взаимодействии общие тенденции превращения этих веществ.

Для экспериментов были взяты природные карбонаты и химически чистые соли угольной кислоты, а также товарная углекислота ("сухой лед"). Опыты проводились на мельнице ЭИ-2хI50 с применением чугунной, стальной и медной дроби и барабанов из соответствующего металла. Результаты экспериментов, время измельчения и выдержки указаны в табл. 3.27. В порядке пояснения табличных данных следует обосновать выбор объектов исследования и рассказать замысел некоторых опытов.

Твердая углекислота в опытах I8I-207 была взята для доказательства принципиальной возможности восстановления углерода под действием атомарного водорода в условиях, создаваемых в барабанах мельницы вследствие реакций железа с угольной кислотой; восстановительный потенциал определялся реакцией металлического железа с угольной кислотой:

$$Fe + CO_3^{2-} = FeCO_3 + 2e^-, \quad Eh = -0{,}756;$$

образование сидерита установлено методами рентгеноструктурного анализа. Горная порода ариежит, сложенная преимущественно пироксенами (диаллаг и бронзит) и содержащая полевой шпат, шпинель и гранат, введена как абразив для интенсификации износа мелющих тел и как средство увеличения поверхности, на которой протекают реакции.

В опытах 206 и 207 в качестве дополнительного донора углерода применены активированный и бурый уголь.

В опыте 223 вместо технической углекислоты взята CO_2, образующая в герметичном барабане при реакции бикарбоната натрия с соляной кислотой, введенной с помощью шприца через резиновую пробку к крышке барабана.

Результаты опытов по восстановлению и гидрированию карбонатного углерода

Таблица 3.27

Номер опыта	Исходные	Время измельчения, п.60,с	Время выдержки, сут	Состав газов, объем. % C_2	CO	O_2	N_2	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_nH_{2n}	Σ
I8Iн	CO_2 (сухой лед) и H_2O (70 мл)	45	3	22,4	0,0	0,I4	8,I0	69,0	0,I	сл.	0,0		99,74
I97ч	CO_2 (сухой лед) и H_2O (75 мл)	45	5	0,0	0,0	I,60	9,20	88,0	0,0	0,3	0,25	0,0	99,35
I98н	CO_2 (сухой лед)+ +H_2O(75 мл) + + ариежит (I0 г)	55	7	0,0	0,0	0,87	4,35	94,0	сл.	сл.	0,0	0,0	99,22
I99н	CO_2 (сухой лед) + +H_2O (75 мл)+ топаз (I0 г)	55	7	0,0	0,0	I,08	3,8	95,0	сл.	сл.	0,0	0,0	99,88
284ч	$NaHCO_3$(I0 г) + +FeS(3 г) + +H_2O (70 мл)	45	7	не опр.				I4,9	0,0	0,0	0,0	0,0	–
285ч	$NaHCO_3$(I0 г) + +FeS_2(4 г) + +H_2O (70 мл)	45	7	– " –				46,5	0,76	0,0I5	сл.	0,03I	–
286ч	Магнезит $MgCO_3$(I,6г)+ + FeS(5 г)+H_2O(70 мл)	45	7	– " –				55,0	0,0	0,0	0,0	0,0	–
287ч	Магнезит $MgCO_3$(3 г)+ FeS_2(5 г)+H_2O(70 мл)	45	7	не определялось				32,7	0,7	0,08	сл.	0,5	–
288ч	Кальцит $CaCO_3$(5 г)+ +FeS(3 г)+H_2O (70 мл)	45	7	– " –				58,0	0,0	0,0	0,0	0,0	–
289ч	Кальцит $CaCO_3$(5 г)+ +FeS_2(4 г)+H_2O(70 мл)	45	7	– " –				37,0	I,05	0,I3	сл.	0,67	–
290ч	Na_2CO_3(3 г) + +FeS (3 г) + +H_2O(70 мл)	45	7	– " –				2I,3	0,0	0,0	0,0	0,0	–
29Iч	Na_2CO_3(5 г) + +FeS_2(4 г) + +H_2O(70 мл)	45	7	– " –				2,5	0,0	0,0	0,0	0,24	–
296ч	Na_2CO_3(5 г)+нас.р-р +H_2S(80 мл)	45	7	– " –				4,I	0,0	0,0	0,0	0,0	–
297ч	Магнезит $MgCO_3$(5 г)+ +нас.р-р H_2S (80 мл)	45	7	– " –				I8,8	0,24	сл.	сл.	сл.	–
206ч	CO_2(сухой лед)+H_2O (80 мл)+ариежит(5 г)+ +актив.уголь(0,5 г)	60	7	0,0	0,0	0,70	2,8	96,0	0,0	0,25	0,I	сл.	–
207ч	CO_2(сухой лед) + +H_2O(80 мл)+ +ариежит(5 г)+бурый уголь (0,5 г)	60	7	0,0	0,0	0,45	5,3	94,0	0,0	0,06	0,08	0,0	–
223ч	$NaHCO_3$(5 г) + +H_2O (80 мл) + +HCl(2 мл)+актив.уголь(I г)	30	7	I,34	0,0	0,90	I4,4	82,6	0,7	сл.	сл.	0,0	–

Опыты 284-297 представляют единую серию, в которой исследовалось взаимодействие карбонатов с сульфидами в процессе их совместного измельчения. Замысел опытов состоял в сопряжении ряда реакций:

$$FeS_2 + 6H_2O + 2O_2 \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H_2SO_4 + 3H_2$$

$$H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

$$3Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2$$

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

или суммарно:

$$3FeS_2 + 6CaCO_3 + 12H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6CaSO_4 + 5CH_4 + CO_2 + 2H_2.$$

Предполагалось, что взаимодействие CO_2 и H_2 будет протекать в момент их выделения.

Как видно из табл. 3.27, при совместном измельчении карбонатов с пиритом образуются различные газообразные углеводороды, фиксируемые с помощью хроматографа. По-видимому, при этом образуются и жидкие битумоиды, так как фильтрат отчетливо люминесцирует в УФ-лучах. В серии экспериментов обращает на себя внимание следующая закономерность: измельчение карбонатов с пиритом всегда приводит к образованию углеводородов, но те же карбонаты при измельчении с сернистым железом углеводородных газов не образуют. Параллельные опыты с двумя сульфидами требуют своего объяснения. Предположительное объяснение этой закономерности вытекает из представлений о схеме процесса: пирит содержит больше серы, чем сернистое железо и, соответственно, дает больше серной кислоты при окислении. Уменьшение значения pH смещает равновесие в поле устойчивости углеводородов (Молчанов, 1982).

На основании исследований можно уверенно определить условия, в которых карбонатный углерод может вступать в реакцию с водородом, образуя углеводородные соединения. Эти условия, как и в предыдущих опытах, определяются условиями восстановления водорода воды. Значение восстановительного потенциала, необходимое и достаточное для восстановления водорода воды при данном значении pH,

одновременно удовлетворяет условиям образования углеводорода. В основе экспериментов по синтезу углеводородов из карбонатов лежит потенциалопределяющая реакция окисления пирита во взаимодействии с водой, восстановительный потенциал которой, согласно исследованиям И.Б.Дьячковой и И.Л.Лодаковского (1968), изменяется в зависимости от температуры: $Eh^{25°}$ = -0,078 В, $Eh^{150°}$ = -0,279 В, $Eh^{300°}$ = -0,474 В.

Это позволяет утверждать, что его значения при 300 °С вполне достаточно для протекания реакций, приводящих к образованию углеводородов. Ранее неоднократно показано, что активация веществ посредством сверхтонкого измельчения сопоставима с активацией нагреванием, и углеводороды, полученные в результате выдержки тонкодисперсной минеральной системы $MeCO_3$ - FeS_2 - H_2O, есть неизбежное следствие окислительно-восстановительных реакций, инициированных измельчением. Естественно, наши результаты следует сопоставить с результатами экспериментов других ученых.

Исследования по синтезу углеводородов из неорганических соединений и прежде всего из CO_2 (а также карбонатов) и воды были продолжены в Якутске с применением других технических средств механоактивации (Черский и др.,1986). Схемы использованных установок для исследования генерации углеводородов вследствие реакций, инициированных механическим воздействием, представлены на рис. 3.17 и 3.18. В первом случае механическое воздействие на реагенты обусловлено магнитострикционным излучателем, работающим во время опыта, а во втором - активация механическими силами предшествовала опыту и состояла в механическом пересыпании минеральных веществ в стеклянной ампуле, вращающейся со скоростью I $с^{-I}$. Результаты опытов Н.В.Черского и В.П.Царева (1984) представлены в табл. 3.28 и 3.29, из которых следует, что изменения способа механической активации твердых реагентов и условий проведения опытов существенно влияют на выход углеводородов, но в целом подтверждают результаты наших опытов. Это позволяет утверждать, что возможен синтез углеводородов с участием карбонатного углерода. Необходимое условие синтеза - восстановление водорода при взаимодействии воды с восстановителем.

Авторы вышеназванной работы утверждают, что синтез идет и в отсутствие восстановителей, но это не подтверждается анализом газов: присутствие свободного водорода однозначно говорит об его восстановлении.

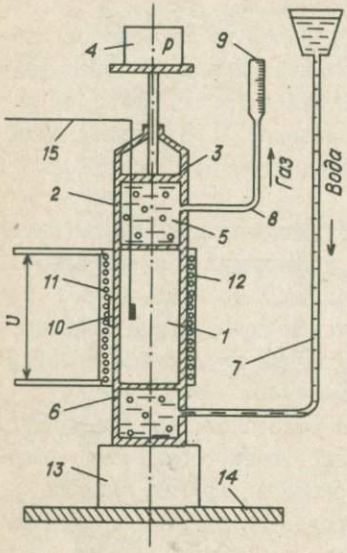


Рис. 3.17. Схема установки для изучения влияния слабых упругих деформаций на физико-химические процессы в горных породах:
1 - образец породы; 2 - стеклянный корпус рабочей камеры; 3 - фарфоровый поршень, передающий статическую нагрузку; 4 - груз; 5 - стеклянные бусинки, передающие нагрузку на образец; 6 - пористая керамическая прокладка; 7 - устройство для подачи морской воды в рабочую камеру; 8 - трубка для отбора газа; 9 - измерительная бюретка; 10 - датчик температуры; 11 - электрический нагреватель; 12 - теплоизоляция; 13 - магнитострикционный излучатель; 14 - резиновый отражатель; 15 - термопара

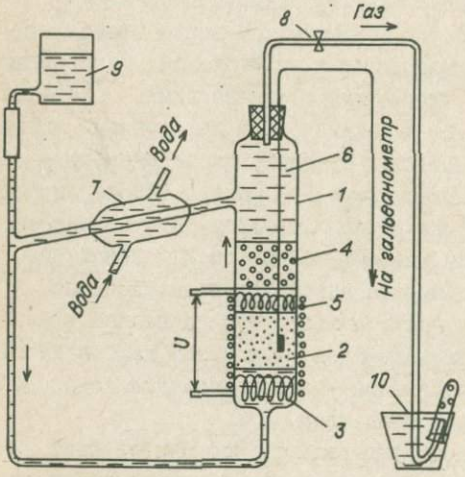


Рис. 3.18. Схема установки для изучения физико-химических процессов в образцах горных пород при циркуляции поровых флюидов:
1 - нагреваемое колено; 2 - дисперсный образец; 3 - фильтр из стекловаты; 4 - стеклянные бусинки; 5 - электронагреватель; 6 - циркулирующая вода; 7 - холодильник; 8 - кран; 9 - сосуд с подпирающей жидкостью; 10 - устройство для отбора газа

Таблица 3.28

Опыты по синтезу углеводородов из карбонатов
(по Н.В.Черскому, В.П.Цареву, 1984)

Номер опыта	Исходный образец		Механическое активирование		Контактирование активированной пробы с водой		
	состав, мас.%	влажность, мас. %	способ	длительность, сут	способ	длительность, сут	Т, °С
238	Fe_3O_4+$FeCO_3$, 52	Воздушно-сухой	Вращение ампулы	200	Без циркуляции	I6	20
239	FeS_2,27	0,6	-"-	200	-"-	0	20
С-2I	SiO_2 и др. минералы,2I	Водная среда	Упругое деформирование под статич.нагрузкой	20	-"-	20	60-90
229	SiO_2,90 Fe_3O_4+FeO,10	Воздушно-сухой в среде CO_2	Вращение ампулы	40	При циркуляции морской	I	60-70
2II	SiO_2,75 $CaCO_3$,I5 Fe_3O_4+FeO,10	I,2	Вращение ампулы	200	Без циркуляции	2	20
501	SiO_2	Воздушно-сухой в среде CO_2	-"-	30	При циркуляции	I0	70
207	SiO_2,70 $CaCO_3$,30	I,2	-"-	43	Без циркуляции	0	20

Таблица 3.29

Состав газов после опыта
(по Н.В.Черскому, В.П.Цареву, 1984)

Номер опыта	Генерированные углеводороды							Прочие газы				Сумма
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	i-C_4	n-C_4	i-C_5	непредельные УВ	N_2	O_2	CO_2	H_2	
238	0,43	0,88	0,50	0,02	0,21	не обн.	0,54	74,00	5,00	17,90	0,52	100,00
239	0,12	0,21				0,60	1,07	67,40	10,30	19,90	0,40	100,00
С-21	48,57	4,89	1,82	1,12	0,08	не обн.	не обн.	34,93	6,38	2,07	0,14	100,00
229*	15,57	9,46	7,22	0,46	0,32	1,54	не обн.	0,94	0,13	4,41	54,53	95,59
211	11,55	14,76	3,93	0,19	1,51	0,11	не обн.	44,55	8,50	сл.	15,00	100,00
501	0,05	0,06	0,21	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	82,59	16,31	0,78	не обн.	100,00
207	1,08	0,05	0,07	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	77,17	0,89	0,24	20,50	100,00

* Обнаружены n-C_5 - 0,31 % и n-C_6 - 0,70 %.

Обсуждая результаты опытов по восстановлению карбонатного углерода водородом "в момент выделения", следует вспомнить опыты Бертоло, который, действуя углекислотой на щелочные металлы, получал ацетиленовые кислоты. Последние в присутствии водяного пара превращаются в ацетилен, углеводороды и смолистые вещества (Добрянский, 1961). У Бертоло восстановление CO_2 и гидрирование протекали в восстановительной обстановке, обусловленной реакцией щелочного металла с водяным паром. Биассон нагревал смесь сероводорода, углекислоты, воды и железа (там же), но в отличие от Бертоло в качестве восстановителя использовал железо, что значительно ближе к нашим опытам, где восстановительный потенциал также определяется реакцией железа с водой, углекислотой или сероводородом. Н.Ю.Икорникова (1960), исследуя систему $CaCO_3$ + NaCl + Fe + H_2O, получила при температуре 450 °С метан, водород и магнетит. Об аналогичных опытах сообщает М.К.Калинко (1968) со ссылкой на М.Г.Гуревича, обнаружившего метан и другие газообразные углеводороды в количестве до 17,7 % и водород (70,8 %) в автоклаве (вероятно, железном), в котором в течение трех суток поддерживалась температура 450 °С и давление около 2000 атм. Автоклав был загружен углекислым кальцием и залит 2,5-процентным водным раствором хлористого кальция. Различие опытов Н.Ю.Икорниковой и М.Г.Гуревича состоит лишь в использовании минерализатора ($CaCl_2$ вместо NaCl); прочие условия полностью тождественны.

Описанные опыты отличаются от наших только параметрами процесса, причем следует отметить, что температура 450 °С требуется для обеспечения диссоциации карбоната и ускорения реакции железа с водой. Поскольку нами берется готовая углекислота или диссоциация карбонатов протекает под влиянием кислоты, а реакция железа с водой инициируется посредством тонкого измельчения, постольку параметры механохимического процесса существенно снижаются.

Проведенный нами синтез углеводородов из углекислоты или карбонатов путем восстановления и гидрирования водородом следует сопоставить с широко известным синтезом по Фишеру-Тропшу из окиси углерода и водорода. Открытый как реакция в 1926 г. Фишером, разработанный как технологический процесс Фишером и Тропшем в 1934 г., этот синтез был реализован в крупном масштабе. В СССР промышленное производство алифатических углеводородов синтезом

из CO и H_2 осуществляется на Новочеркасском заводе синтетических продуктов, где исходную газовую смесь получают конверсией природного газа Ставропольского месторождения. В Томском политехническом институте в течение ряда лет ведутся исследования по синтезу углеводородов из окиси углерода и водяного пара. Сущность синтеза, по Фишеру-Тропшу, состоит в реакциях газообразных оксидов углерода и водорода на катализаторах в условиях высокой температуры и давления. Одно из направлений исследований процесса Фишера-Тропша состоит в изучении синтеза углеводородов из CO и H_2 на природных катализаторах с целью приложения полученных результатов к решению проблемы происхождения нефти. Как правило, эти исследования используются для обоснования глубинного происхождения нефти (Пиковский и др., 1965). Обычно берется смесь $CO:H_2 = 1:1$ при давлении 30 атм и температуре 470 °С. В результате реакций между ними образуются предельные и непредельные углеводороды.

Сопоставляя эти опыты с нашими, где исходным веществом было газообразное CO_2, необходимо подчеркнуть два существенных отличия. Во-первых, синтез (по Фишеру-Тропшу, в опытах Ю.И. Пиковского и других исследователей) берет начало от оксида углерода, что значительно проще, так как отпадает стадия восстановления углекислоты до CO. Во-вторых, для синтеза по Фишеру-Тропшу водород вырабатывается на отдельной установке и поступает в реактор в виде H_2, что значительно усложняет процесс, так как требуется затрата энергии на диссоциацию молекул H_2; в наших опытах водород вырабатывается в том же реакторе и данная затрата энергии отпадает, что является, вероятно, главной причиной снижения температуры.

Значительно ближе наши опыты подходят к синтезу по Кольбелю и Энгельгардту (Kohlbel, Engelhardt, 1952), в котором донором углерода остается оксид углерода, но донором водорода, как и в наших опытах, является вода. Синтез по Кольбелю-Энгельгардту выражается обычно суммарной реакцией

$$3nCO + H_2O \rightarrow (CH_2 \lesssim)_n + 2nCO_2,$$

где символ $(CH_2 \lesssim)_n$ обозначает присутствие в продуктах реакции углеводородов, состоящих из связанных между собой радикалов CH_2. Указанная схема отражает лишь суть процесса, то есть исход-

ные и конечные продукты реакции. И.Ф.Богданов (1962) справедливо отмечает, что данная реакция четвертого порядка кинетически невозможна. Несомненно, она состоит из ряда элементарных реакций. Одной из первых, можно предполагать, является конверсия оксида углерода:

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2.$$

Образовавшийся водород сразу же вступает в реакцию синтеза.

Дальнейшее течение процесса представляется в следующем виде. Адсорбированные на катализаторе оксид углерода и водород реагируют между собой с образованием оксиметиленовой группы CHOH, также сорбируемой на катализаторе. Эта группа в свою очередь реагирует с адсорбированным водородом, образуя метиленовую группу:

$$CH - OH + H_2 \rightarrow CH_2 < + H_2O.$$

Следующий этап синтеза - рост углеродной цепи на основе двухвалентного радикала CH_2. Логично допустить, что он начинается путем соединения двух радикалов CH_2 с образованием этилена. Так описывается И.Ф.Богдановым синтез углеводородов из CO и H_2O.

Сопоставим приведенное описание с нашими данными. Основу процесса по Кольбелю-Энгельгардту составляет реакция конверсии CO, дающая водород. В наших опытах генерация водорода связана с реакцией железа с водой или угольной кислотой. И только в этом, пожалуй, состоит отличие, так как дальнейшее течение процесса укладывается в существующие представления о механизме синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу или Кольбелю-Энгельгардту.

Имеет смысл сопоставить наши опыты с опытами Э.Б.Чекалюка (1972), который проводил синтез углеводородов из углекислоты и воды, разлагаемой металлическим магнием:

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

или $$(Mg + H_2CO_3 \rightarrow MgCO_3 + H_2)$$

и далее $$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CO + H_2O$$

$$CO + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

Схема синтеза в опытах Э.Б.Чекалюка подобна нашей, но мы вместо магния использовали железо, активированное посредством тонкого измельчения.

Как известно, нормальный потенциал при окислении магния $Mg - 2e^- \rightarrow Mg^{2+}$ равен -2,34 В, в то время как окисление железа $Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$ обеспечивает лишь -0,44 В. Естественно, столь существенное различие в величине Eh системы не может не сказаться как на скорости реакций, так и на конечных продуктах восстановления углекислоты. Тем не менее сопоставление наших опытов с опытами Э.Б.Чекалюка позволяет утверждать, что для синтеза углеводородов из CO_2 не требуются исключительные физико-химические условия (которые можно предполагать лишь в мантии), достаточно умеренных значений Eh, вполне возможных в толще осадочных пород.

Заканчивая обсуждение синтеза углеводородов в опытах по восстановлению и гидрированию карбонатного углерода, отметим, что наш результат (углеводороды на основе карбонатного углерода) не является необъяснимым феноменом; в той или иной мере возможность синтеза углеводородов из CO, CO_2 или карбоната изучена и доказана другими исследователями. Нами использован механохимический способ инициирования реакций диссоциации карбонатов, вытеснения водорода и гидрирования, но это не меняет химической сущности процесса.

Сопоставление с экспериментами предшественников доказывает возможность образования углеводородов в результате взаимодействия сульфидов с карбонатами, активированными посредством тонкого измельчения, причем восстановление карбонатного углерода в природе может быть обусловлено окислением сульфида. Взаимодействие сульфида с водой может явиться потенциалопределяющей полуреакцией (например, 300 °C) и обеспечить генерацию водорода, необходимого для гидрирования.

Сопоставление результатов механохимического синтеза углеводородов с известными опытами и синтезом жидкого топлива по способу Фишера-Тропша и Кольбеля-Энгельгардта показывает общность процессов и тождественность условий образования углеводородов.

Заметим, что окисление сульфидов при взаимодействии с водой (или карбонатом) проходит через стадию элементной серы, которая, как известно, растворяется в битумоидах, что следует иметь в виду при объяснении генезиса высокосернистых нефтей.

* *
*

I. Активация минеральных веществ посредством механических

сил, например при диспергировании, изменяет кинетический фактор реакций твердых реагентов с жидкостями и газами, ускоряет приближение гетерофазной системы к равновесию, свойственному взаимодействию всех реагентов системы в заданных условиях.

2. Поскольку термодинамические константы большинства веществ в стандартных условиях известны и сведены в таблицы, постольку вероятное протекание реакций и равновесное состояние гетерофазной системы поддается теоретическому расчету.

3. Исследования на модельных системах подтверждают теоретически расчетные равновесные состояния гетерофазных систем, в том числе главное положение, принятое за основу при моделировании природного нефтегазообразования: синтез углеводородов может протекать при 25 ^{0}С и I атм общего давления в восстановительных системах, где вода метастабильна и имеет тенденцию разлагаться с выделением водорода.

4. Экспериментально установлено, что в стандартных условиях синтез газообразных и жидких углеводородов, а также нефтеподобных битумов протекает при взаимодействии выделяющегося водорода с различными углеродсодержащими природными веществами, а именно: каменный и бурый уголь, торф, целлюлоза, соли жирных, нафтеновых и гуминовых кислот, углекислота, окись углерода и др.

5. Результаты опытов не противоречат фундаментальным законам природы и согласуются с данными других исследователей, отличаясь от них способом инициирования физико-химических процессов и объяснимым изменением параметров.

6. Моделирование природных процессов, протекающих в тонкодисперсных минеральных системах, выполняемое с применением механохимической активации и разработанной методики, имеет хорошие перспективы.

Глава 4

НЕФТЕОБРАЗОВАНИЕ В СВЕТЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.I. Гипотеза нефтематеринских свит

Экспериментальные исследования по получению углеводородных газов и битумоидов из тонкодисперсного угольного вещества рассматриваются нами как модель классической гипотезы нефтематеринских свит, основанной на представлениях о нефтегазообразовании из дисперсного угольного вещества, рассеянного в пелитовой минеральной массе. В свете проведенных исследований получают существенное уточнение некоторые составные части гипотезы нефтематеринских свит.

Прежде всего следует отметить влияние активации при диспергировании как угольного вещества, так и минеральной массы. Активированная измельчением минеральная масса выступает как потенциалопределяющая среда, как химический генератор водорода и как катализатор, а диспергированное угольное вещество, вследствие повышения химической активности, реагирует с выделяющимся водородом при невысокой температуре.

Вторая деталь, уточненная экспериментально, относится к определению физико-химических условий нефтегазообразования и прежде всего потенциалов Eh-pH. В свое время Г.И.Теодорович по профилю Eh выделил ряд потенциально нефтематеринских фаций: сульфидная, сидеритосульфидная, сульфидно-сидеритовая, лептохлоритосидеритовая и сидеритолептохлоритовая (Теодорович, Полонская, I960). Общая их характеристика определяется присутствием либо сульфидов, либо сидерита, т.е. теми минералами, которые приняты в экспериментах как восстановители, ответственные за выделение водорода, и кондуктирующие значение pH-Eh - системы.

Третье уточнение относится к качеству исходного угольного вещества, выраженному через степень углефикации. Большая группа сотрудников, работающая с В.Д.Наливкиным (I969), собрали обширный материал, характеризующий генерацию газообразованных углево-

дородов и нейтрального (хлороформенного) битумоида в зависимости от вида угольного вещества (гумусовый или сапропелевый) и степени его углефикации. Графическое сопоставление наших экспериментальных данных с геологическими данными группы В.Д.Наливкина представлено на рис. 4.I. Совпадение кривых нельзя считать случайностью: следует признать, что выбранный нами способ моделирования нефтегазообразования достаточно адекватно отражает природную закономерность данного процесса.

Следующая деталь, выявленная при моделировании, определяет нижнюю границу температурного интервала нефтегазообразования. Экспериментально доказано, что теоретически рассчитанный нижний температурный предел физико-химических условий нефтегазообразования лежит около 25 °С, однако при этом следует иметь в виду, что минеральные вещества (в том числе и уголь), активированные измельчением, реагируют при комнатной температуре примерно так, как они реагируют при нагревании до 200-300 °С. В связи с этим уместно обсудить один из парадоксов нефтяной геологии. Рассматривая нефть как естественную смесь углеводородов, исследователи определяют ее как равновесную при температуре порядка 300-500 °С, в то время как объективные геологические данные показывают, что вмещающие горные породы не подвергались существенному нагреванию. Данный парадокс снимается, если принять во внимание особенности химических реакций, обусловленных активацией веществ при измельчении: действительно, температура, обусловленная глубиной погружения или другими причинами, может не превышать 200-300 °С, но химические реакции, обусловленные активацией веществ при диспергировании, и соответствующие им термодинамические равновесия систем адекватны таковым, формировавшимся при температурах 300-500 °С.

Далее следует отметить выявленное на модели особое влияние дисперсности твердых реагентов, участвующих в процессе. Высокая дисперсность минеральных веществ как необходимое условие природного нефтегазообразования просматривается в ряде аспектов. Во-первых, высокая дисперсность минеральной массы означает высокий энергетический потенциал вещества. Вне зависимости от происхождения тонкодисперсной минеральной массы, она обладает "избыточной" энергией. Последняя аккумулируется дисперсным веществом в виде поверхностной энергии, энергии дислокаций, нарушения

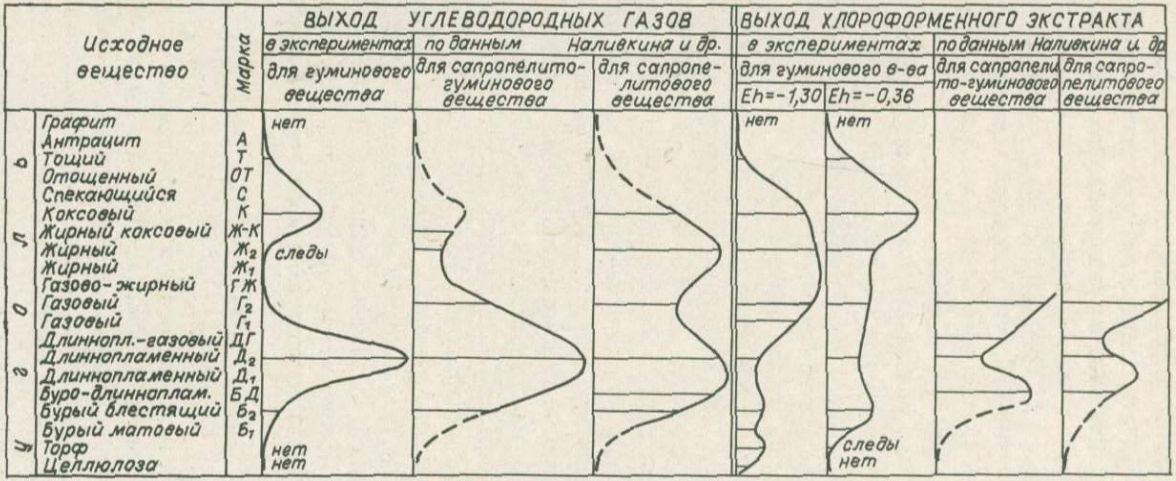


Рис. 4.I. Сопоставление экспериментальных данных по гидрогенизации угольного вещества в тонкодисперсной минеральной среде с данными натурных наблюдений по генерации газов и битумоидов осадочными породами Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна (Наливкин и др., I969). Масштаб произвольный. Авторская экстраполяция кривых, построенных по данным В.Д.Наливкина и др., намечена пунктиром

и изменения кристаллической структуры, энергии аморфизации кристаллических тел и энергии, затраченной на деструкцию исходного минерального вещества и превращения его в новые минералы (Молчанов и др.,1988). В силу указанных глубоких изменений физического строения кристаллических веществ действительное (фактическое) изменение энергетического потенциала в десятки и сотни раз превышает теоретическое значение прироста энтальпии вещества за счет увеличения поверхностной энергии. В табл. 4.I дается сопоставление величин теоретической удельной поверхностной энергии (удельная поверхностная энергия равна энергозатратам на образование единицы новой поверхности) и фактического увеличения энтальпии вещества при увеличении свободной поверхности на I $см^2$.

Отличие теоретического и фактического значений удельной поверхностной энергии объясняется тем, что, наряду с затратами энергии на образование новой поверхности вещества, совершается значительно более энергоемкая работа по перестройке измельченного вещества. Для примера: измельчение кварца до значений удельной поверхности I00 $м^2/г$ по затратам энергии равно превращению I г кварца в аморфный кремнезем. Как показали исследования (Истомин и др.,1984), при тонком измельчении кварца на его поверхности образуются долгоживущие центры типа Е-дефектов с электроном на "разорванной" кремниевой связи и дырочные центры (O^- - дефекты) с потерей электрона на "возмущенных" атомах кислорода. Аналогичные изменения структуры приповерхностного слоя измельчаемых минеральных веществ происходят всегда.

Второе значение дисперсности - в увеличении свободной поверхности, которая в данном случае рассматривается как увеличение поверхности реактора. Известно, что в пристеночном слое реактора реакции протекают интенсивнее, поэтому увеличение суммарной поверхности реактора способствует ускорению химических процессов, особенно если имеет место радикальный механизм химических реакций.

Отмечая влияние дисперсности на протекание нефтегазообразования, нельзя не обратить внимания на каталитическую активность минерального вещества с развитой поверхностью. Действие катализатора требует непосредственного контакта реагирующих веществ с поверхностью катализатора, и чем больше свободная поверхность катализатора, тем эффективнее его действие. Алюмосили-

Таблица 4.I

Сопоставление теоретической (физической) и фактической (механической) величин удельной поверхностной энергии (по Д.Гендзи, I968)

Материал	Удельная поверхностная энергия, эрг/см^2		Авторы измерения
	теоретическая (физическая)	фактическая (механическая)	
Кварцевый песок	780	56000	Гросс и др.
-"-		I74000	Пиретт и др.
-"-		I07000	Шеллингер
-"-		3700	Зелены-Пиретт
-"-		от I6200 до 3I000	Д.Гендзи и др.
Кальцит	78	I3000	Гросс и др.
-"-		92000	Пиретт и др.
Каменный уголь	40÷50	I0000	Хиорнс и др.

каты и силикаты (например, трепел) относятся к числу действенных катализаторов гидрогенизации органических веществ, а их высокая дисперсность - одно из условий каталитической активности. Активность катализатора почти исключительно определяется свойствами его поверхности. Возникновение в кристаллических телах дефектов и дислокаций кристаллической решетки во время тонкого диспергирования и их исчезновение в последующих процессах раскристаллизации или перекристаллизации минералов в литогенезе протекает с выделением энергии, эмитируемой с поверхности в виде потоков электронов или генерации свободных радикалов. Способность к генерации свободных радикалов зависит от нарушенности структуры кристалла в целом, от числа структурных дефектов и дислокаций, наличия элементов-примесей, занимающих не свое место в структуре и т.п. Разрядка энергии, связанная с перекристаллизацией дисперсного минерального вещества, являющегося одновременно катали-

затором, – явление, не свойственное обычным катализаторам, которые остаются неизменными в простом каталитическом процессе. Это своеобразие природного каталитического процесса нефтегазообразования заслуживает пристального внимания и специального исследования.

Рассматривая поверхность твердых реагентов как стенки реакционных сосудов, следует отметить, что в момент удара движущейся частицы о стенку последняя испытывает удвоенный импульс. Это является одной из причин повышенной химической активности тонкодисперсных веществ, взаимодействующих с газами или жидкостями.

В-третьих, высокая дисперсность угольного вещества, участвующего в общем процессе, является необходимым условием его активности как твердого реагента. Активность обусловлена большой обнаженной поверхностью, энергетически экстремальным положением большего числа атомов, выведенных в ребра и вершины углов, образованных пересечением поверхностей скола и особым состоянием поверхностного слоя.

Глубокие изменения структуры угольного вещества, обусловленные приложением механических сил и выраженные через разрыв химических связей как свободные радикалы (фиксируемые методом ЭПР как парамагнитные центры), являются важнейшей причиной повышенной реакционной способности дисперсно-рассеянных фоссилий. При этом следует заметить, что генерация свободных радикалов зависит не только от механических сил, но и от степени углефикации органических остатков.

Современные представления о структуре угля как полимерного образования и механизме его деполимеризации основаны на том, что крупные стабильные фрагменты ароматического или гидроароматического характера связаны между собой относительно слабыми метиленовыми, эфирными или тиоэфирными связями. Такая двойственная связь, сильная внутри фрагмента и относительно слабая между фрагментами, характерна для углей всех марок, хотя количественное соотношение этих связей существенно изменяется по шкале метаморфизма. Тем не менее, все угли содержат некоторое количество соединений, которые экстрагируются органическими растворителями (хлороформ, фенол, тетралин, пиридин)или горячими водными растворами щелочей. Так, термическая обработка в тетралине (3-10 мин при

400–425 °С) приводит к почти полному растворению угля в пиридине, причем молекулярный вес фрагментов 2000 (Четина, Исагулянц, 1986). Ожижение угля (так называется в технологии операция перевода угля в жидкое состояние) является предметом специального исследования. Особый интерес для нас представляет каталитическое ожижение с использованием природных минеральных веществ. Установлено (там же), что минеральные компоненты углей хотя и выступают в роли катализаторов ожижения, но имеют слишком низкую активность; более активны оксиды Be, Ni, Zn, V. Высокую активность проявляют сульфиды железа (пирит), молибдена и вольфрама. Сильнодействующие кислотно-основные катализаторы ($AlCl_3$, $SnCl_2$ и $ZnCl_2$) по своему составу близки к природным хлоридам, содержащимся в термальных водах.

Извлечение растворимых компонентов из бурого угля электронодонорными растворителями (NaOH, KOH) интенсифицировали с помощью механоактиваторов различного типа. Влияние способа предварительного измельчения угля на степень извлечения растворимых органических соединений представлено в табл. 4.2.

Если экстракция растворимых компонентов сопровождается механическим воздействием, то степень извлечения (или коэффициент использования ОМУ) зависит от способа обработки суспензии (табл. 4.3).

Как видно из таблиц 4.2 и 4.3, растворение органического вещества бурого угля в щелочах зависит не столько от удельной поверхности измельченного угля (степени его дисперсности), сколько от способа измельчения (измельчающего аппарата и режима его работы). Однако главное не в этом. Для обсуждаемых вопросов нефтегазообразования за счет органических веществ главное состоит в том, что дисперсное угольное вещество на 70–80 % может быть переведено в водные растворы. Превращение водорастворимых органических веществ в нефть путем гидрогенизации представлено нашими опытами, описанными выше, а также исследовано экспериментально (Екатеринина и др., 1981). Результаты гидрогенизации исходного иршабородинского бурого угля, продуктов его восстановления $SnCl_2$ и твердого остатка после экстракции диметилформальдегидом представлены в табл. 4.4.

Таким образом, на основании как наших, так и других результатов отчетливо вырисовывается возможность преобразования уголь-

Таблица 4.2

Влияние предварительной активации на коэффициент использования органической массы угля (по Л.В.Гириной и др., 1985)

Измельчающий аппарат	Режим активации	Удельная поверхность, $м^2$	Растворитель	Коэффициент использования, ОМУ, %
Струйная мельница Днепропетровского горного института	10 кг/ч, 2,8 атм, скорость вращения классификатора 500 и 800 об/мин	1,29	КОН	61,6
		2,05	КОН	56,6
		1,29	NaOH	66,8
		2,05	NaOH	57,6
УДА Таллиннского ОКТБ "Дезинтегратор"		0,71	КОН	72,8
		1,37	КОН	75,3
		0,72	КОН	73,4
		1,42	КОН	72,7
		0,85	КОН	72,8
		0,71	NaOH	74,7
		0,99	NaOH	76,7
Шаровая мельница	1 ч	1,00	КОН	74,4
	5 ч	1,36	КОН	77,7
	5 ч	1,36	NaOH	81,1
Экстрактор-измельчитель ЭИ-2х150	1 мин	1,24	КОН	80,9
	3 мин	1,58	КОН	82,7
	5 мин	2,10	КОН	87,6
Дифференциальная мельница Гидроцветмета (аналог ЭИ-2х150)		1,73	КОН	84,7
		1,38	КОН	83,4
		1,86	КОН	85,0

ного вещества в углеводородное топливо путем перевода органического вещества угля в водорастворимое состояние (или элюат органических растворителей) с последующей гидрогенизацией растворенного вещества, причем процесс трансформации дисперсного угольного вещества в углеводороды протекает при невысокой температуре, что согласуется с натурными наблюдениями. В литературе по геохимии органического вещества имеются многочисленные сведения по

Таблица 4.3

Влияние способа обработки углещелочной (с КОН) суспензии на коэффициент использования ОМУ (по Л.В.Гириной и др., 1985)

Тип экстрактора-измельчителя	Условия обработки			Концентрация гуминовых кислот в суспензии, %	Коэффициент использования ОМУ, %
	Т : Ж	t, °С	время		
Мешалка Гершберга	I : 8	100	I ч	6,2I	74,I
Экстратор-измельчитель ЭИ-2хI50	I : I0	30	I мин	3,07	45,I
		40	3 мин	4,I7	6I,2
		50	5 мин	5,65	83,0
		60	9 мин	5,75	84,5
Дифференциальная мельница Гидроцветмета	I : I0	25		3,63	56,4
		40		3,88	62,7
		35		3,85	62,9
		50		3,6I	7I,5

Таблица 4.4

Результаты гидрогенизации (по Л.Н.Екатерининой и др., 1981)

Номер пробы	Степень превращения на ОМУ, %	Расход водорода, % на ОМУ	Выход продуктов гидрогенизации					Состав газа, %				
			Жидкие УВ			Вода	Газ					
			Σ	до 300 °С	>300 °С			CH_4	C_2H_6	C_3H_8	CO	CO_2
I	46,6	0,9	56,6	37,3	I9,3	0,8	I8,I	I2,7	I2,2	6,0	30,0	39,0
2	55,I	I,0	68,9	30,4	38,5	I,I	9,7	I7,2	2I,8	6,9	5,8	48,3
5	40,0	0,7	62,7	33,I	29,6	0,9	7,5	I6,3	6,9	4,7	2,3	69,8

низкотемпературному катализу различных органических веществ, которые убедительно доказывают, что процессы новообразования идут при температурах порядка 90-I00 °С (Вассоевич,I972; Соколов,I972). Следовательно, гипотеза нефтематеринских свит как система представлений о низкотемпературном каталитическом преобразовании дисперсного органического вещества в литогенезе имеет под собой прочное основание.

По материалам наших экспериментов нефтематеринская свита характеризуется рядом признаков: наличием органического вещества

соответствующей степени углефикации (марки); высокой дисперсностью как угольного вещества, так и минеральной массы; присутствием (или поступлением) восстановителей (например, сульфидов или соединений закисного железа); каталитической активностью, а главное - такими физико-химическими условиями, в которых вода метастабильна и проявляет тенденцию к разложению с выделением водорода.

В свете экспериментальных исследований, выполненных под руководством А.А.Трофимука и Н.В.Черского, гипотеза нефтематеринских свит представляется в несколько ином ракурсе. Дисперсно-рассеянное органическое вещество вместе с вмещающей его минеральной массой находится под непрерывным воздействием механической энергии, подводимой при помощи сейсмических волн. Силы трения между частицами рыхлой породы инициируют трибохимические реакции (Трофимук и др., 1981, 1983б).

Эти реакции, детально исследованные немецкими учеными и описанные в книге Г.Хайнике (1987), отличаются рядом особенностей. Для осуществления трибохимических реакций при переменном механическом воздействии с нагрузками, не превышающими предела упругости твердого тела, чрезвычайно важным является процесс релаксации упругой энергии, при котором возникают короткоживущие колебательно-возбужденные состояния, расположенные по уровню энергии гораздо выше состояний равновесного теплового колебательного спектра, характеризующего температурные условия данного процесса. Благодаря флуктуациям создаются условия локального протекания высокотемпературных реакций, теоретически "невозможных" при заданной температуре, причем вероятность трибохимической реакции тем больше, чем больше время, в течение которого химическая связь находится в колебательно-возбужденном состоянии. При разрыве участков цепей, находящихся в указанном состоянии, возникают макрорадикалы, что особенно свойственно трибохимическим процессам в полимерах, к числу которых относят ископаемые угли и фоссилизированные органические остатки. Полученные в трибохимических процессах макрорадикалы характеризуются повышенной внутренней энергией и поэтому могут вступать в химические реакции при низких температурах, когда обычные термические реакции заторможены.

Наиболее вероятной реакцией "трибохимических" возбужденных

радикалов является образование низкомолекулярных соединений. Некомпенсированные химические связи радикалов замыкаются сорбированными на поверхности атомами водорода или кислорода в зависимости от условий процесса, причем развитая свободная поверхность твердых реагентов (угольного и минерального веществ) играет на этом этапе процесса решающую роль.

Межфазовый слой на границе твердое тело – газ по своим свойствам всегда отличается от тех объемных фаз, которые он разделяет. Он может отличаться не только химическими, но и физическими, электрическими, магнитными, термодинамическими и механическими свойствами, но в первую очередь все-таки химическими. Сорбированный на угле кислород при десорбции выделяется в виде оксидов углерода, сорбированная на кварце вода – в виде водорода и т.д. Энергия активации хемосорбции водорода на свежеобразованных поверхностях металлов близка к нулю, а на оксидах металлов, являющихся катализаторами процессов гидрогенизации, составляет всего 5–20 ккал/моль (Межфазовая граница..., 1970). Отсюда вытекает объяснение последнего этапа нефтегазообразования в моделях трибохимического синтеза углеводородов – интенсивное выделение газообразных углеводородов и жидких битумоидов при подогреве реакционной массы (Молчанов, 1990).

В свете кратко изложенных представлений о трибохимических реакциях, обусловленных периодическими упругими колебаниями, рассмотрим гипотезу нефтематеринских свит в связи с тектоносейсмическими процессами в земной коре (Открытие № 326), открытыми акад. А.А.Трофимуком, акад. Н.В.Черским, д.г.-м.н. В.П.Царевым, к.х.н. Т.И.Сороко, которые установили, "... что при упругих и пластических деформациях горных пород в условиях естественного залегания происходит их механическая активация, в результате которой осуществляется широкая гамма физико-химических процессов. К их числу относятся механохимические реакции, термодинамические параметры которых практически не зависят от температуры среды. Поэтому в деформируемых горных породах при низких температурах (менее 100 °С) осуществляются высокотемпературные реакции, в том числе и реакции нефтегазообразования" (Конюшая, 1988, с.121). На основании экспериментально установленных данных и в соответствии с формулой названного открытия гипотеза нефтематеринских свит дополняется и существенно уточняется, приоб-

ретая такие характеристики, которые можно использовать при прогнозе перспектив нефтегазоносности регионов. Возможность синтеза углеводородов при температуре ниже 100 °С, но при механических воздействиях на породу, во-первых, повторно объясняет противоречие между геологическими материалами, указывающими на низкие температуры природного нефтегазообразования, и данными экспериментальных лабораторных исследований, при выполнении которых процессы генерации нефти удавалось реализовать лишь при температурах выше 200-250 °С; во-вторых, доказывает, что в природных условиях тектоносейсмические процессы контролируют нефтегазообразование в земной коре. На этом основании утверждается, что нефтегазообразование возможно на любых глубинах погружения нефтематеринских отложений и что предгорные и межгорные впадины, а также зоны шельфа и другие высокомобильные участки суши и океанических областей являются перспективными регионами вне зависимости от мощности осадочных пород (Геолого-геохимические критерии...,1976).

Второй вариант гипотезы нефтематеринских свит отличается от первого только способом механохимической активации: если в первом варианте механохимическая активация предшествует процессу нефтегазообразования и заключается в предварительном сверхтонком измельчении, то во втором - механохимическая активация действует во время превращения фоссилизированных остатков в углеводороды путем инициирования трибохимических реакций. Если в первом варианте движущей силой эндотермического процесса является механическая энергия, аккумулированная минеральным веществом во время измельчения, то во втором - это механическая энергия сейсмических волн, которая непрерывно питает реакционную систему.

Эти различия в способах питания реакционной системы механической энергией не принципиальны, так как основой процесса превращения угольного вещества в нефть является гидрогенизация свободным водородом, генерируемым при разложении воды в восстановительных условиях.

Третий вариант гипотезы нефтематеринских свит отличается от рассмотренных выше способом питания реакционной системы свободным водородом.

Вблизи нижней границы земной коры предполагается зона дега-

зации мантии, куда поступают мантийные (ювенильные) газы, а также газы, образующиеся на границе "кора-мантия". В геохимическом смысле нижняя граница земной коры совпадает с нижней границей устойчивости воды. Можно полагать, что в зоне дегазации мантии господствующими газами будут водород, CO и, вероятно, метан: первый - как продукт разложения воды и поступления ювенильного водорода за счет окисления гидридов, а второй - как продукт глубокого разложения угольного вещества, карбонатов и углеводородов, а также поступлений вместе с метаном ювенильного CO из мантии.

Выше зоны дегазации мантии располагается зона, в пределах которой протекает синтез углеводородов. Она рассматривается как открытая каталитическая система, проницаемая для газовых струй (Руденко, Кулакова, 1986). Синтезированные углеводороды, растворенные в избытке водорода и (или) метана, эвакуируются из зоны реакции в зону накопления, где формируют залежи нефти и (или) газа. Синтез углеводородов в реакционной зоне может протекать по известным схемам Фишера-Тропша, Кольбеля-Энгельгардта из CO и H_2 или по другим схемам из водно-метанольных смесей, в которых метанол образован из CO и H_2 или CO_2 и H_2 на предыдущей стадии процесса. Эти схемы достаточно детально обоснованы в работах сторонников "неорганического" генезиса нефти. Не отрицая возможности синтеза углеводородов из CO и водорода, отметим не менее вероятный процесс гидрогенизации органических остатков синтез-газом (смесью H_2 и CO). В таком варианте гипотеза нефтематеринских свит сливается с представлениями о неорганическом синтезе углеводородов в недрах в единую "гибридную" гипотезу.

В схему "гибридной" гипотезы укладываются наши представления о нефтеобразовании за счет карбонатного углерода, с той лишь разницей, что нижней зоне придается значение питающей исходными веществами (CO и H_2) не только за счет дегазации мантии, но и за счет глубокого метаморфизма осадочных пород. При высокой степени метаморфизма не только все органические остатки, но и диспергированные карбонаты разлагаются, с выделением CO_2 (Молчанов и др., 1971). В водородгенерирующей системе синтез углеводородов из CO_2 вполне возможен. Энергетической основой разложения карбонатов и генерации водорода может быть механическая энергия, аккумулированная при диспергировании горных пород, механическая энергия сейсмических колебаний и тектонических движений, а также глубинное тепло Земли.

Итак, физическое моделирование природного процесса нефтегазообразования, описанного классической гипотезой нефтематеринских свит, показало следующее:

а) образование углеводородов и битумоидов за счет дисперсно-рассеянного угольного вещества может протекать в тонкодисперсной минеральной среде, если последняя кондуктирует физико-химические условия, в которых вода метастабильна и разлагается с выделением водорода;

б) образование углеводородных газов и жидких битумоидов возможно при невысоких (ниже 100 °С) температурах в результате механохимического преобразования органического вещества осадочных пород под действием аккумулированной энергии в тонкодисперсных минеральных системах или тектоносейсмических процессов в земной коре;

в) в свете излагаемой концепции намечается перспектива конвергенции гипотез "органического" и "неорганического" происхождения нефти;

г) модельные исследования позволили выявить и уточнить некоторые детали процесса нефтегазообразования в дисперсных минеральных системах, оставаясь в рамках гипотезы нефтематеринских свит, которая может быть представлена рядом вариантов;

д) избранный способ моделирования, основанный на применении активации минеральных (в том числе и угольных) веществ посредством приложения механических сил, в достаточной мере адекватно отражает природный процесс и может использоваться в лабораторных исследованиях.

4.2. Гидрогеологическая гипотеза

В основе гидрогеологической гипотезы лежат представления об образовании нефти и газа в процессе миграции водорастворимых органических веществ по водопроницаемым горизонтам в пределах артезианских бассейнов. Подмеченная И.М.Губкиным приуроченность нефтяных месторождений к предгорным прогибам, межгорным впадинам и платформенным погружениям с гидрогеологической точки зрения заключается в прямой связи залежей нефти и газа с артезианскими бассейнами. Понятие о нефтегазоносных бассейнах является обобща-

ющим выражением природной закономерности размещения залежей нефти и газа.

Рассмотрим эту гипотезу с учетом экспериментальных данных. На их основе доказано, что взаимодействие минералов-восстановителей с водой, несущей растворенное органическое вещество, сопровождается восстановлением и гидрогенизацией водорастворимых солей гуминовых, жирных и нафтеновых кислот. В результате этого взаимодействия образуются углеводородные газы и нефтеподобные смеси битумоидов, обособляющиеся в отдельную газообразную или жидкую фазу, которая не смешивается с водой. Иначе говоря, проведенные нами опыты можно рассматривать как экспериментальное подтверждение существующего мнения о том,что водорастворимые органические соединения могут служить исходным веществом в природных процессах нефтеобразования. В артезианских бассейнах при миграции вод от областей питания к областям глубокого погружения могут сложиться физико-химические условия, соответствующие условиям превращения водорастворимых органических соединений в нефть и горючие газы. Породы пласта-коллектора в данном случае играют роль проточного экзоклава или открытой каталитической системы, а тонкодисперсные минеральные массы водоупорных пластов - активную роль реагентов-восстановителей, кондуктирующих pH-Eh-условия процесса. Схематично процесс представлен на рис.4.2, заимствованном из работы Е.М.Альтовского и др. (1962).

Экспериментальные исследования по превращению гуминовых щелочных экстрактов из бурого угля и торфа в нефтеподобные битумоиды при взаимодействии водных растворов с сульфидами следует привлечь при обсуждении известной приуроченности битумов к сульфидным месторождениям гидротермального генезиса. О приуроченности битумоидов к гидротермальным образованиям вообще и сульфидным месторождениям в частности имеется масса сообщений в геологической литературе,что дало основание поставить вопрос о ведущем значении гидротермальных процессов при формировании залежей нефти и газа (Флоровская, Пиковский,1971; Флоровская и др., 1986). Систему таких взглядов на природу нефти и углеводородных газов можно назвать гипотезой гидротермального происхождения нефти. Она достаточно аргументирована геологическими наблюдениями,обоснована физико-химическими расчетами и подтверждена экспериментальными данными. Нефтепроявления в ассоциации с рудами гидро-



Рис. 4.2. Схема нефтеобразования по гидрогеологической модели М.Е.Альтовского. Пласты: 1 - проницаемые, 2 - водоупорные пелитовых пород, взаимодействующих с пластовыми водами

термального генезиса и приуроченные к кальдерным структурам вулканического происхождения известны во многих местах; имеются и достаточно крупные нефтяные месторождения (например Цимрик и Оушеник в Калифорнии). Это дает основание гипотезу гидротермального генезиса нефти рассматривать как геологическую задачу большого практического значения. Но в ней имеется одна деталь, по поводу которой возможна дискуссия, - это вопрос об источнике углерода. Можно предполагать (как это делают некоторые авторы гипотезы), что углерод, как и другие компоненты гидротермальной системы, является эндогенным образованием. Поступление глубинного углерода в виде карбонилов или цианидов отрицать нельзя, однако нами на основании полевых наблюдений и опытов с водными экстрактами гуминовых веществ выдвинуто на обсуждение альтернативное предположение, по которому процесс гидротермального нефтеобразования обусловлен встречей глубинных сульфидоносных гидротерм с экзогенными растворами, несущими растворенное органическое вещество, например, в виде экстракта из торфа. Условия образования нефтеподобных битумоидов складываются, по нашему мнению, там, где встречаются глубинные (восстановительные) сульфидоносные гидротермы с биогенными растительными или животными остатками, представленными водорастворимыми органическими соединениями. Взаимная нейтрализация и окислительно-восстановительное взаимодействие приводят к формированию сульфидных рудных тел, с одной стороны, и нефтеподобных веществ - с другой, причем связь этих образований - парагенетическая. Взаимодействие глубинного восстановителя с экзогенными растворами органических веществ приводит к образованию жидких или твердых битумоидов, приуроченных к сульфидным рудным телам.

Для выяснения этого были проведены полевые исследования в областях современного вулканизма, где процессы формирования сульфидных тел и сопутствующие им нефтепроявления доступны для непосредственного наблюдения. Работы проводились в кальдере Узон (Камчатка), где признаки нефтепроявлений установлены ранее С.И.Набоко, Н.С.Бескровным и другими. По их наблюдениям,"...нефть в виде маслянистых зеленых (без запаха) и бесцветных (с запахом керосина) пятен и капель всплывает на поверхность воды в закопушках вблизи грифонов и грязевых котлов. Эмульсия нефти в ассоциации с реальгаром и другими сульфидами скапливается непосредственно под поверхностной глинистой покрышкой в пористых, гидротермально измененных пемзовых гравелитах. Зеленая нефть концентрируется в области изотерм 60-80 °С, бесцветная - 40-60 °С. В самих грифонах нефть не обнаруживается (подчеркнуто нами - В.М., А.Г.), так же как и в удалении от них, где температура ниже 35 °С. Шурфами до I,5 м вскрыты еще прослои окрашенных гравелитов, экранированных гидротермальными глинами, содержащие нефть и реальгар, причем там, где температура выше 60 °С, присутствует только зеленая нефть"(Бескровный и др.,I970). Авторы связывают нефтепроявления с грифонами, то есть предполагают поступление нефти из глубин и накопление ее в экранированных пористых пропластках гравелитов в непосредственной близости от жерла глубинного источника. Однако в воде грифонов и испарениях на термальных площадках никаких признаков углеводородов не обнаружено. Остается необъяснимой локализация нефтепроявлений в некотором удалении от кипящих котлов в области изотерм 60-80 °С и ниже.

Исходя из описанных представлений нами предприняты попытки обнаружения нефтепроявления вдали от грифонов и бурлящих источников, но в области формирования сульфидной жилки, где соприкасаются глубинные сульфидные струи с поверхностными водами, богатыми органическим веществом. Такую область нам показала Г.Ф.Пилипенко в русле и пойме ручья Мишина, где прослеживается пиритоносная жилка, и при отбивании образцов от нее по воде разбегаются нефтяные радужные пленки. Закопушки на берегу ручья глубиной около 40 см прорезают почвенный слой и подпочвенный торфяник; в них наблюдаются нефтепроявления, значительно более обильные, чем вблизи выходов глубинных источников. Нефть в виде

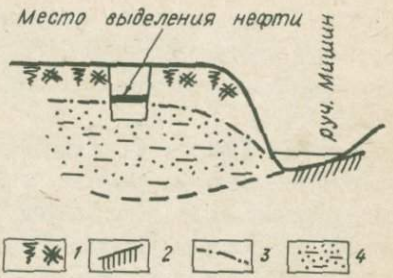


Рис.4.3. Нефтепроявление в пойме руч. Мишина:
1 - почвенно-торфяной покров; 2 - выход сульфидной жилки, пересекаемой ручьем; 3 - зеркало грунтовых вод; 4 - гидротермально-измененные гравелиты

маслянистых бурых пятен непрерывно появляется на поверхности воды, заполняющей закопушку (рис. 4.3). Детальное исследование узонской нефти из этого нефтепроявления выполнено в МГУ, и результаты приведены в работах В.Н.Флоровской и И.И.Пиковского (1971). Отметим только, что узонская нефть характеризуется высокой оптической активностью, и это следует считать признаком, который говорит в пользу предложенной нами модели, но отнюдь не в пользу глубинного неорганического ее происхождения.

В свете изложенной идеи нефтеобразование объясняется взаимодействием глубинных сульфидоносных растворов с водами торфяников. Углубление закопушек не приводит к интенсификации нефтевыделения, которое отчетливо приурочено к зеркалу грунтовых вод. Можно проследить закономерность: в грифонах, где кипит поступающая из глубин вода, но нет органических веществ биоса, нефтепроявлений не обнаруживается; в области изотерм 60-80 ^{o}C наблюдаются биологическая деятельность и зеленая жидкость без запаха нефти; при 40-60 ^{o}C налицо активная жизнедеятельность и появление керосиноподобной фракции; и в областях, удаленных от грифонов, где температура ниже 40 ^{o}C, но в изобилии растительные остатки, можно собирать в отдельных закопушках по 0,5 л в день бурой жидкости со всеми характерными признаками нефти. Эта закономерность позволяет поставить под сомнение теорию "глубинной нефти" Н.С.Бескровного и Б.А.Лебедева (1971) и склониться к гипотезе "гидротермальной нефти" В.Н.Флоровской и И.И.Пиковского (1971), причем считать (в соответствии с предложенной нами моделью), что поверхностные и особенно торфяные воды несут водорастворимые

органические вещества, выступающие в качестве донора углерода в процессе нефтеобразования. За глубинными растворами остается лишь роль восстановителей, создающих условия для нефтеобразования.

Летом 1988 г. нами (Молчанов и др., 1990) детально изучалось нефтепроявление на участке "Тростниковый" в кальдере Узон. Обильное всплывание нефтяных пятен здесь наблюдалось при нарушении карбонатной строматолитовой постройки, перекрывающей слой тонкодисперсного илового осадка с сульфидами железа. Нижняя поверхность карбонатной покрышки, под которой скапливается "нефть", носит все признаки травления, а газовыделения из илового осадка содержат сероводород и углекислый газ. Физическая модель этого процесса была построена следующим образом (рис. 4.4). В прозрачную колонку из оргстекла, имеющую ввод снизу и ловушку для газов сверху, были загружены (снизу вверх): 1) прокаленный крупный песок, служащий фильтром и подушкой; 2) сернистое железо (ХЧ) кусочками для генерации сероводорода; 3) карбонат кальция (мрамор), не содержащий признаков битуминозного вещества. Снизу по трубке из делительной воронки подавалась соляная кислота (pH $\approx$ 4,5). При взаимодействии соляной кислоты с сернистым железом выделялся сероводород, который, поднимаясь вверх по колонке, реагировал с мрамором. Продуктами реакции карбоната кальция с сероводородом являются углеводородные газы и CO_2, которые собираются в ловушку. Проявлений жидких углеводородов в опыте не зарегистрировано, но водный раствор отчетливо люминесцирует в УФ-лучах.

Сопоставим описанную модель с условиями нефтепроявлений на участке "Тростниковый" в кальдере Узон. Строматолитовая постройка из карбоната кальция и кремнезема перекрывает иловатую массу тонкодисперсных сульфидов железа, находящуюся в зоне потока кислых термальных вод (pH $\approx$ 4,5; T = 70 ^{o}C). Нетрудно представить аналогию с описанной лабораторной моделью. В природном процессе, так же как и в лабораторной модели, генерация сероводорода обусловлена взаимодействием сульфидов железа с кислыми водами. Выделяющийся сероводород взаимодействует с карбонатом кальция, образуя углеводороды. В данном случае нефтегазообразования усматривается причинно-следственная связь геологических процессов, имеющих различную природу. Формирование илового осадка сульфидов

железа связано с вулканической (или поствулканической) деятельностью, накопление известняка с вулканической деятельностью не связано; выделение сероводорода при действии на сульфиды кислых растворов связано с гидротермальной деятельностью, однако синтез углеводородов при взаимодействии сероводорода с карбонатами уже не относится к гидротермальному процессу, но причинно с ним связан. Такую последовательность процессов мы (Молчанов и др.,1990) предлагаем именовать сопряженным парагенезисом. Он отличается от обычного тем, что накопление минеральной массы первого типа и формирование минеральных масс второго типа связаны с различными геологическими процессами, но оба геологических процесса протекают последовательно в одном месте, поэтому сонахождение двух (и более) минеральных образований различного типа (генезиса) предопределено не единством условий сообразования, а причинно-следственными связями, определившими их (минеральных образований) сонахождение. Видимо, ассоциацию нефти с сульфидными рудами следует пересмотреть в свете представлений о сопряженном парагенезисе.

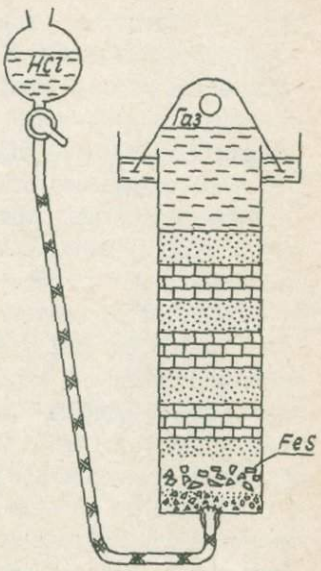


Рис. 4.4. Схема прибора для моделирования процесса взаимодействия сероводородных вод с известняком (пояснения см. в тексте)

Рассмотренные выше процессы ожижения угля и экстракции из него растворимых компонентов позволяют расширить рамки гидрогеологической гипотезы, включив в круг обсуждаемых возможных способов природного нефтегазообразования вариант, связывающий угленакопление и нефтеобразование в сопряженный парагенезис. Формирование угольного пласта сопровождается отжиманием пластовых вод, уносящих с собой всю массу растворимых органических компонентов. При миграции такие пластовые воды могут оказаться в восстанови-

тельной обстановке, войти в соприкосновение с водородгенерирующими породными толщами. Естественно, в соответствующих физико-химических условиях растворенное органическое вещество гидрогенизируется с образованием нефти или газа, которые обособятся и скопятся в ловушке, образуя залежь.

При обсуждении этого варианта сопряженного парагенезиса необходимо коснуться растворимости органического вещества в природных водах, используя материалы экспериментальных исследований и промышленных способов переработки твердого топлива.

В качестве примера приведем результаты исследований по термической деструкции бурого угля в присутствии неорганических соединений различных классов (Саранчук, Тамко, 1986). Природный бурый уголь фракции 0,5 мм обрабатывали 3-процентным водным раствором веществ, указанных в табл. 4.5,и затем подвергали деструкции в автоклаве при T = 350–750 °C.

Как видно из приведенных данных, деструкция органического вещества бурого угля протекает достаточно интенсивно даже в присутствии воды и значительно усиливается при добавлении как кислот, так и щелочей (действие нейтральных солей также усиливает деструкцию органической массы угля, но в меньшей степени, чем кислоты и щелочи, однако выход предельных углеводородов в опыте с Na_2SO_4 почти такой же, как в опыте с 5 % KOH).

Таблица 4.5

Термическая деструкция бурого угля в присутствии минеральных веществ (по В.И.Саранчук, В.А.Тамко, 1986)

Добавляемое химическое вещество	Выход продуктов на ОМУ, %		Степень превращения ОМУ, %	Состав газообразных продуктов, %					
	жидких	газообразных		H_2	O_2	N_2	CO	$CO_2+C_2H_4$	C_nH_{2n+2}
H_2O	13,06	23,96	37,02	7,64	1,94	10,42	0,40	42,92	36,68
NaOH	23,71	34,48	58,19	10,1	0,70	4,12	1,60	47,90	35,58
KOH (5 %)	26,94	44,93	71,87	9,2	0,78	3,85	0,62	45,07	40,51
HCl	22,63	42,03	64,66	9,69	1,90	9,26	0,48	41,47	37,2
H_2SO_4	21,55	40,95	62,50	7,58	2,80	12,81	3,06	38,43	35,32
HNO_3	26,94	33,41	60,35	7,93	1,18	4,91	0,69	48,04	37,25
NaCl	18,32	28,02	46,34	12,12	2,07	10,06	3,33	38,92	33,50
Na_2SO_4:10 H_2O	22,63	33,41	56,04	12,26	1,23	5,79	0,45	40,37	39,10

Из многочисленных опытов известно, что сульфат аммония и сера уменьшают выход продуктов термической деструкции бурых углей, а обработка гидроксидами щелочно-земельных элементов значительно снижает температуру термической деструкции и способствует увеличению выхода низкомолекулярных соединений. Французским патентом № 2643176 (опубл. 27.03.81) защищен способ конверсии твердого топлива в газообразные углеводороды путем нагревании угля (до 50-450 °С) в присутствии воды и гидросульфида или сульфида щелочного металла.

Детальные исследования действия щелочей на органическое вещество углей показали, что имеет место корреляция между образованием парамагнитных центров, которые отождествляются со свободными радикалами, и глубиной превращения органической массы угля в жидкие и газообразные продукты (Бутузова и др., 1985). По их исследованиям, максимум ПМЦ фиксируется в интервале температур 350-650 °С при добавке 5-процентного водного раствора NaOH и в этих же условиях наблюдается максимум превращения угля в жидкие и газообразные продукты.

Таким образом, гипотеза гидротермального генезиса нефти в связи с угленакоплением может рассматриваться в оригинальном варианте, когда щелочные перегретые воды прорабатывают дисперсно-рассеянное угольное вещество и полученные экстракты гидрогенизируются в смежных областях, слагаемых водородгенерирующими горными породами. В этих областях водные экстракты, несущие растворенное органическое вещество, будут питать природный процесс нефтегазообразования, протекающий под влиянием выделяющегося водорода.

Исследование превращений солей жирных кислот под влиянием выделяющегося водорода получило еще одно продолжение, относящееся к миграции и аккумуляции нефти. Известно, что соли жирных кислот могут способствовать миграции нефти, образуя устойчивые коллоиды. Образование нефти путем скопления углеводородов, мобилизуемые из осадочных пород их "вымыванием", рассмотрено, например, в работе Е.Г.Бейкер (1960). Латеральная миграция нефти в растворенном состоянии и концентрация ее в залежи вследствие изменения растворяющей способности агента-носителя рассматривается как один из возможных природных механизмов формирования месторождений.

Было проведено исследование растворимости нефти в воде при различной температуре и показано резкое увеличение несущей способности воды, содержащей вещества, стимулирующие образование стойких коллоидов (Гонцов,1969). В 1970 г. В.С.Вышемирским, А.А.Гонцовым, В.Н.Крымовой смоделирована латеральная миграция рассеянных битумоидов в водном потоке;ранее Г.Л.Поспеловым и др. (1967) рассмотрены возможные механизмы образования залежей из водонефтяных растворов.При рассмотрении возможных механизмов образования залежей среди прочих причин разрушения коллоидного раствора отмечен механизм выделения нефти из водного раствора солей жирных кислот в результате их гидрогенизации. Суть механизма состоит в следующем. Предположим, что нефть мигрирует в водном растворе солей жирных кислот. Для обособления ее в самостоятельную фазу требуется разрушить достаточно стойкий коллоидный раствор. Его разрушение может быть обусловлено изменением солености вод, температуры или другими причинами, но в любом случае такого распада вокруг залежи нефти должны скапливаться соли жирных кислот, причем их количество должно соответствовать размерам залежи, т.е. быть соизмеримо с массой накопившейся нефти. Этого в природе не наблюдается. Следовательно, имеется механизм утилизации агентов-носителей, выполнивших свою миссию в период транспортировки нефти.

Почему не предположить, что соли жирных кислот, игравшие роль агента-носителя, утратили свою способность повышать растворимость нефти в воде в результате собственного превращения в нефть? Возможность такого превращения подтверждена экспериментами, показавшими, что в восстановительных условиях соли жирных кислот переходят в битумоиды в результате термокаталитических реакций, как это показано опытами А.И.Богомолова и нашими, в которых имитировался процесс низкотемпературной гидрогенизации. Обратившись в нефть, соли жирных кислот потеряют свою несущую способность, что повлечет за собой обособление нефти в самостоятельную фазу,а эти соли бесследно исчезнут.Вероятность такого процесса в природе вряд ли можно отрицать,и трудно предположить другой механизм "утилизации" мыльных растворов, способствовавших образованию нефтяных залежей и бесследно исчезнувших после формирования месторождения.

Заканчивая обсуждение гипотезы гидрогеологического или гид-

ротермального нефтеобразования, отметим следующее:

а) образование углеводородов за счет водорастворимых органических веществ получает подтверждение в экспериментах;

б) физико-химические условия трансформации водорастворимых органических соединений в углеводороды описываются теми же значениями параметров Eh-pH, что и рассмотренные выше условия гидрогенизации дисперсного угольного вещества;

в) геологические процессы нефтегазообразования за счет водорастворимых органических соединений могут иметь место в артезианских бассейнах, в гидротермальных системах, а также в литогенезе в связи с угленакоплением.

4.3. Гипотеза нефтеобразования за счет карбонатного углерода

Вопрос об участии карбонатного углерода в природном процессе нефтегазообразования назрел. Запасы нефти, приуроченные к карбонатным коллекторам, составляют значительную часть ее общих запасов в недрах. В них отчетливо выделяются сернистые и бессернистые нефти; первые встречаются в ассоциации с карбонатно-сульфидными отложениями, вторые приурочены к доломитизированным известнякам. Геологические материалы позволяют категорически отрицать проникновение нефти извне после образования каверн и полостей.

Выше приведены описания нефтепроявлений в ассоциации с карбонатами. В них со всей определенностью вырисовывается связь нефтегазообразования с преобразованием известковых толщ в эпигенезе - доломитизацией и сульфатизацией. Метасоматическое замещение карбоната кальция доломитом нередко сопровождается образованием сидеритовых и магнетитовых руд, т.е. протекает с участием (привносом) не только магния, но и двухвалентного железа, а также его частичным окислением. Как показано выше, окисление двухвалентного железа во взаимодействии с водой создает условия генерации водорода и образования углеводородов.

Считается, что метасоматическое развитие гипса по карбонатам (главным образом - известнякам) связано с воздействием сульфатных (кислых) вод. Однако тот же эффект сульфатообразования

имеет место при взаимодействии карбоната кальция с сульфидами, которое сопровождается выделением углеводородных газов. В простейшем случае можно представить образование метана и серы как следствие воздействия раствора сероводорода на карбонат кальция:

$$CaCO_3 + 2H_2S + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + S + CH_4$$

$$\Delta G = -158{,}5 \text{ ккал}$$

Данная реакция хорошо воспроизводится в простейшем опыте, не связанном с активацией измельчением и описанном выше. Колонка из оргстекла (см. рис. 4.4.) заполняется (снизу вверх) чистым прокаленным песком, затем дробленным сернистым железом, снова песком и перемежающимися слоями известняка и песка. Снизу к колонке подводится слабый раствор соляной кислоты (pH = 4,5). Сероводород, выделяющийся при взаимодействии сернистого железа с соляной кислотой, поднимается в растворе вверх по колонке и воздействует на известняк. Образующиеся газы скапливаются под колпаком, откуда их извлекают шприцем для хроматографического анализа. В составе газов полностью отсутствует сероводород и фиксируется ряд пиков углеводородных газов. Жидкость отчетливо люминесцирует в УФ-лучах. В более сложных вариантах окисления сульфидов во взаимодействии с карбонатами образуются различные углеводородные газы. Изменения карбонатов кальция (доломитизация и сульфатизация) сопровождаются увеличением плотности и, соответственно, образованием пустот, каверн и трещин, что благоприятствует скоплению залежей углеводородов.

Второй важный момент синтеза углеводородов из оксидов углерода и водорода заключается в восстановителях (донорах электронов), необходимых для процесса. Мы используем реагенты-восстановители из числа природных соединений: сульфиды, соединения Fe^{2+} и тому подобные; Н.В.Черский и В.П.Царев (1984) делают ставку на трибохимические реакции: "Высокоэффективным процессом генерации ион-радикалов и свободных электронов является трение при смещении и взаимодействии твердых поверхностей" (с. 731).

Наконец, третий важный вопрос, который неизбежно должен возникнуть при обсуждении гипотезы нефтегазообразования с участием карбонатного углерода, связан с формированием коллектора в карбонатной толще в постседиментационный период. В моделях Черского-Царева решение этого вопроса не предусмотрено. Мы в

своих рассуждениях и при устройстве моделей исходим из предположения, что постседиментационные преобразования карбонатов кальция в сульфат кальция под действием сульфидов (например сероводорода) являются тем единым процессом, который одновременно обеспечивает синтез углеводородов и формирование коллектора. Образование доломитов и ангидритов по кальциту сопровождается увеличением плотности горных пород и, соответственно, появлением свободного пространства.

Проведенные исследования убеждают нас в справедливости утверждений В.Б.Татарского (1939), что устойчивая ассоциация нефти с доломитами и сульфатами обусловлена единым процессом постседиментационных преобразований известняков, связанных с гидротермальной деятельностью. Экспериментальное подтверждение наблюдений Э.В.Чайковской (1960б) и других упомянутых выше исследований позволяет определить два главных положения: а) карбонатный углерод может участвовать в природном процессе синтеза углеводородов в недрах; б) синтез углеводородов и формирование коллектора обусловлены единым процессом постседиментационного преобразования известняков. В справедливости этих положений не может нас поколебать обзорная работа Дж.Ханта (1971). Разделяя господствующее мнение о том, что исходным веществом для нефтеобразования в карбонатных породах послужили остатки биогенных органических веществ, он обращает внимание на следующие обстоятельства:

1. Парафины, нафтены и ароматические углеводороды, содержащие не более 9 атомов углерода (за исключением метана), живыми организмами не синтезируются и в современных осадках отсутствуют, следовательно, они должны генерироваться в литогенезе.

2. Понижение содержания тяжелых углеводородов в современных осадках по сравнению с древними (миоцен и ниже) наталкивает на ту же мысль: часть углеводородов, обнаруженных в древних породах, синтезирована в литогенезе.

3. Низкая каталитическая активность карбонатов по сравнению с глинистыми породами позволяет предполагать, что генерация нефти в карбонатах происходила на больших глубинах в течение более длительного времени, то есть на поздних стадиях литогенеза после консолидации карбонатного ила.

4. Битумы не могут выделяться в окружающие породы в результате ранней литификации карбонатных илов, а в молекулярной форме передвигаются в пределах карбонатного нефтематеринского пла-

ста по трещинам и кавернам, образованным в результате циркуляции подземных вод. Во многих случаях можно уверенно говорить о нахождении нефти на месте ее образования (подчеркнуто нами – В.М., А.Г.).

5. Имеется огромное количество глинистых известняков и известково-глинистых сланцев. Некоторые из них как по химическому составу, так и по условиям залегания приходится рассматривать как нефтепроизводящие породы.

6. Известняки в ассоциации с эвапоритами образуются в условиях, благоприятных для генерации и аккумуляции нефти.

Эти выводы Дж.Ланта никак не противоречат представлениям о возможном (и вероятном) участии карбонатного углерода в природном процессе нефтегазообразования.

Заканчивая обсуждение гипотезы, следует сделать ряд выводов:

а) образование углеводородов с участием карбонатного углерода (или CO_2), выявленное на основе экспериментов, не противоречит геологическим фактам и законам термодинамики;

б) физико-химические условия нефтегазообразования с участием карбонатного углерода определяются двумя факторами: окислительно-восстановительной реакцией воды, обеспечивающей выделение водорода, и взаимодействием карбоната с реагентом, разлагающим карбонат с выделением CO_2;

в) геологические условия нефтегазообразования в карбонатной толще определяются как постседиментационные превращения известняка в доломит или гипс под воздействием гидротермальных растворов;

г) доломитизация (или гипсообразование по известняку) сопровождается, во-первых, изменением плотности породы, что влечет за собой развитие порового пространства, и, во-вторых, выделением CO_2, необходимого для нефтегазообразования;

д) формирование коллектора и заполнение его нефтью протекает синхронно;

е) образование углеводородов с участием карбонатного углерода и ассоциация нефти с карбонатными коллекторами требует специального исследования.

ПРИВЛЕЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПРИ ОБСУЖДЕНИИ ПРИРОДНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

5.I. Региональность размещения залежей нефти и газа в свете экспериментальных данных

Образование жидкого и газообразного топлива - проблема химии и физической химии. Нефть и газ могут быть получены из различных исходных веществ методами органического синтеза (например, из CO и H_2) либо за счет крекинг-процесса из сложных органических соединений (например из угля). Привлечение экспериментальных данных для обсуждения генезиса нефти и газа усложнено рядом принципиальных положений, изложенных А.А.Трофимуком и др. (I983а). Главными среди принципов обоснования теорий нефтегазообразований названы, во-первых, соблюдение законов термодинамики, во-вторых, объяснение природных закономерностей и,в частности, региональности размещения месторождений нефти и газа.

Энергетика образования углеводородов в проведенным нами исследованиях обоснована выше, и их синтез согласуется с законами термодинамики. Обсудим соответствие развиваемой концепции выявленным природным закономерностям.

Региональность размещения нефтяных и газовых месторождений в пределах одного нефтегазоносного бассейна рассмотрим на примере Западной Сибири. Районирование залежей нефти и газа одноименного нефтегазоносного бассейна, насколько нам известно, впервые было проведено сотрудниками СНИИГГиМСа (Гурари и др., I963). К периферийным областям бассейна приурочены месторождения газа; нефтяные же тяготеют к более прогнутым его частям, а в центральных частях, где осадочные толщи претерпели изменения, связанные с глубоким погружением, вновь локализуются газовые и газоконденсатные месторождения. Дифференциация размещения нефтяных и газовых залежей Западной Сибири позже рассмотрена Ф.Г.Гурари и др. (I967, I968). Показано, что газовые залежи группируются в области температур I3-70 °С и давлений 65-I90 атм, нефтяные - отдель-

но в области 50-130 °С и давлений 150-290 атм, причем довольно отчетливо выделяется еще верхняя часть в области 80-130 °С и давлений 220-290 атм, характеризующая условия локализации легких нефтей и газоконденсатных месторождений.

Закономерность локализации нефтяных и газовых месторождений теснейшим образом сплетается с другой хорошо известной закономерностью. И.И.Аммосов (1961, 1967), применив методы углепетрографии к рассеянному веществу нефтематеринских пород, сделал вывод о корреляционной связи между нефтегазоносностью и степенью углефикации угольного вещества пород. Согласно выявленной им закономерности, месторождения природного газа ассоциируют с породами, рассеянное органическое вещество которых находится на низких степенях углефикации или, наоборот, достигло высоких степеней, в то время как нефтеносность свойственна отложениям, угольное вещество которых не перешло стадии жирных углей; но ни нефть, ни газ не ассоциируют с породами, органическое вещество которых метаморфизовано до антрацитов (Аммосов, Горшков, 1966, 1968; Аммосов, Еремин, 1971).

Эти положения в известной мере соответствуют высказываниям Д.Уайта относительно carbon ratio - углеродного коэффициента. Нефти редко образуют или совсем не образуют скоплений на площадях, где углеродный коэффициент более 70, что соответствует переходу угольного вещества к стадии жирных углей. Газовые залежи, как правило, приурочены к площадям с более высоким углеродным коэффициентом (Аммосов, Горшков, 1968).

Связь скоплений нефти с породами определенных зон катагенеза, выделяемых по степени углефикации рассеянного органического вещества, подтверждается примерами по многим крупным нефтегазоносным областям. Н.Б.Вассоевич и Г.А.Амосов (1967) отмечали, что правило углеродного коэффициента Д.Уайта - веская "улика" биогенно-осадочного (по определению Вассоевича) или осадочно-миграционного происхождения нефти. Различия в составе исходного органического вещества (сапропелевый или гумусовый ряд) и геологические условия также сказываются на проявлении указанной закономерности. Так, на молодых платформах минимум нефтеобразования в сапропелевом органическом веществе приходится на переходную стадию Б-Д, а в гумусовом - на более поздние Г или Ж (Наливкин и др., 1969). Состав газовой фазы рассеянного органического вещества на

разных стадиях катагенеза на примере аргиллитов тутлеймской пачки Западно-Сибирской низменности рассмотрен Е.А.Рогозиной (1967). Ею установлено, что максимальная газоотдача аргиллитов, содержащих более 5 % органического вещества сапропелевого типа, наблюдается при мезокатагенезе, где органическое вещество отвечает маркам Д-Г.

В.Д.Наливкиным и др. (1969) показано, что генерация газообразных углеводородов в зависимости от степени изменения органического вещества гуминового типа имеет два максимума: один приходится на отложения, где органическое вещество достигло стадии $Д_2$, а второй - на $Ж_2$. Нейтральный (хлороформенный) битумоид образуется чаще всего в отложениях, где органическое вещество достигло степени $Г_2$.

Итак, по наблюдениям многих исследователей установлено, что генерация газообразных углеводородов имеет два максимума: один приходится на стадию Д, а второй - на Ж; генерация хлороформенного битумоида имеет один максимум, приходящийся на стадию Г.

Графическое сопоставление результатов наших опытов с данными В.Д.Наливкина и др. (1969) приведено на рис. 4.1. Конечно, наивно было бы ожидать хорошей корреляции между экспериментом и природой, но нельзя не видеть элементов сходства, особенно в кривых, отражающих выход углеводородных газов. Действительно, в наших экспериментах отчетливо выявилось два максимума генерации углеводородных газов: на стадии Д и К. Точно также два максимума генерации углеводородных газов приведены в вышеназванной работе для сапропелитового вещества, только второй максимум приходится на стадию Ж, а первый имеет тенденцию сместиться на стадию $Д_1$. Для смешанного типа органического вещества отчетливо виден только нижний максимум, приходящийся, на стадию $Д_2$, а второй максимум, как отмечают сами исследователи, только наметился опять-таки, как и в наших опытах, вблизи стадии К.

Как наши опыты, так и наблюдения В.Д.Наливкина и его коллег позволяют четко выделить резкое возрастание выхода нейтрального битума на стадиях Д-Г и Г.

5.2. Главная фаза нефтеобразования

Рассматриваемая зональность размещения нефтяных и газовых месторождений в зависимости от степени изменения рассеянного органического вещества тесно сплетается с закономерностью, известной как главная фаза нефтеобразования в катагенезе осадочной толщи. И.И.Аммосов и В.И.Горшков (1966) предприняли попытку сопоставления изменения рассеянного органического вещества с нефтеносностью осадочных пород. Главная фаза предполагаемого нефтеобразования, по их мнению, связана с низкой степенью метаморфизма органического вещества, охватывающего стадии от Б до Г включительно. Со стадиями газовых и жирных углей связывается второстепенная фаза, а с осадочными породами, где органическое вещество перешло стадию коксовых углей, нефтяные месторождения обычно не ассоциируют.

Годом позднее А.Э.Конторович, Г.М.Парпарова и П.А.Трушков (1967) на примере мезозойских отложений Западной Сибири выделили главную зону процессов нефтегазообразования, имея в виду зону катагенеза пород, рассеянное органическое вещество которых достигло степени углефикации, соответствующей маркам Д-Г. Рассматривая параллельно степень изменения органического вещества в катагенезе и интенсивность нефтеобразования, авторы отмечают, что нефтеобразование начинается, когда органическое вещество достигает стадии $Б_З$-Д, а главная зона соответствует стадиям Д-Г. Далее, по мере роста углефикации органического вещества, процесс нефтеобразования затухает, но генерация метана продолжается. Осадочные породы, где органическое вещество перешло стадию К, нефти не продуцируют; с ними генетически связан только метан.

В 1969 г. вышла работа, в которой на основании обобщения обширного материала показано, что газообразование предшествует, сопутствует и завершает нефтеобразование (Вассоевич и др.,1969).

Как следует из изложенного, все рассмотренные материалы, касающиеся зональности размещения нефтяных и газовых месторождений в пределах одного бассейна или относящиеся к вопросу о главной фазе нефтеобразования, позволяют отметить общую закономерность: газовые месторождения ассоциируют с отложениями, в которых органическое вещество достигло степеней, соответствующих маркам угля $Б_З$ и Д, или перешло стадию Г. Одновременно эти отложе-

ния отличаются способностью к интенсивной генерации углеводородных газов. И именно опыты с угольными веществами соответствующих стадий показали максимальные выходы углеводородных газов.

Ассоциация нефтяных месторождений с породами, где органическое вещество перешло стадии $Б_3$-Д, но не перешло стадии К, определяется как главная фаза нефтеобразования в катагенезе осадочных пород, что совпадает с экспериментальными данными, которые показали возрастание выхода хлороформенного экстракта при переходе от опытов с углями марки Д к опытам с углями Г, Ж и К и резкое падение при переходе к опытам с углями марок Т, А и графитом. Это совпадение экспериментальных данных с природной закономерностью также нельзя считать случайностью.

5.3. Приуроченность нефтяных и газовых месторождений к прибрежным отложениям, шельфу, дельтам и палеодельтам рек

Следующая закономерность, которую можно объяснить, оставаясь с рамках развиваемой концепции, касается приуроченности нефтяных и газовых месторождений к шельфу современных и палеоморей, к современным дельтам и палеодельтам. Промышленные скопления углеводородов определенно тяготеют к побережью морских бассейнов, к шельфам и широким отмелям. Приуроченность нефтяных месторождений к береговой линии во многих местах земного шара отмечалась У.Л.Расселом (1958). Современный выход нефтепоисковых скважин на шельф и развитие морских промыслов - яркое проявление отмеченной закономерности, на фоне которой Н.И.Марковский (1965,1970,1973) отмечает частную, но очень важную особенность: крупные и крупнейшие месторождения нефти приурочены к дельтам (или палеодельтам) рек или к аллювиально-русловым осадкам прибрежных зон.

В свете развиваемой концепции данная закономерность находит простое и естественное объяснение. Седиментационные бассейны питаются терригенным материалом, причем реки являются главными транспортными артериями. Пресные воды - значительно лучшие растворители органических веществ, нежели морская вода. В составе

речных вод растворенного органического вещества в 5 раз больше, чем минерального, и ежегодный сток составляет 720 млн т (Алекин, Бражникова, 1963). Геохимический барьер, представленный переходом пресных вод к соленым, предопределяет выпадение сносимых с континента водорастворимых органических соединений, которые обогащают дельтовые отложения.

В прибрежных отмелях и шельфах накапливаются фоссилизированные остатки, так как в этих областях моря очень интенсивно развивается жизнь, что и создает условия для обогащения углеродом формирующихся отложений.

В другой формулировке та же закономерность выражена как характеристика нефтепроизводящих отложений. По профилю окислительно-восстановительного потенциала выделяется ряд фаций потенциально нефтепроизводящих пород, а именно: сульфидная, сидеритосульфидная, сульфидно-сидеритовая, лептохлорито-сидеритовая и сидеритолептохлоритовая. Все они относятся к группе прибрежных отложений, и все их породы характеризуются отрицательными значениями Eh, что обусловлено окислением двухвалентного железа и (или) сульфидной серы.

Сносимые с континента горные породы либо не успевают окислиться, либо переработка терригенного материала в субаквальных условиях исключает воздействие атмосферного кислорода, но прибрежные отложения являются относительно восстановленными, о чем свидетельствует профиль, представленный на рис. 5.I.

Вновь образующиеся железистые минералы концентрируются в глинистых породах. "Подавляющее большинство морских глин - сидеритовые, и только сравнительно редкие черные илы, углистые сланцы и горючие сланцы образуют типичную пиритную фацию" (Страхов, 1959, с. 96). Концентрация двухвалентного железа в определенных фациях осадочных пород повышена настолько, что это находит свое отражение в названии фаций - сидеритовая, сидерит-шамозитовая, шамозитовая и пиритная. При проведении вышеописанных экспериментов сульфиды и минералы, содержащие Fe (II) (в том числе сидерит), использовались в качестве потенциалопределяющих минеральных веществ, с окислением которых мы связываем восстановительные условия среды. Окисление сульфидной серы и закисного железа кондуктирует восстановительные условия, в которых вода разлагается с выделением водорода, а выделяющийся водород реагирует с органичес-

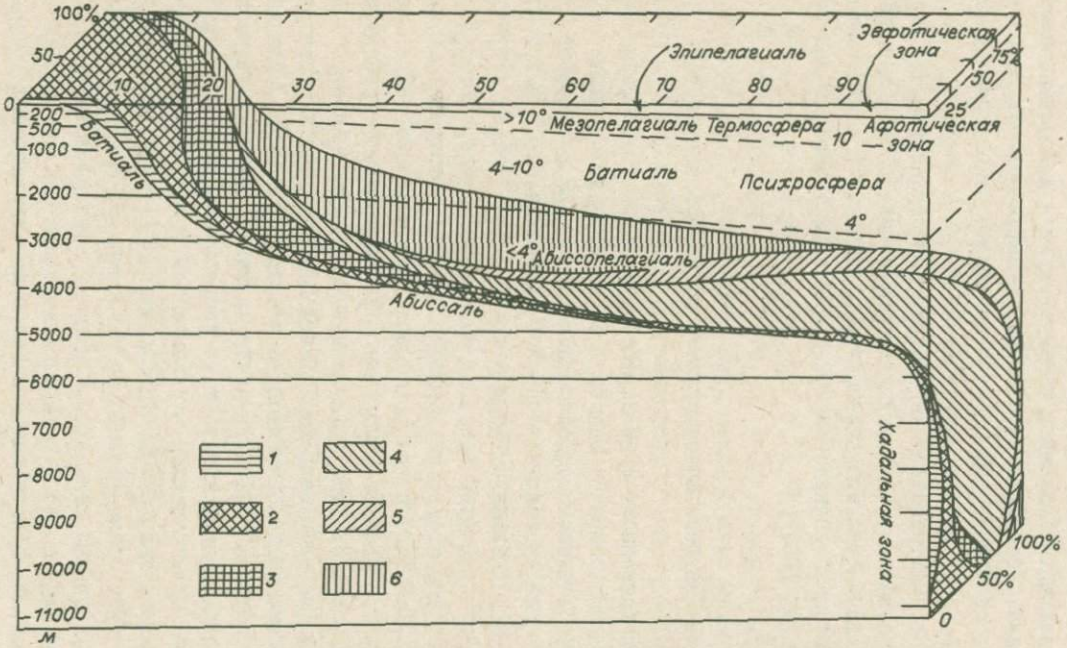


Рис. 5.I. Распределение осадков в бассейне седиментации:
I – гравий; 2 – детритовый песок и алевролиты; 3 – восстановленная глина; 4 – окисленная глина; 5 – кремнистый ил (диатомовые водоросли и радиолярии); 6 – известковый ил (по Океанографической энциклопедии, Л., I974)

ким веществом, превращая его в битуминозное или в смесь углеводородов. Прибрежные морские осадки, обогащенные фоссилизированными органическими остатками и характеризующиеся восстановительными свойствами, естественно, становятся нефтепроизводящими отложениями в глобальных масштабах, а дельтовые отложения выделяются на их фоне как особо продуктивные.

В связи с этим необходимо отметить, что трансгрессии моря с развитием шельфовых отложений являются периодом, благоприятным для нефтенакопления, а трансгрессивное залегание морских отложений используется как поисковый признак при нефтеразведочных работах (Трофимук, 1963).

5.4. Две генетические линии нефтеобразования

В непосредственной связи с рассматриваемой закономерностью лежит следующая, которая в свете экспериментальных данных находит логическое объяснение. Давно известно, что среди нефтей мира существует два класса: сернистые (содержание серы $> 1{,}5$ %) и бессернистые (с содержанием серы $< 0{,}5$ %). Частота встречаемости тех и других нефтей примерно одинакова, но поразительно практически полное отсутствие нефтей со средним содержанием серы $0{,}5\ \% < s < 1{,}5\ \%$. Обычное объяснение - обогащение нефти растворенной серой в процессе миграции - не выдерживает критики, так как при этом не может быть четкого деления на два класса. Это давно признано многими исследователями и определено как две генетические линии нефтеобразования в природе (Успенский, Радченко, 1947; Радченко, 1965, 1967). Представления о двух генетических линиях нефтеобразования вытекают из экспериментальных данных. Действительно, если считать, что генерация водорода связана с окислением оксида железа (II), то образующаяся при этом нефть, естественно, будет бедна серой, но относительно богата такими элементами-спутниками железа, как никель, ванадий и др.

В другом случае, если генерация водорода связана с окислением сульфидов, то образующаяся нефть будет обогащаться серой, так как окисление сульфида до сульфата происходит через стадию элементарной серы, которая достаточно хорошо растворяется в нефти или реагирует с органическими веществами.

Если предложенное объяснение отвечает действительности, то следует ожидать закономерной приуроченности высокосернистых нефтей к гипсоносным толщам. Имеется ли такая закономерность в природе? В поисках ответа на этот вопрос следует обратиться опять-таки к работе О.А.Радченко (1965, с.265): "Распространенность сернистых нефтей в платформенных нефтеносных областях наблюдается в условиях сочетания карбонатных и сульфатных пород. При наличии мощных гидрохимических осадков содержание серы в нефтях, как правило, превышает 1,5 %". Далее в ней отмечается гармоническая согласованность между обогащением нефти серой и развитием гипсов в соответствующие геологические эпохи и обращается внимание на тот факт, что при залегании нефти в карбонатных коллекторах аналогичный параллелизм имеет место только в случае сочетания карбонатов с сульфатами. Видимо, ассоциация высокосернистых нефтей с сульфатами является закономерной. Мы далеки от мысли, что предложенное объяснение указанной зависимости является единственно правильным. Известно еще, по крайней мере, два объяснения причин образования высокосернистых нефтей в природе, и не считаться с ними нет никаких оснований. Так, В.А.Успенский и О.А. Радченко (1947), рассматривая вопросы генезиса типов нефтей, считают, что повышение содержания серы - процесс вторичный, связанный с миграцией нефти. Во время прохождения нефти по породам, богатым серой, нефть экстрагировала последнюю. Имеется и второе объяснение образования высокосернистых нефтей. Как известно, органические вещества по отношению к сульфатам являются восстановителями, и их взаимодействие может в определенных термодинамических условиях привести к образованию элементарной серы. В.А.Успенский (1962) писал, что захороненное органическое вещество в целом подвергается окислению и в окислительных, и в восстановительных фациях, и чем больше окислено органическое вещество, тем больше восстановлен минеральный комплекс пород. Жизнедеятельность сульфат-восстанавливающих бактерий, в частности, основана на реакциях окисления органических веществ.

Нет нужды полемизировать по вопросу, какое из предложенных объяснений является правильным; для ответа требуется тонкий анализ конкретных условий и, в силу конвергенции, господствующей в природе, может оказаться, что в одном случае справедливо одно объяснение, в другом - другое. Однако, анализируя конкретную об-

становку, следует иметь в виду все возможные пути образования, чтобы выбрать из них наиболее вероятный.

5.5. Потенциальная нефтеносность артезианских бассейнов

Следующая закономерность, которую следует обсудить с привлечением экспериментальных данных, изложенных выше, относится к вопросу о потенциальной нефтеносности артезианских бассейнов. Подмеченная И.М.Губкиным (1932) общая закономерность распространения нефтяных месторождений, выраженная в том, что они приурочены к межгорным, предгорным или платформенным впадинам первого порядка, с гидрогеологической точки зрения позволяет рассматривать их как залежи, сформировавшиеся в условиях развития артезианских бассейнов. Изложенная точка зрения сформулирована М.Е.Альтовским (1958), который считал, что понятие о нефтегазоносных бассейнах является выражением мысли о приуроченности месторождений нефти и газа к артезианским бассейнам. Развитие представлений о гидрогеологической гипотезе происхождения нефти основано на капитальных исследованиях трансформации органического вещества подземных вод артезианских бассейнов. М.Е.Альтовский и др. (1962) проследили изменение органических веществ, мигрирующих по пластам артезианских бассейнов от областей питания до областей разгрузки, и установили ряд закономерностей, говорящих о возможности образования углеводородов из органических веществ, растворимых в воде.

В дополнение к ранее изложенным результатам исследования изменения состава органических веществ, растворенных в водах Якутского бассейна, описаны в работе А.И.Косолапова и др.(1966). Следует сказать, что органические кислоты и их соли, растворимые в воде, как возможные источники углерода в природном нефтеобразовании издавна привлекали внимание исследователей, и процессы превращения таких веществ в нефть неоднократно служили объектами исследования. В СССР начало этим исследованиям еще в 1936 г. положил академик Н.В.Зелинский,который изложил представления об олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислотах как материнских веществах нефти. Вопроса о роли водорастворимых органических ве-

ществ в нефтеобразовании касались также В.М.Сенюков и П.Н.Талдыкина (1964, 1967). Обстоятельно процессы низкотемпературного каталитического превращения органических кислот и их солей рассмотрены А.И.Богомоловым, и значение этих процессов в природном нефтеобразовании освещено им достаточно полно. Роль гуминовых кислот в земной коре подчеркнута А.Салаи (1964), который, в частности, оценивает содержание в земной коре углерода с органической связью С-С и отмечает, что только в виде гуминовых кислот его количество составляет около $60 \cdot 10^{10}$ т, то есть примерно в 10 раз больше, чем в живых организмах.

На основании экспериментов по генерации водорода в тонкодисперсных минеральных системах и по гидрированию из водорастворимых солей органических кислот вопрос об их роли в природном нефтеобразовании нами ставился несколько иначе (Молчанов, Гонцов, 1970). Если пелитовые породы, являющиеся водоупором, рассматривать как химический генератор водорода, то естественно предполагать, что выделяющийся водород будет непрерывно поступать в пласт-коллектор, по которому движется вода, несущая растворенное органическое вещество, и реагировать с последним. Таким образом, вопрос о роли природных органических веществ, мигрирующих с пластовыми водами, в процессах нефтеобразования сводится к их трансформации под влиянием выделяющегося водорода. Проведенные опыты по превращению водорастворимых органических веществ в восстановительных условиях, отвечающих условиям генерации водорода, подтвердили существующее мнение о том, что соли жирных, нафтеновых, гуминовых и, надо полагать, других органических кислот могут служить исходным веществом в природных процессах нефтеобразования.

Результаты исследования взаимодействия водорода с указанными веществами показывают возможность превращения их в битумоиды, близкие к природной нефти. Геологические условия, в которых возможна такая трансформация, рассмотрены, в частности, в работах М.Е.Альтовского. Действительно, если область питания артезианского бассейна расположена в поясе степей или саванн*, то

---

* Степи и саванны отличаются исключительно высокой продуктивностью гуминовых и других органических веществ, выносимых метеорными водами.

пластовые воды будут обогащаться растворимыми органическими соединениями. Мигрируя вместе с водой по пласту из областей питания в область глубокого погружения артезианского бассейна, органические вещества должны претерпевать изменения в соответствии с изменениями температуры и давления. Одновременно пластовые воды, реагируя с минеральным веществом пласта-коллектора или водоупорных пластов (в соответствии с рассмотренными ранее представлениями об окислительной роли воды) могут генерировать свободный водород. Иначе говоря, пластовые воды, обогащенные органическим веществом, в процессе миграции могут оказаться в таких физико-химических условиях, в которых вода метастабильна и имеет тенденцию разлагаться с выделением водорода. В этих условиях, как показывают расчетные данные, устойчивыми формами органических соединений являются углеводороды. То есть физико-химические условия, в которых вода разлагается с выделением свободного водорода, отвечают условиям образования углеводородов, в том числе более тяжелых, чем метан, поля устойчивости которого, как показано на ранее рассмотренных диаграммах, частично перекрывают поле устойчивости воды и, следовательно, метан может образоваться за счет разложения сложных органических соединений. Соответственно, на определенном этапе миграции подземных вод, несущих растворенные органические вещества, будет образовываться преимущественно метан, затем в областях более глубокого погружения артезианского бассейна могут сложиться условия для генерации других углеводородов, образование которых протекает с мобилизацией водорода из воды.

Именно такой процесс образования углеводородов за счет взаимодействия с водородом, вытесняемым из воды при ее реакциях с окисляющимся минеральным веществом, воспроизводился нами в экспериментах. В качестве минеральных веществ, вытесняющих водород, использовался базальт, сульфиды железа или металлическое железо, натирающееся вследствие износа мелющих тел или стенок барабанов. Для интенсификации процессов минеральные вещества подвергались тонкому измельчению в водной среде, содержащей растворенное органическое вещество. Тем самым создавались идеальные условия и для каталитических процессов на свежеобразованных (активных!) поверхностях минеральных зерен, и для реакций атомарного (весьма активного!) водорода с органическим веществом, подлежащим гидрированию.

Ранее нами показано, что активизация измельченных веществ в планетарной мельнице стимулирует такие реакции, которые подобны реакциям, называемым в геологической литературе "термокаталитическими". И результаты опытов по окислению минеральных веществ в водной среде, содержащей растворенные органические вещества, тождественны результатам опытов по термокаталитическому превращению тех же органических веществ при нагревании их в автоклавах.

Рассматривая геологические данные, например по Западно-Сибирской равнине, можно видеть стадийность изменения органических веществ пластовых вод, которая прослеживается в направлении превращения органического вещества в нефть и горючий газ. Нефти и газы накапливаются (а с учетом проведенных исследований, можно сказать образуются) в зонах распространения отложений с повышенным содержанием оксида железа (II), то есть в областях высокого восстановительного потенциала, значение которого определяется взаимодействием воды с окисляющимся минеральным веществом. Из изложенного выше следует, что природная закономерность трансформации органического вещества пластовых вод находит удовлетворительное объяснение на основе экспериментальных данных.

5.6. О связи угленосных и нефтеносных бассейнов

Результаты экспериментов по превращению водорастворимых органических соединений в среде тонкодисперсного минерального вещества могут быть использованы также при обсуждении вопросов генетической связи нефтяных месторождений с угленосными бассейнами.

Если принять, что формирование угленосных пластов происходит путем уплотнения исходной массы и выжимания воды, то уходящие воды, естественно, будут насыщены растворимыми органическими веществами. В процессе миграции по пласту обогащенные органическим веществом воды могут попасть в область интенсивной генерации водорода. Гидрогенизация органических веществ приведет к образованию нефти, ее обособлению в самостоятельную фазу и накоплению в сводовых поднятиях. Примером геологической ситуации, в рамках которой, возможно, осуществлялся рассмотренный механизм нефтеобразования, может служить нефтеносная провинция Цинциннатского свода. Нефтяные и газовые месторождения Огайо, Индианы, Кентукки,

Теннеси, Алабамы и Миссисипи приурочены к обширной геоантиклинали, известной под названием свода Цинциннати, ось которого проходит через центр штатов Кентукки, Теннеси, по северо-западной окраине штата Алабама к северо-восточной части штата Миссисипи. Свод Цинциннати отделяет Аппалачскую геосинклиналь от Восточного внутреннего каменноугольного бассейна. Месторождения нефти располагаются в зоне, где пологопадающие пласты на своде принимают крутое падение на северной и северо-западной сторонах, опускающихся в Миссисипский бассейн (Апресов, Якубов, 1948). Угленосность Миссисипского бассейна связана с отложениями систем от ордовикской до пенсильванской, и с этими же отложениями связана нефтегазоносность, которая контролируется пористостью пород-коллекторов. То есть предположение о параллелизме процессов угленакопления и нефтеобразования, неоднократно отмечавшееся в трудах ведущих нефтяников и литологов, подтверждается приведенным примером, а объяснение механизма синхронности этих процессов вытекает из геологической интерпретации экспериментов по гидрогенизации водорастворимых органических веществ.

5.7. Ассоциация "карбонаты и нефть"

Устойчивая ассоциация карбонатов с нефтью издавна привлекает внимание геологов-нефтяников. Вышеприведенный краткий обзор литературы по данному вопросу выявил две точки зрения на ассоциацию "карбонаты - нефть". Одни полагают, что трещиноватые и кавернозные известняки - только лишь коллекторы нефти и газа; по нашему мнению, карбонатный углерод - участник природного процесса нефтегазообразования. Следует заметить, что нечто подобное усматривается и при обсуждении роли глинистых пород в природном нефтегазообразовании: по мнению одних, глина - пассивный участник процесса и в лучшем случае катализатор, по мнению других, процессы "созревания" глин и нефтегазообразования протекают параллельно и синхронно. Поэтому существование двух точек зрения на роль карбонатов в природном нефтегазообразовании не может вызывать удивления. В то же время сложившаяся ситуация такова, что более половины мировой добычи нефти связано с эксплуатацией месторождений, приуроченных к карбонатным толщам, и потребности

развития нефтепоисковых работ диктуют необходимость решения задач генезиса нефти, ассоциирующей с карбонатами.

Вероятность природного синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода неоднократно обсуждалась в геологической литературе, но, как правило, в связи с гипотезами глубинного происхождения нефти (Дубровин, I960; Петерсилье и др.,1965; Пиковский и др.,1965; Рудаков, Никонов,1966; Бойко, Чекалюк,1966; Осадчий, Чекалюк, 1966; Чекалюк, I97I,1978; Краюшкин, 1986). Вместе с тем, фактический материал говорит отнюдь не в пользу глубинного генезиса углеводородов. Это особенно ярко демонстрируется на примере взаимодействия водорода с CO и CO_2, которое приводит к образованию метана (и только метана) при температуре свыше 500 °С, а при с н и ж е н и и температуры в составе продуктов реакции появляются тяжелые углеводороды (Рудаков, Никонов, 1966). Равновесный состав газов при 550 °С содержит 22 % метана и 5 % водорода, а при более высоких температурах доля водорода возрастает за счет уменьшения содержания паров воды и углеводородов. Иначе говоря, синтез углеводородов из CO, CO_2 и воды или водорода протекает успешно при температуре 300 °С и практически невозможен при температуре выше 800 °С. Но синтез углеводородов протекает лишь в восстановительных условиях, когда вода метастабильна. Таким образом, вопрос об условиях образования углеводородов в карбонатной толще сводится к вопросам о природе восстановителя, разлагающего воду, и процессах травления известняка с выделением углекислоты. Ответы на эти вопросы (в частном случае) даны В.Б.Татарским (1939) на примере формирования нефтеносных доломитов Ферганы,которые образовались в слабокислой среде в восстановительных условиях при поступлении глубинных растворов, выносящих сульфиды. Ферганская впадина характеризуется как зона развития сульфидно-углекисло-метановых перегретых вод. Состав их - хлоридный натриево-кальциевый, минерализация от 83 до 164 г/л. Геохимическая среда имеет следующие показатели: Eh - от -300 до -400 мВ, pH - от 5,3 до 5,6, температура 200-350 °С (Распределение газов...,1972). Описанные условия отвечают всем требованиям по обеспечению образования углеводородов из карбонатного углерода. Возможность генерации углекислоты при умеренно высоких температурах доказана прямыми опытами (Киссин, Пахомов, 1967). Ими исследовано взаимодействие карбонатных пород с водой в интервале

температур от 75 до 250 °С и установлено, что выделение углекислоты в заметных количествах начинается при 100-150 °С. Наиболее вероятным процессом, приводящим к генерации CO_2 в данных условиях, является гидролиз. Количество CO_2, образующейся при гидролизе, увеличивалось с ростом температуры и повышением содержания оксида магния в породе. Например, при обработке 170 г доломитизированного известняка 850 мл дистиллированной воды выделилось 1242 $см^3$ CO_2. Наши опыты по активации карбонатов измельчением показывают, что выделение CO_2 в результате деструкции доломита и магнезита может протекать при еще более низкой температуре (Молчанов и др.,1971). Эпигенетические преобразования карбонатов, идущие с замещением известняка доломитом (или гипсом) и сопровождающиеся выделением углекислоты, рассмотрены Г.И.Теодоровичем (1949, 1954, 1965). Конкретно генезис ангидрита и гипса нефтеносной формации Блейн (Оклахома) рассмотрен Мьюром (Muir, 1934).

На основании изложенного вопрос о генерации CO_2 при преобразовании известняков в эпигенезе можно считать решенным. Для решения второго вопроса - о восстановительных условиях, необходимых для синтеза углеводородов и обеспечивающих синхронную с выделением CO_2 генерацию водорода, - имеются все необходимые данные. Термальные воды, под действием которых протекает превращение известняка, выносят сульфид-ион и рудные компоненты. Эволюция рудообразующих растворов, поступающих в осадочную толщу и встречающих такой геохимический барьер, как карбонатная толща, изучена достаточно детально, а непосредственные наблюдения рудообразования в нефтегазоносном регионе проводятся на п-ове Мангышлак. В таком сложном процессе нас интересует одна деталь: окисление сульфид-иона во взаимодействии с известняком. Это взаимодействие сводится к окислению сульфидной серы с образованием элементарной серы или сульфат-иона. Параллельно идет выделение CO_2 и образование метана. Окисление сульфидной серы обеспечивает восстановительный потенциал системы. В результате формируется указанный выше состав вод (сульфидно-углекисло-метановых) и сопутствующих газов, представленных углекислым газом, метаном и водородом (Молчанов, 1982).

Итак, образование битумоидов в карбонатной толще сводится к объяснению формирующейся в эпигенезе ассоциации горных пород: известняк (уже в значительной части детритовый), доломит, гипс

или ангидрит (может быть, еще соль и сера). Именно в такой ассоциации установлены нефтепроявления в карбонатных толщах различного возраста от докембрия до мезозоя. Описанный процесс является одновременно и процессом формирования коллектора, и процессом нефтегазообразования, и процессом аккумуляции углеводородов в залежи.

5.8. Приуроченность месторождений нефти и газа к эвапоритовым бассейнам

Закономерная приуроченность нефтяных и газовых месторождений к эвапоритовым отложениям хорошо известна и не один раз служила предметом обсуждения на совещаниях самого различного ранга (см., например, Осадочные бассейны..., 1981; Соленосные формации..., 1979; Происхождение нефти...,1972 и др.). Однако на всех совещаниях и семинарах пространственная приуроченность месторождений нефти и газа к солеродным бассейнам рассматривалась как следствие особых свойств соленосных отложений, способствующих формированию месторождений нефти и газа. Во внимание принимались: свойства соляных пластов как идеальных покрышек нефтяных и газовых месторождений, особенности соляной тектоники, способствующей формированию ловушек и другие. Вопрос о парагенезисе соленосных и нефтеносных отложений в конкретной форме впервые определил М.А.Жарков (1971); отдельные высказывания по этому вопросу его предшественников не выходили за рамки предположений.

В работах М.А.Жаркова (1971, 1975, 1981) рассматриваются генетические связи нефтеобразования и соленакопления. На основе детального палеогеографического анализа им установлено, что солеродные лагуны сообщались с открытым морем через промежуточные бассейны, отшнурованные от моря цепью островов, банок и (или) рифовых построек. В пределах промежуточных бассейнов возникала исключительно благоприятная обстановка для скопления органического материала. Здесь формировались мощные рифогенные карбонатные толщи, битуминозно-сланцевые карбонатные серии, а вокруг островов - разнообразные терригенные грубозернистые и пелитовые отложения. Многие битуминозно-карбонатные серии доманикового типа осаждались в промежуточных бассейнах, и их формирование свя-

зано с накоплением солей в соседних, тесно примыкающих эвапоритовых бассейнах. Значение этих отложений как нефтепроизводящих хорошо известно. Анаэробная восстановительная обстановка способствует хорошей сохранности органического вещества, большие скорости осадконакопления и недостаток кислорода в водах повышенной солености обеспечивают фоссилизацию органических остатков в неокисленном состоянии, а исходное вещество - остатки преимущественно низших организмов - характеризуется наличием алифатических структур и повышенным содержанием водорода, что рассматривается как фактор, определяющий приуроченность залежей углеводородов к бассейнам соленакопления (Кулибакина, 1982).

Условия осадконакопления и конечные ассоциации минералов в химических осадках вод повышенной солености представлены на рис. 3.8 в виде диаграммы в координатах pH-Eh (Гаррелс, 1962). Эта диаграмма составлена на основе обобщения огромного фактического материала. Конечные химические осадки из вод повышенной солености, взятые на диаграмме в квадратные скобки, соответствуют эвапоритовым осадкам солеродных бассейнов. Из приведенной диаграммы видно, в окислительных условиях выпадают сульфаты кальция, галит и доломит, но осаждения и накопления органического вещества не происходит; органическое вещество аккумулируется только в отложениях, характеризующихся восстановительными условиями, свойственными рассмотренным выше бассейнам соленакопления. Дальнейшая история фоссилизированных остатков может рассматриваться в свете проведенных экспериментов в двух вариантах: либо прямым превращением захороненных органических веществ в углеводороды под влиянием выделяющегося водорода и аккумуляция нефти и газа в рифовых сооружениях или в терригенных грубозернистых отложениях, либо длинным путем, через сульфатредукцию (как биогенную, так и абиогенную) при взаимодействии органического вещества с сульфатами и последующем травлении известняка выделяющимся сероводородом с одновременным образованием углеводородов и формированием коллектора в карбонатной толще.

При обсуждении первого варианта - образование бессернистых нефтей за счет фоссилизированных органических остатков - встает вопрос об источнике водорода. Приуроченность водорода к калийным солям - факт общеизвестный; о генезисе этого водорода высказываются различные предположения, рассмотренные В.И.Молча-

новым,(1982). Путем экспериментов показано, что чисто химическое выделение водорода имеет место при нагревании в вакуумированной пробирке любых минеральных веществ, содержащих двухвалентное железо, если состав водной среды характеризуется щелочной реакцией. Следовательно, выделение водорода при гидролизе солей Fe^{2+} может иметь место в природе; необходимое условие для протекания данного процесса - слабощелочная среда, а необходимая предпосылка - совместное осаждение солей Fe^{2+} с хлоридом калия. Известно, что растворимость $FeCl_2$ близка к растворимости KCl и значительно выше, чем NaCl, поэтому $FeCl_2$ будет всегда осаждаться только совместно с KCl. Проведенные опыты позволяют связывать генерацию водорода и происхождение красной окраски калийных солей в один процесс гидролиза и окисления солей двухвалентного железа в пласте калийной соли в постседиментационное время (Молчанов, 1982).

Появившиеся в последнее время материалы позволяют вынести на обсуждение еще один механизм образования водорода в толще калийных солей. По наблюдениям В.Н.Апполонова (1979), в минералах калия содержится большое количество включений газа, где до 90 % азота и повышенное содержание водорода и углеводородных газов. Замечено, что и в свободных газах калийных месторождений азот является ведущим компонентом. Отмечено также, что количество микровключений газа в сильвине повышается от его красных разновидностей к пестрым и что в галите и карналлите объем газа в десятки раз ниже. И наконец, главное в исследованиях В.Н.Апполонова - выявлена тесная связь между содержанием примеси аммония в калийных минералах и газонасыщенностью пород. Отсюда делается вывод, что основным источником азота является аммоний. Уместно поставить вопрос о парагенезисе азота и водорода (а также углеводородных газов) на основе исследований В.Н.Апполонова. Представляется следующий механизм одновременного образования азота и водорода при окислении солей аммония.

Радиоактивный изотоп ^{40}K, превращаясь в ^{40}Ar излучает электроны. Под действием потока электронов аммоний разлагается до элементарных газов азота и водорода, а при наличии CO_2 или органических соединений выделяющийся водород образует углеводородные газы. Таким образом, отложения калийных солей могут рассматриваться как химический генератор водорода, где его выделение обусловлено окислением солей Fe (II) или аммония.

Вторым источником водорода в эвапоритовых отложениях могут быть сульфатные породы, а точнее – процесс постседиментационного превращения карбонатов может сопровождаться выделением водорода, если имеет место окисление сульфид-иона во взаимодействии с карбонатом. Замещение известняков доломитом или гипсом может протекать в эпигенезе под действием сульфидных термальных вод, например по схемам:

$$2CaCO_3 + MgS + 4H_2O = CaSO_4 + CaMg(CO_3)_2 + 4H_2$$

или

$$2CaCO_3 + 2(NH_4)_2S + 4H_2O = 2CaSO_4 + 2N_2 + CH_4 + CO_2 + 10H_2;$$

то же при участии полисульфида аммония:

$$6CaCO_3 + 14H_2O + (NH_4)_2S_6 = 6CaSO_4 + N_2 + 2CH_4 + 4CO_2 + 14H_2.$$

Последние два уравнения приводят к составу газов, типичному для эвапоритовых отложений, месторождений самородной серы и газового состава вод областей современного развития предгорных впадин.

Таким образом, выделение водорода и образование углеводородов связывается с постседиментационными процессами, протекающими в толще эвапоритовых отложений. Сингенетичность углеводородных газов вмещающим породам отмечается А.А.Оборины и др. (1979). Сингенетичность жидких битумов и, видимо, эпигенетичных доломитов проявляется, в частности в том, что кристаллики доломита растут по капелькам нефти (Осипова, 1964). На роль постседиментационных преобразований карбонатных пород в связи с их нефтегазоносностью указывает ряд исследователей, в том числе З.Я.Сердюк и др. (1982). При этом особо отмечается доломитизация под влиянием магния, поступающего с гидротермальными растворами. Считается, что этот процесс приводит к формированию коллектора, но следует предполагать, что приуроченность месторождений нефти и газа к доломитизированным и сульфатизированным известнякам обусловлена сингенетичностью двух процессов: формирование коллектора и образование нефти и газа, заполняющих коллектор.

Правомерность вынесения на обсуждение второго варианта нефтегазообразования в соленосных толщах вследствие постседиментационных преобразований опирается не только на экспериментальные

данные по взаимодействию сероводородных вод с карбонатами, но и на геологические исследования. Наиболее обстоятельно геологические материалы изложены в работах А.И.Поливановой (1979,1982). Отмечая, что с бассейнами соленакопления связано почти 60 % мировых запасов газа и что только половина из них (31 %) располагается под солевыми покрышками, а вторая половина (точнее, 28 %) сконцентрирована в около- и надсолевых отложениях, где солевая покрышка отсутствует, А.И.Поливанова совершенно справедливо заключает: "В формировании зон крупномасштабного газонакопления в бассейнах, характеризующихся распространением соленосных пород, играет роль... не столько экранирующая способность соляных толщ, сколько особые условия, приводящие к образованию под солями крупных объемов газа"(*там же*, с.128). Это заключение явилось и постановкой вопроса о генезисе метана и сероводорода. Одновременное образование метана и сероводорода, по мнению А.И. Поливановой, обусловлено термокаталитическим превращением захороненного органического вещества. Образуя единый поток, оба газа приобретают способность к струйной миграции.

Нет необходимости отрицать изложенные представления о генезисе метана и сероводорода, но в свете развиваемой нами концепции следует сделать замечания, которые скорее надо рассматривать как перспективу дальнейших исследований. Вполне вероятно, что возникнут определенные трудности при сведении баланса: генерация сероводорода за счет разложения белков и других биогенных сероорганических соединений может оказаться недопустимо низкой в сравнении с генерацией метана при термокаталитическом разложении органических остатков. Тем более что, наряду с сероводородом, в этих условиях формируются высокосернистые нефти и самородная сера, не говоря уже о вторичных (эпигенетических) сульфатах. В связи с этим нам представляется более вероятным процесс, в котором сероводород является первичным по отношению к метану.

Как показано на диаграмме (см.рис.3.8),образование аутигенных сульфатов железа в ассоциации с другими минералами (гипс, галит, известняк) эвапоритового осадконакопления вполне вероятно и наблюдается в природе. Разложение сульфидов в щелочной среде при повышенной температуре приводит к их деструкции с переходом сульфид-иона в раствор (Молчанов, Юсупов, 1981), в котором он является агрессивным реагентом и по мере окисления и подкисле-

ния раствора (при его движении вверх по разрезу) претерпевает следующие превращения: $S^{2-} \rightarrow S^{0} \rightarrow S^{4+} \rightarrow S^{6+}$, то есть от сульфидной серы через элементарную (самородную) до сульфитной и сульфатной. Сульфидные гидротермальные воды характерны для областей глубокого погружения осадочных пород; сульфатные воды - суть поверхностные воды. Взаимодействие сульфидных вод с окислителями (например, карбонатами) приводит к образованию элементарной серы или сульфатов. Сероводородные воды являются частным случаем сульфидных термальных вод и достаточно широко распространены в природе вне связи с органическим веществом. Поэтому ассоциацию "метан - сероводород", видимо, правильнее рассматривать как продукт взаимодействия сульфидных термальных вод с карбонатами в эпигенезе, а пространственную приуроченность месторождений нефти и газа к соленосным отложениям - как парагенетическую. Заканчивая обсуждение закономерной приуроченности месторождений нефти и газа к эвапоритовым отложениям, следует сказать о термических условиях развития указанных толщ. Существующая точка зрения связывает повышение температуры с быстрым погружением эвапоритовых толщ, а аномальный геотермический градиент - с приуроченностью их к рифтовым зонам. В свете развиваемой концепции можно вынести на обсуждение альтернативную точку зрения, согласно которой повышение температуры объясняется не только погружением осадочных пород, но и экзотермическими процессами, протекающими в погружающихся толщах. Рассмотренные выше процессы доломитизации и сульфатизации известняков, реакции образования метана, сероводорода, углекислого газа и азота при взаимодействии термальных вод с карбонатами кальция есть экзотермические процессы. Энергия, выделяющаяся при литогенезе осадка, в частности при кристаллизации солей, плюс энергия экзотермических превращений в эпигенезе могут служить причиной тепловой аномалии. Эта энергия может быть движущей силой процессов нефтеобразования, то есть синтеза более сложных, чем метан, углеводородных соединений.

5.9. Ассоциация "нефть и гелий"

Подавляющая масса гелия добывается попутно с нефтью и углеводородными газами. Ассоциация "нефть" и гелий" очень постоянная,

ее даже пытаются представить в качестве доказательства глубинного происхождения нефти, почему-то полагая, что гелий - глубинный газ, который не может выделяться в экзогенных условиях.

Образование гелия в земной коре связано исключительно с радиоактивным распадом элементов. Более распространенный изотоп ^4He образуется при распаде урана и тория:

$$^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb + 8\alpha\text{-частиц или 8 атомов } {}^4He$$

$$^{239}U \rightarrow {}^{207}Pb + 7\alpha\text{-частиц или 7 атомов } {}^4He$$

$$^{232}Th \rightarrow {}^{208}Pb + 6\alpha\text{-частиц или 6 атомов } {}^4He.$$

Третий с периодом полураспада 12,46 лет переходит в стабильный, но очень редкий изотоп ^3He, количество которого в природе ничтожно мало. Пространственная связь между концентрациями урана и локализацией гелийсодержащих углеводородных газов просматривается достаточно отчетливо: на фоне повышенной урановосности горных пород обширных территорий США наблюдается повышенная гелиеносность природных газов этой страны, а отдельные месторождения гелия соседствуют с месторождениями урана. На основании всестороннего анализа геологии и генезиса гелия и детального обсуждения ассоциации гелия с углеводородными газами и битумами В.П.Якуцени пришла к следующему заключению: "Выявленная закономерность в геотектоническом распределении гелиевых залежей является результирующей наложения в пространстве двух зон размещения месторождений полезных ископаемых, не связанных друг с другом, - нефтяных и радиоактивных" (Якуцени, 1963, с.94). Далее еще раз подчеркивается: "Таким образом, с какой бы стороны мы не рассматривали общие закономерности формирования гелиеносных газов, до сих пор постоянно сталкивались с различными формами проявления в природе одного и того же фактора - совмещение в пространстве и во времени зон распространения в земной коре двух совершенно генетически не связанных друг с другом групп полезных ископаемых - тяжелых радиоактивных металлов и природных горючих газов" (там же, с.96).

Этим высказыванием В.П.Якуцени, крупнейшего специалиста в области геологии гелия и к тому же сотрудника ВНИГРИ, можно было бы закончить обсуждение природной ассоциации "нефть и гелий", но, вероятно, некоторые дополнительные данные не будут лишними.

Прежде всего следует отметить способность органического вещества концентрировать уран. "Эта концентрация урана органическим веществом - факт исключительный в его геологической истории..." (Вернадский, 1934, с.257).

Первичные (изначальные) сонакопления органического вещества и урана, обусловленные геохимическими процессами миграции и аккумуляции элементов в земной коре, предопределяют все последующее: образование нефти и газа из органического вещества и параллельное образование гелия при радиоактивном распаде урана. Являются ли эти процессы только параллельными и синхронными или радиация играет какую-то роль в трансформации органического вещества? Данный вопрос обсуждался в геологической литературе в двух аспектах: как радиационное разложение воды с выделением водорода и как радиационно-химический синтез углеводородов. Однако ответа нет, имеются только предположения и догадки.

Второе замечание относится к генезису урановых месторождений и основам прогнозирования ураново-рудных провинций и районов (Основы прогноза...,1986). В схеме систематики экзогенных месторождений урана обратим внимание на группу Б - инфильтрационные (эпигенетические) месторождений урана, образованные подземными водами. В этой группе выделяется класс пластово-инфильтрационных месторождений в артезианских бассейнах. Ролловый тип урановых, селен-урановых и ванадий-урановых месторождений формируется в песчаниках угленосных отложений и приурочен,как правило, к рыхлым отложениям предгорных и межгорных впадин. Как видно из приведенного описания, геологические условия формирования урановых месторождений роллового типа вполне совпадают с условиями формирования нефтяных месторождений в соответствии с гипотезой гидрогеологического образования скоплений нефти и газа. Рассуждая от обратного, констатируем: поскольку данные урановые месторождения относятся к группе эпигенетических, постольку связанные с ними по условиям формирования нефтяные месторождения также должны рассматриваться как эпигенетические.

Последнее замечание относится к ассоциации "нефть и гелий". Ее можно рассматривать как парагенетическую ассоциацию, имея в виду отдаленное родство: концентрация урана связана с аккумуляцией органического вещества. Органическое вещество трансформируется в нефть и углеводородные газы; параллельно и независимо

идет радиоактивный распад урана с выделением гелия. Гелий с углеводородными газами образует общую газовую залежь. Парагенезис усматривается в причинно-следственной связи, определяющей совместную аккумуляцию углеводородов и гелия, хотя процессы их образования имеют различную природу.

5.IO. Ассоциация "серпентиниты и нефть"

Ассоциация "нефть и серпентиниты" не относится к числу распространенных и хорошо изученных. Она упоминается в статье Кропоткина, Шахварстовой (I959) и в некоторых других публикациях, главным образом в связи с обсуждением глубинного (магматического) генезиса нефти.

Серпентинизация – широко распространенный в природе процесс постмагматического изменения гипербазитов, не имеющий прямой связи с магматизмом и тем более серпентинитовой магмой (Хесс, I957). Сущность серпентинизации состоит в замещении первичных магматических безводных железисто-магнезиальных силикатов (главным образом оливина и ромбического пироксена) водным силикатом магния – серпентином, общая формула которого $Mg_6[(OH)_8Si_4O_{10}]$. В процессе замещения оливина серпентином железо (П) выделяется и, частично окисляясь, превращается в серпентинизационный магнетит, настолько тонко распределенный в серпентините, что разделение магнетита и серпентина в отдельные мономинеральные фракции практически невозможно. Серпентинизация – процесс гидротермальный, происходит в интервале 200-400 ^{o}C под воздействием воды и углекислоты, затрагивает преимущественно альпинотипные гипербазиты габбро-перидотитовой формации, превращая в серпентиниты целые массивы гарцбургитов и дунитов.

Серпентинизация заинтересовала нас прежде всего как постмагматический процесс, в котором двухвалентное железо, входящее в состав оливина, частично окисляясь, превращается в магнетит. Это окисление, происходящее под влиянием гидротермальных растворов, должно протекать с выделением водорода.

Специальные исследования постмагматических изменений (в том числе серпентинизации) гипербазитовых горных пород были проведены Л.В.Агафоновым и Т.А.Андреевой (I973) с использованием раз-

работанной в ИГиГ методики вскрытия газовых компонентов горных пород (Андреева, Молчанов, 1978) и газоанализатора* специальной конструкции, изготовленного в Институте катализа СО АН СССР. Результаты проведенных исследований с необходимыми пояснениями представлены в табл. 5.1, данные которой показывают, что газы альпинотипных гипербазитов являются водородно-углеводородными, преимущественно метановыми. В серпентинизированных породах углеводородных газов не обнаружено; в них содержится только водород. Авторы обращают внимание на закономерное уменьшение водорода в ряду пород (в $см^3/кг$): альпинотипные гипербазиты ($H_2 \sim 0{,}63$) - породы толеит-базальтовой формации ($H_2 \sim 0{,}17$) - вулканиты андезит-базальтовой формации ($H_2 < 0{,}15$). Это наблюдение достаточно хорошо согласуется с закономерным уменьшением содержания оливина (его фаялитовой составляющей - $Fe_2[SiO_4]$ и эволюцией изоморфных рядов пироксенов в сторону относительного уменьшения содержания Fe (II). Если для норитов и чарнокитов характерны эвлит и ферросилит, содержащие до 100 мол.% Fe (II), то для толеитов и базальтов характерен авгит - $Ca(Mg,Fe(II),Al)_2 \cdot [(Si,Al)_2O_6]$ а для андезитов более характерны амфиболы, чем пироксены.

Наряду с газообразными углеводородами в альпинотипных гипербазитах обнаружены жидкие, причем ИК-спектры выделенных битумоидов близки к спектрам битумоидов, выделенных из ультраосновных пород Кольского п-ва, и очень близки к спектру "петрихор" - экстракту, несущему глинистый запах. На основании проведенных исследований авторы достаточно обоснованно делают вывод, что образование углеводородов (кроме метана) обусловлено "...более поздними низкотемпературными процессами, наложившимися на уже сформированные ультраосновные породы" (Агафонов, Андреева, 1973, с.692). Среди этих постмагматических превращений первое - разложение оливина и пироксенов с окислением компонентов, богатых FeO, и выделением водорода. Дальнейшее взаимодействие водорода с CO_2 приводит к синтезу углеводородов, которые фиксируются в породах как Кольского п-ва (Петерсилье, 1960), так и альпинотипных гипербазитах Чукотки (Агафонов, Андреева, 1973). Следует отметить, что серпентинизация, являясь процессом, иду-

---

* Все аналитические работы по определению состава газа и газосодержания горных пород выполнены Т.А.Андреевой.

Таблица 5.I

Компонентный состав газов ультраосновных и основных пород Чукотки
(по Л.В.Агафонову и Т.А.Андреевой, I973)

Номер образца	Горная порода	Компонентный состав, $см^3/кг$, %					Газосодержание, $см^3/кг$
		H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	CO_2+O_2	
506	Дунит - интрузивная г.п., состоящая из оливина со значительной (IO %) фаялитовой составляющей	I,40 24,80	6,02 7I,80	0,28 3,40	0,0	0,0	7,70
326б	- " -	I,22 24,0	3,52 69,30	0,3I 6,I0	сл.	0,03 0,6	5,08
3I0	- " -	I,35 20,80	5,I0 78,60	0,04 0,60	0,0	0,0	6,49
326в	Тот же дунит, затронутый вторичными процессами	0,05 I,3	3,23 84,80	0,34 8,90	0,03 0,80	0,I6 4,2	3,8I
4I5а	Гарцбургит - глубинная ультраосновная порода, сложенная оливином и ромбическим пироксеном	0,47 6,5	6,I4 84,I0	0,55 7,50	0,I4 I,90	0,0	7,30
4I7а	- " -	0,08 2,80	2,66 92,70	0,08 2,80	0,05 I,70	0,0	2,87
327	Верлит - эффузивная щелочная базальтоидная порода, почти не содержащая полевых шпатов, сложенная преимущественно оливином и диопсидом	0,0	2,70 87,40	0,23 7,40	0,I6 5,20	0,0	3,09
I09	Серпентинизированный верлит	0,38 37,60	0,62 6I,40	0,0	0,0	0,0I I,00	I,0I
507-3	Энстатитит - пироксенит, состоящий почти из одного энстатита	0,87 32,0	3,I8 65,60	0,I2 2,40	0,0	0,0	4,I7
I90в	- " -	0,94 25,70	2,72 74,30	0,0	0,0	0,0	3,66
32Ie	Вебстерит - пироксенит, содержащий как моноклинный, так и ромбический пироксены	0,79 47,20	0,09 2,80	I,08 34,60	0,0	0,22 I5,40	2,I8
4I3е	Диопсидит - пироксенит, сложенный почти исключительно диопсидом-пироксеном	0,0	3,00 63,70	0,73 I6,90	0,05 I,60	0,74 I7,80	4,52
70	Гранат - пироксеновая порода	4,56 9I,60	0,25 5,00	0,I7 3,40	0,0	0,0	4,98
825	Габбро-норит - интрузивная порода, сложенная основными плагиоклазами и ромбич. пироксеном-эвлитом, содержащим Fe (II)	0,I8 47,40	0,20 52,60	0,0	0,0	0,0	0,38
В-607	Серпентинизированный троктолит - яснокристаллическая порода, состоящая из основного плагиоклаза и оливина, окруженного на контакте с плагиоклазом венцом из продуктов распада	5,62 98,80	сл.	0,0	0,0	0,0	5,70
I85	Серпентинит - продукт гидротермально-метасоматического изменения ультраосновной породы	0,3I I00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3I

щим с выделением водорода, одновременно способствует эвакуации углеводородов, и ассоциация "серпентиниты - нефть", по-видимому, является закономерной по причинно-следственным связям, т.е. может рассматриваться как парагенез. Серпентинизация ультраосновных пород как процесс генерации водорода является причиной нефтеобразования в вышележащих толщах, содержащих рассеянное органическое вещество, или в пластах-коллекторах, питаемых органическим веществом с пластовыми водами.

Этому парагенезу до сих пор не уделялось должного внимания, хотя сведения о локализации нефтяных и газовых скоплений над массивами серпентинитов или прямо в серпентинитах неоднократно отмечались исследователями. Так, например, Н.В.Мизинов (1967) описал ряд нефтегазопроявлений на юге Тюменской области, определенно связанных с серпентинизацией ультраосновных пород, слагающих фундамент, и с физическими явлениями: уменьшением плотности и развитием трещиноватости, что выражается воздыманием поверхности фундамента, и одновременно с химическими явлениями: выделением водорода и синтезом углеводородов при участии углекислоты подземных вод или рассеянного органического вещества в вышележащих осадочных породах. Воздымание фундамента конформно отражается в осадочном чехле как антиклинальные структуры, причем их формирование связано с разломами, по которым выделяющийся при серпентинизации водород беспрепятственно проникает в толщу осадочных пород, растекается по проницаемым пластам и гидрогенизирует фоссилизированные органические остатки, превращая их в углеводороды. Синтез углеводородов и формирование их залежей протекают во всей толще осадочного чехла от фундамента включительно до уровня грунтовых вод.

Генетическая связь месторождений углеводородов с серпентинизацией пород фундамента, хорошо выявляемой геофизическими методами, может (должна!) использоваться как поисковый критерий при поисках и разведке на нефть и газ.

Следует отметить еще одно важное обстоятельство. В рассмотренном парагенезе, как и в случае синтеза углеводородов при доломитизации известняков, прослеживается единая цепь геологических процессов, связанные звенья которой суть генезис углеводородов - синхронное формирование трещинного коллектора или положительных структур - скопление нефти и газа в залежах. Образование место-

рождений нефти и газа возможно лишь при благоприятном сложении нефтегазоматеринской геологической ситуации.

* *
*

В свете единой концепции и на основе результатов модельных исследований рассмотрены главные закономерности размещения или проявления углеводородных газов, нефти и битумоидов, их характерные ассоциации с комплексами (или формациями) горных пород, их приуроченность к определенным геологическим структурам. Систематический обзор природных закономерностей, характерных ассоциаций и парагенетических связей позволяет сделать ряд выводов, и первым среди них будет утверждение, что происхождение нефти и углеводородных газов не связано напрямую с глубинными, мантийными и даже магматическими процессами, что нефтеобразование протекает в толще осадочных пород в процессе литогенеза или эпигенеза.

Физико-химические условия нефтегазообразования, изученные на моделях и описанные как условия разложения воды в восстановительных процессах, идущих с выделением водорода, предопределяют закономерные ассоциации нефти и газа, приуроченность их месторождений к седиментационным и артезианским бассейнам, пространственное расположение и глубинное распределение зон нефтегазообразования в пределах нефтегазоносных бассейнов.

Рассмотренные закономерности позволяют несколько расширить сложившиеся представления о главных зонах (или фазах) нефтегазообразования, дополнив их представлениями о зонах (или фазах) генерации водорода (или сероводорода) в лито- (или эпи-) генезе. Геологическая ситуация, в которой реализуются потенциальные возможности нефтегазообразования, определяется условиями накопления осадочных пород, содержащих исходное углеродсодержащее вещество, и сонахождения в ассоциации с ними водородгенерирующих горных пород сидеритовой, сидерит-шамозитовой или сульфидной фации. Отсюда - приуроченность месторождений нефти и газа к дельтам рек, к прибрежным отложениям как современных, так и палеоморей.

Две генетические линии нефтеобразования объясняются двумя главными в природе реагентами, окисление которых обеспечивает генерацию водорода; восстановление водорода при окислении соединений закисного железа (сидерита, шамозита и тому подобных) яв-

ляется причиной образования бессернистых нефтей, а генерация водорода при окислении сульфидной серы приводит к образованию сернистых нефтей.

Большое значение в природном нефтегазообразовании играют водорастворимые органические соединения. Их участие в синтезе углеводородов предопределяет потенциальную нефтегазоносность артезианских бассейнов.

Ситуация, складывающаяся при превращении карбонатных пород в эпигенезе под влиянием сульфидных и магнийпривносящих термальных вод, может привести к нефтегазообразованию с участием карбонатного углерода или CO_2.

Приуроченность месторождений нефти и газа к эвапоритовым бассейнам и ассоциация "нефть, газ - соленосные толщи" представляют природную закономерность, основанную на парагенезисе.

Ассоциация "нефть, углеводородные газы - гелий" не является парагенетической, но представляет устойчивую природную закономерность, обусловленную совпадением во времени и пространстве двух связанных друг с другом процессов накопления органических веществ и тяжелых радиоактивных элементов.

Ассоциация "серпентиниты - нефть" может иметь место в природе потому, что серпентинизация - постмагматический низкотемпературный (200-400 ^{0}C) процесс, идущий с выделением водорода. Такая ассоциация, надо полагать, не является парагенетической, но закономерна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование природного нефтегазообразования на физических моделях позволило уточнить и конкретизировать главные допущения, положенные в основу новой концепции.

I. Исходным веществом природного нефтегазообразования могут быть любые углеродсодержащие вещества, в достаточном количестве сконцетрированные или поступающие в реакционную зону, а именно:
- дисперсные фоссилизированные остатки биогенных веществ в широком диапазоне стадий углефикации от торфа до графита;
- водорастворимые органические соединения;
- карбонаты и производные от них CO_2, CO_3^{2-}, HCO_3^-, H_2CO_3 и CO;
- карбиды железа, марганца и других металлов, встречающиеся в земной коре;
- карбонилы, цианиды, роданиды и CO, поступающие в толщу осадочно-вулканогенных пород из очагов вулканизма (в экспериментах не использовались, но включены в перечень как возможные исходные вещества нефтегазообразования на основе натурных наблюдений в кальдере Узон на Камчатке).

Донором водорода во всех экспериментальных системах выступала вода или водный раствор сероводорода.

2. Физико-химические условия нефтегазообразования определяются условиями генерации водорода при взаимодействии воды с окисляющимся минеральным веществом. Решающим фактором как восстановления водорода, так и преобразования исходных углеродсодержащих веществ в углеводороды являются Eh-pH -условия системы, которые кондуктируются взаимодействием минеральной массы и подземных вод. Образование углеводородов возможно в минеральных системах при стандартных условиях (25 °C и I атм общего давления), а также при повышенных значениях температуры и давления, но только при условии обогащения системы водородом. Активация минеральной системы механической энергией, аккумулированной при предварительном измельчении или непрерывно подводимой к системе, например, посредством вибрации, способствует снижению температуры и ускорению реакций синтеза углеводородов. Повышение давления в системе способствует образованию жидких углеводородов.

Физико-химические условия синтеза углеводородов, исследованные на экспериментальных системах, вполне могут иметь место в природе в толще осадочных пород и благоприятно складываются в отложениях сульфидной, сидеритовой, сидерит-шамозитовой и шамозитовой фаций, где окислительно-восстановительный потенциал обусловлен окислением сульфидов, сидерита и шамозита.

3. С геохимической точки зрения условия органического синтеза обусловлены круговоротами углерода и водорода в земной коре, которые пересекаются дважды: в биосфере, где синтез органических веществ протекает при участии солнечного света, и в осадочных пелитовых породах, где концентрируются углеродсодержащие вещества и содержится "избыточный" запас солнечной энергии, аккумулированной тонкодисперсным веществом при его измельчении в гипергенезе. Донором водорода в обоих случаях является вода, но мобилизация водорода воды в природном органическом синтезе протекает различными путями: при фотосинтезе - через окисление воды до перекиси водорода, а при синтезе углеводородов в недрах - через восстановление воды с выделением свободного водорода.

4. Энергетической основой химических реакций восстановления водорода и синтеза углеводородов служит механическая энергия, аккумулированная тонкодисперсным минеральным (в том числе угольным) веществом, или энергия сейсмических волн, совершающих работу трения. Так или иначе процесс нефтегазообразования связан с механохимической активацией твердых реагентов, то есть с изменением энергетического состояния, физического строения и химических свойств вещества под действием механических сил, только в первом случае механоактивация обусловлена работой измельчения, а во втором - работой сил трения.

5. Главные химические процессы в экспериментальных системах берут начало от восстановления водорода в реакциях воды с окисляющимся минеральным веществом. Последующие процессы зависят от исходного вещества и могут быть представлены:
- гидрогенизационным крекингом при взаимодействии атомарного водорода с высокомолекулярными соединениями;
- насыщением водородом свободных радикалов, образованных механохимическим путем при трении или измельчении угольных частиц;
- окислительно-восстановительными реакциями водорода и оксидами углерода (CO_2, CO).

Несколько обособленно стоят реакции карбидов с водой; они одновременно обеспечивают и восстановление водорода при окислении карбидов, и взаимодействие карбидного углерода с выделяющимся водородом.

В экспериментальных системах все вышеперечисленные процессы осуществлялись при комнатной (или повышенной до 70 °С) температуре и давлении, близком к атмосферному. Выделяющийся водород даже в этих условиях реагирует с любым веществом от целлюлозы до графита включительно, а также CO_2 и карбонатами, не говоря уже о карбидах.

Процессы, исследованные на экспериментальных системах, вполне могут протекать в природных условиях, свойственных осадочным породам. На основании изложенного нефть представляется как естественный продукт одного из главнейших геологических процессов - образования осадочных пород. "Нефть - дитя литогенеза".

Изложенная концепция выдерживает испытание на непротиворечивость фактическому материалу. Оставаясь в ее рамках, можно удовлетворительно объяснить вертикальную и площадную зональность размещения нефтяных и газовых месторождений в пределах одного бассейна, приуроченность нефтегазопроявлений к отложениям определенной стадии катагенеза, локализацию их в связи с фациальной изменчивостью горных пород, тяготение месторождений к шельфу и дельтовым отложениям, образование по двум генетическим линиям сернистых и бессернистых нефтей, связь нефтеносных и угленосных бассейнов, ассоциацию гелия с углеводородными газами, генетическую связь нефтегазообразования с серпентинизацией и другие закономерности, установленные эмпирически. Концепция нефтегазообразования, основанная на представлениях об активации минеральных веществ механическими силами, находится в соответствии с основными законами природы и удовлетворительно объясняет энергетику органического синтеза в литогенезе, не прибегая к гипотетическим источникам тепла. Принимая во внимание механоактивацию, можно объяснить известный парадокс о несоответствии состава нефти температурным условиям ее образования: вещества, активированные механическими силами, реагируют при комнатной температуре так, как они реагируют при температуре 200-300 °С. Соответственно, механохимическое равновесие при 25 °С адекватно термодинамическому равновесию при температуре порядка 200-300 °С. Особенно важно

учитывать образование свободных радикалов вследствие механического воздействия на фоссилизированное биогенное вещество. Если на первых стадиях литогенеза разрушение лигнифицированных тканей протекает преимущественно при воздействии целлюлозных миксобактерий, то уже на торфяной стадии происходит образование гуминовых кислот с резким повышением концентрации парамагнитных центров отражающих наличие свободных радикалов.

На стадии каменных углей продолжается процесс увеличения содержания и конденсированности ароматических ядер и систем π-связей, вследствие чего вновь возрастает концентрация свободных радикалов. Этот процесс эндотермический, и источником энергии для его протекания может служить только энергия минеральной массы, которая определяется механическим воздействием на нее.

Проблема происхождения нефти представляет огромный интерес в научном и практическом отношении, а ее гносеологические аспекты привлекли внимание философов-естествоиспытателей, рассматривающих методологические вопросы геологии. Однако авторы философско-методологических работ, очевидно, зачарованные острыми дебатами между сторонниками глубинного (неорганического) синтеза нефти и сторонниками "органического" образования ее в литогенезе из фоссилизированных биогенных остатков, демонстрируют ошибочные методы подхода к проблеме. В самом начале познавательного процесса они a priori принимают одну из конкурирующих гипотез. Дальше все развивается в соответствии с принятой точкой зрения: привлекаются доводы ЗА, критикуются аргументы ПРОТИВ и конечный результат выдается за гносеологический анализ.

Попробуем подойти к ответу на вопрос о природе нефти последовательным приближением, не принимая ничего без достаточной аргументации.

I. Нефть состоит почти целиком из соединений углерода и водорода, поэтому первые вопросы должны звучать примерно так. Из чего образуется нефть? Какие вещества являлись исходными в природном процессе нефтеобразования?

Относительно водорода ответ практически однозначный: в роли донора водорода в пределах земной коры скорее всего выступает вода как самое распространенное вещество, богатое водородом.

Относительно углерода список возможных исходных веществ значительно длиннее: фоссилизированные остатки биогенных веществ,

органические кислоты и их соли, карбонаты, CO_2 подземных газов, карбиды, карбонилы, синильная кислота и ее производные, CO.. Все перечисленные вещества встречаются в пределах земной коры и даже фиксируются на дневной поверхности.

2. Углеводороды суть ковалентные соединения углерода и водорода, почти нацело лишенные гетероатомов и прежде всего кислорода, что свидетельствует о восстановительных условиях синтеза. Отсюда следующая группа вопросов. Как образуется свободный водород, готовый к образованию ковалентных связей с углеродом? Как мигрирует свободный водород? Где пересекаются пути миграции свободного водорода с углеродом? В каком виде поступает углерод в реакционную зону?

Свободный водород образуется в различных физико-химических процессах разложения воды. Известен глубинный водород как продукт высокотемпературного разложения воды в магматических очагах; возможен ювенильный водород, который образуется при окислении гидридов; радиогенный водород выделяется как побочный продукт радиоактивного распада; в работе В.И.Молчанова (1981) обсуждается выделение водорода в окислительно-восстановительных реакциях воды с минеральным веществом в литогенезе.

Водород обладает (в масштабах геологического времени) беспредельной проницаемостью и может мигрировать сквозь любые породы.

Углерод в ковалентных связях присутствует в биогенных органических соединениях и захороняется с осадочными породами в этой форме, готовой для нефтегазообразования.

Карбонатонакопление и образование CO_2 в недрах также связано с формированием осадочных пород.

Карбиды, карбонилы, соли синильной кислоты - эндогенные образования, и их поступление в толщу осадочных пород связано с глубинными эксгаляциями в виде термальных вод, пневматолитовых возгонов и т.п. Образование углерода, способного вступать в ковалентные соединения с водородом, связано с окислением исходных веществ. Например, окисление карбидов железа приводит напрямую к образованию метана, при окислении карбидов марганца образуется целая гамма углеводородов в виде газов и жидкостей, очень похожих на нефть.

3. Казалось бы, ответы на вторую группу вопросов ставят нас

перед выбором: или принять за исходные вещества органические остатки и карбонаты и пойти по линии "экзогенного" происхождения нефти, или принять глубинные вещества (карбиды и др.) за исходные и пойти по линии эндогенного нефтегазообразования. Однако подождем с выбором пути до ответа на следующий вопрос: каковы физико-химические условия превращения исходных веществ в углеводороды?

Если считать исходными биогенные остатки, то нефтегазообразование происходит (на основании проведенных экспериментов) в восстановительных условиях, когда вода метастабильна и разлагается с выделением водорода.

Если считать исходными глубинные вещества - карбиды, то условия нефтегазообразования определяются опять-таки условиями разложения воды (с выделением свободного водорода) при ее взаимодействии с карбидами. Оба пути сошлись и четко очертили физико-химические условия нефтегазообразования как условия разложения воды с выделением водорода. Границы условий синтеза углеводородов совершенно точно определяются термодинамическими расчетами как нижняя граница устойчивости воды и как верхняя граница устойчивости карбидов. Пример такого расчета для системы при 25 ^{o}C и I атм общего давления приведен на рис. 3.7 в виде диаграммы полей устойчивости в координатах pH-Eh. Поле устойчивости углеводородов (кроме метана) полностью совпадает с полем устойчивости водорода вне зависимости от того, какие углеродсодержащие вещества принимаются за исходные.

4. Следующая группа вопросов направлена на выяснение энергетических основ нефтегазообразования. Если исходными веществами считаем карбиды, то вопрос об источнике энергии не стоит: образование углеводородов при окислении карбидов во взаимодействии с водой - процесс экзотермический. Если же в качестве исходных веществ принимаются фоссилизированные органические остатки, то встает вопрос об источнике энергии, необходимой для превращения низкокалорийного топлива (органические углефицированные остатки) в высококалорийное топливо (нефть и газ). В поисках ответа рассматривались различные гипотетически возможные источники энергии: глубинное тепло Земли, радиогенное тепло вмещающих пород, газогенераторное тепло, выделяющееся при окислении органических остатков и др. В описанной модели нефтегазообразования энергети-

ческой основой процесса является механохимическая активация минерального вещества, выраженная в изменении запаса свободной энергии минеральных веществ без изменения их температуры, обусловленная диспергированием горных пород или трением частиц рыхлых пород при прохождении сейсмических волн. И в том и в другом случае энергетика нефтегазообразования связывается с механическими силами следующей цепочкой: механические силы посредством трения или удара вызывают механохимические превращения веществ, идущие с аккумуляцией свободной энергии, которая в свою очередь становится движущей силой эндотермических реакций разложения воды с выделением водорода и гидрогенизацией органических остатков или других процессов синтеза углеводородов.

Вот только теперь, после выяснения вышепоставленных вопросов, можно переходить к обсуждению концептуальной базы нефтегазообразования как системы представлений о генезисе углеводородов. Переводя на геологический язык противостояние двух концепций ("органического" и "неорганического" генезиса, как их принято называть), следует сформулировать последние вопросы. Где образуется нефть? В каких геологических процессах складываются физико-химические условия, необходимые для синтеза углеводородов? С эндогенными или экзогенными процессами связано образование нефти?

Ответы на них должны опираться на геологические данные, но материалы полевых исследований далеко не всегда позволяют ответить на вопросы о генезисе месторождений даже тогда, когда речь идет о твердых полезных ископаемых. С чем связать, например, образование рудных залежей в осадочно-вулканогенных толщах или пластовые залежи магнетитовых руд? Тем более трудно отвечать, когда это относится к легкоподвижным газообразным или жидким полезным ископаемым.

Дополнительные трудности обусловлены законами конвергенции, которая господствует в природе и приводит к образованию продуктов сходного типа из различных источников и различными путями. Например, парагнейсы, образованные в результате глубокого метаморфизма осадочных пород, и ортогнейсы, образованные из вулканических пород, неразличимые в образце, произошли различными путями из различных исходных веществ. Конвергенция в отношении нефтегазообразования весьма вероятна: физико-химические условия синтеза углеводородов в недрах не определяются характером исходных веществ,

конечный продукт и форма залежей тоже не могут служить показателем генезиса. Единственный признак генетической связи нефти с биогенным веществом - оптическая активность, однако и ее не все считают бесспорной "уликой" родственности.

В пользу представлений о связи нефти с эндогенными процессами выдвигается немало аргументов, среди которых наиболее весомыми следует признать экспериментальные данные по неорганическому синтезу углеводородов, например из CO и H_2; однако и они не имеют однозначного толкования в геологии. Нет никаких оснований относить синтез жидких углеводородов из CO и H_2 к мантийным процессам. Генерация исходных веществ (CO_2, CO, H_2) вполне может иметь место в толще осадочных пород как обусловленная реакциями, свойственными катагенезу. По физико-химическим условиям процессы Фишера-Тропша или Кольбеля-Энгельгардта соответствуют условиям, которые могут сложиться в толще осадочных пород без всякого воздействия (или при косвенном воздействии) эндогенных факторов. Физико-химическая модель абиогенного синтеза углеводородов в природных условиях, представленная А.П.Руденко и И.И.Кулаковой (1986), и каталитические синтезы из CO и H_2, описанные А.Л.Лапидусом и С.М.Локтевым (1986), значительно ближе к анализу нефтегазообразования в осадочной толще, чем к эндогенным процессам, хотя бы потому, что осадочные породы "насыщены" катализаторами, активированными тонким измельчением, а осадочные толщи ближе к открытым каталитическим системам, чем кристаллические породы (к этому выводу, надо сказать, приходят и сами авторы, относя месторождения углеводородов к самым верхним горизонтам земной коры выше границы вода-пар, т.е. ниже 427 °C). При внимательном анализе геологических представлений исследователей о процессе нефтегазообразования и его месте в земной коре невольно склоняешься к выводу: месторождение нефти - есть место рождения нефти. То, что мигрирует - еще не нефть, а то, что уже нефть, - образовалось на месте ее скопления. В свете этого предположения рассмотрим геологические процессы, в ходе которых могут сложиться физико-химические условия нефтегазообразования. Начнем с представлений о глубинном генезисе исходных веществ. Безусловно, в мантии есть все, включая неоднородность распределения элементов. Характер глубинных веществ, выносимых из мантии, в настоящее время достаточно хорошо изучен и количественно определен: разгрузка

мантийного водорода составляет около I,3 млрд $м^3$/год, не считая ювенильной воды в количестве $3,6 \cdot 10^{11}$ т/год, образование которой, надо полагать, связано с окислением гидридов на границе земная кора - мантия, вынос глубинного метана I60 млн $м^3$/год. Обнаружение в глубинных породах, вынесенных, например, в трубках взрыва из мантии, самородных элементов: железа, хрома, никеля, а также карбидов, карбонилов, цианидов и роданидов - все это свидетельствует о существовании там восстановительной обстановки, соответствующей полю устойчивости металлического железа. Только в поле устойчивости железа возможна кристаллизация магнезиальных оливинов и ортопироксенов - характерных минералов основных и ультраосновных глубинных пород. Окисление глубинных углеродсодержащих веществ или взаимодействие CO с водородом при соответствующих P-T-условиях при наличии катализаторов и коллекторов может привести к синтезу углеводородов на какой угодно глубине и вне зависимости от типа вмещающих пород. Промышленные скопления углеводородов описанного генезиса тяготеют к глубинным разломам и зонам брекчирования горных пород. Иногда в качестве "неоспоримого доказательства" глубинного происхождения залежей газа привлекают аномально высокие пластовые давления (АВПД), по своей величине близкие к литостатическому. Рассмотрим критически это доказательство. Во-первых, нам неизвестны те давления, которые существуют на неведомой глубине, превышающей I00 км; может быть, сферическое строение оболочек Земли срабатывает как разгрузочный свод, и давление вышележащих пород не возрастает с глубиной до бесконечности? Во-вторых, сколь угодно высокое давление может развиваться на любой глубине, если там происходит образование газа или пара. Следовательно, это "неоспоримое доказательство" глубинного генезиса, и поступление газа из мантии может рассматриваться в качестве доказательства газообразования на месте его нахождения.

Условия, благоприятные для синтеза углеводородов, могут сложиться при гидротермальных процессах. Теоретическая связь битумов (антраксолитов) с сульфидными рудами неоднократно обсуждалась в литературе. Роль гидротермальных факторов в эволюции углеродных веществ и формировании скоплений нефти и газа рассмотрена В.Н.Флоровской с соавторами (I986, с.567): "Ведущая роль гидротермального процесса в формировании нефтяных скоплений сама по

себе не указывает на источник углеродных веществ в гидротермальных системах" (подчеркнуто нами - В.М., А.Г.). Поэтому уместно предположить, что гидротермальная система лишь создает физико-химические условия превращения водорастворимых биогенных веществ в углеводороды. Сам процесс представляется как взаимодействие глубинных восстановителей (щелочного состава) с органическими кислотами при температурах ниже 400 ^{o}C. Его вряд ли можно считать глубинным эндогенным или мантийным. Следует заметить, что рассмотренный механизм достаточно близок к замещению карбонатов в эпигенезе под влиянием сульфидных гидротермальных растворов, и вообще гидротермальная деятельность, основанная на глубинных растворах, тесно смыкается с гидрогеологическими процессами, идущими в осадочных бассейнах, и зачастую продукты таких различных процессов неразличимы.

Постмагматические процессы, такие, например,как серпентинизация оливина ультраосновных горных пород, рассматриваются как процессы генерации водорода, не связанные с магматической деятельностью, но обеспечивающие условия превращения углеродсодержащих веществ (даже CO_2) в углеводороды.

В дальнейшем мы должны рассмотреть условия нефтегазообразования в литогенезе, что является предметом обсуждения в данной работе, и показать, что и они могут иметь неоднозначное толкование, например, если принять, что донором углерода является рассеянное органическое вещество, а водород поступает из глубин, из мантии.

Наконец, не надо забывать о биогенном метане и, соответственно, предполагать возможность синтеза сложных углеводородов в недрах на основе биогенного метана.

Можно было бы продолжить рассмотрение геологических процессов, в ходе которых складываются условия синтеза углеводородов, но и приведенных примеров достаточно для того, чтобы убедиться в неоднозначности толкования геологических наблюдений, природных закономерностей, геохимических явлений. На основании изложенного следует сформулировать вывод по вопросам методики геологических исследований и гносеологии проблемы генезиса нефти и газа: пока вопросы лежат в плоскости точных наук, мы можем найти либо однозначный ответ, либо его альтернативу, но как только вопросы пере-

ходят в область геологии, мы вынуждены довольствоваться предположениями, концепциями, гипотезами, так как нам остается только догадываться о геологических процессах, протекавших в далеком прошлом даже в тех толщах, которые доступны непосредственному наблюдению и изучению. Поэтому в геологии господствуют гипотезы и выработаны свои методы проверки гипотетических концепций с целью разработки теории, основанной на диалектической логике.

Агафонов Л.В., Андреева Т.А. Газы в альпинотипных гипербазитах Анадыро-Корякской складчатой системы // Докл.АН СССР. - 1973. - Т.210, № 3. - С.689-692.

Агафонов Л.В., Андреева Т.А. Исследование газовой составляющей гипербазитов методом деструкции // Методология и методика геологических и геофизических исследований в Сибири. - Новосибирск, 1975. - С. 87-94.

Алекин О.А., Бражникова Л.В. Вынос реками растворенных веществ с материков и связь этого процесса с механической эрозией земной поверхности // Химия земной коры. Т.1. - М., 1963. - С. 278-289.

Альтовский М.Е., Кузнецова З.И., Швец В.М. Образование нефти и формирование нефтяных залежей. - М.: Гостоптехиздат, 1958. - 168 с.

Альтовский М.Е., Быкова Е.Л., Кузнецова З.И., Швец В.М. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтеобразования. - М.: Гостоптехиздат, 1962. - 294 с.

Аммосов И.И. Стадии изменения осадочных пород и парагенетические отношения горючих ископаемых // Сов. геология. - 1961. - № 4. - С. 7-24.

Аммосов И.И., Горшков В.И. Катагенез пород и нефтегазоносность Западно-Сибирской низменности // Докл. АН СССР. - 1966. - Т.171, № 1. - С. 159-162.

Аммосов И.И. Литификация и нефтеносность // Петрология углей и парагенез горючих ископаемых. - М., 1967. - С. 5-80.

Аммосов И.И., Горшков В.И. Литификация и нефтегазоносность // Геологическое строение и нефтегазоносность восточной части Сибирской платформы и прилегающих районов. - М., 1968. - С. 210-222.

Аммосов И.И., Еремин И.В. Палеотемпература главного этапа нефтеобразования // Проблемы диагностики условий и зон нефтегазообразования. - М., 1971. - С. 5-19.

Андреева Т.А., Гонцов А.А., Курбатова Э.Г. и др. Исследование механохимической деструкции углей в различных средах // ХТТ.- 1976. - № 3. - С. 77-83.

Андреева Т.А., Молчанов В.И. Водород и углеводородные газы в составе газовых включений горных пород // Геология и геофизика. - 1978. - № 10. - С. 32-39.

Апполонов В.Н. Происхождение азота в месторождениях калийных солей // Соленосные формации и практическое значение их изучения. - Новосибирск, 1979. - Т.1. - С. 93-98.

Апресов С.М., Якубов А.А. Нефтяные месторождения зарубежных стран. - Баку; Ленинград: Гостоптехиздат, 1948. - 165 с.

Архангельский А.Д. О древности сероводородного заражения в морских бассейнах Крымско-Кавказской области и вероятной связи этих явлений с процессами нефтеобразования // Нефт. хоз-во. - 1926. - № 4. - С. 3-12.

Архангельский А.Д., Павлова С.П. К вопросу о происхождении битумов в Волго-Уральской области // Нефт.хоз-во. - 1932. - № 1. - С. 2-8.

Архангельский А.Д. Условия образования нефти на Северном Кавказе // Избр.труды. - М., 1954. - Т.2. - С. 321-441.

Архангельский А.Д. Где и как искать новые нефтеносные области в СССР // Там же. - С. 487-496.

Бабаев А.Г., Акромходжаев А.М. О карбонатных породах мелового возраста Ферганы // Изв.АН СССР. Сер. геол. - 1954. - № 3.- С. 109-119.

Батурин В.П. О происхождении нефти // Бюл. МОИП. Отд.геол. - 1945. - Т.20, № 1-2. - С. 33-57.

Бейкер Е.Г. Образование нефти путем скопления углеводородов осадков // Геохим.симпозиум при У Всемирном нефт. конгрессе. - М.: Гостоптехиздат. - 1960. - С. 71-78.

Белов Н.В. Геохимические аккумуляторы // Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР. - Л.,1952. - Вып.7. - С. 73-80.

Белов Н.В., Лебедев В.И. Источники энергии геохимических процессов // Природа. - 1957. - № 5. - С. 11-20.

Бескровный Н.С., Главатских С.Ф., Лебедев В.А. и др. Металлы и нефть в гидротермальных растворах кальдеры Узон // Современное минералообразование в гидротермальных растворах. - Петропавловск-Камчатский, 1970. - С. 21-22.

Бескровный Н.С., Лебедев Б.А. Нефтепроявление в кальдере вулкана Узон на Камчатке // Докл. АН СССР. - 1971. - Т.201, № 4. - С. 953-956.

Богданов И.Ф. К вопросу о механизме синтеза углеводородов из окиси углерода и водяного пара // Тр. Ин-та горючих ископаемых. - 1962. - Т.XVII. - Горючие газы. - С. 34-39.

Богомолов А.И., Панина К.И., Баталин О.Е. Термокаталитические превращения полициклических нафтеновых углеводородов нефти в связи с вопросами их генезиса// Тр.ВНИГРИ. - 1960а.- Вып. 155. Геохим. сб.-№ 6. - С. 194-212.

Богомолов А.И., Хотынцева Л.И., Панина К.И. Низкотемпературные каталитические превращения органических соединений над глинами (превращения стеариновой кислоты) // Тр.ВНИГРИ. - 1960б. - Вып. 155. Геохим.сб. - № 6. - С.163-193.

Богомолов А.И., Панина К.И. Низкотемпературные каталитические превращения органических соединений над глинами // Тр. ВНИГРИ. - 1961. - Вып. 174. Геохим. сб. - № 7. - С. 17-34.

Богомолов А.И. Низкотемпературные каталитические превращения органических соединений над глиной // Тр. ВНИГРИ. - 1963. - Вып. 212. Геохим. сб. - № 8. - С. 66-94.

Богомолов А.И., Панина К.И. Низкотемпературные каталитические превращения нафтеновых кислот над глинами // Тр. ВНИГРИ. - 1969. - Вып. 279. Геохим.сб. - № 10. - С. 5-13.

Богомолов А.И., Хотынцева Л.И., Смирнова А.И. Термокаталитические превращения стеариновой кислоты в аспекте проблемы генезиса углеводородов нефти // Тр.ВНИГРИ. - 1974. - Вып. 353. - С. 107-118.

Бойко Г.Е., Чекалюк Э.Б. Тремодинамические критерии происхождения нефти // Проблемы происхождения нефти и газа и образование их промышленных залежей. - Киев, 1966. - С. 81-91.

Бондарь А.Д., Молчанов В.И. Экспериментальное исследование диспропорционирования водорода в углеводородах при сверхтонком измельчении // Механохимические явления при сверхтонком измельчении. - Новосибирск, 1971. - С. 89-93.

Брей Э.Е., Эванс Э.Д. Углеводороды в нефтематеринских отложениях // Органическая геохимия. Вып.I. - М., 1967. - С. 174-193.

Брод И.О., Левинсон В.Г. Происхождение нефти и нефтенакопление (обзор зарубежной литературы за 1940-1954 гг.). - М.: Гостоптехиздат, 1955. - 240 с.

Брод И.О., Еременко Н.А. Основы геологии нефти и газа. - М.: Гостоптехиздат, 1957. - 480 с.

Бутузова Л.Ф., Саранчук В.И., Тамко В.А. Влияние щелочной обработки на парамагнетизм бурых углей при их термодеструкции // ХТТ. - 1985.-№ 4. - С. 41-46.

Вассоевич Н.Б. Вопросы происхождения нефти // Тр.ВНИГРИ. - 1955. - Вып. 83.-Геол.сб. - С. 9-98.

Вассоевич Н.Б., Амосов Г.А. Геологические и геохимические улики образования нефти за счет живого вещества // Генезис нефти и газа. - М.: Недра, 1967. - С. 5-21.

Вассоевич Н.Б., Высоцкий И.В., Гусев А.Н., Оленин В.Б. Углеводороды в осадочной оболочке Земли // Вестн.МГУ. Геология. - 1967. - № 5. - С. 36-48.

Вассоевич Н.Б., Корчагина Ю.И., Лопатин Н.В., Чернышев В.В. Главная фаза нефтеобразования // Вестн.МГУ. Геология. - 1969. - № 6. - С. 3-27.

Вассоевич Н.Б. Исходное вещество для нефти и газа // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. - М., 1972. - С. 39-69.

Вебер В.В. Вопросы нефтеобразования по данным изучения современных морских осадков // Матер.дискус.по проблеме происхождения и миграции нефти.- Киев, 1955. - С. 9-37.

Вебер В.В. Формирование нефтяных месторождений и фации отложений // Проблема миграции нефти и формир. нефт. и газ. скоп. - М., 1959. - С. 211-216.

Вебер В.В., Туркельтауб Н.М. Образование газообразных углеводородов в современных морских осадках // Вопросы седиментологии. - М., 1960. - С. 9-16.

Вебер В.В. Условия образования и залегания нефти. - М.: Недра, 1983. - 276 с.

Вернадский В.И. Очерки геохимии. Изд. 4-е. - Москва; Ленинград; Грозный; Новосибирск: Горнефтеиздат, 1934. - 380 с.

Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли. - М.: Изд-во АН СССР, 1959. - 44 с.

Войтов Г.И. Химизм и масштабы современного потока природных газов в различных геоструктурных зонах Земли // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. - 1986. - Т.31, № 5. - С. 533-539.

Вышемирский В.С. Геологические условия метаморфизма углей и нефтей. - Саратов: Изд. Саратов.ун-та, 1963. - 378 с.

Вышемирский В.С., Гонцов А.А., Крымова В.Н., Юшина Л.В. Экспериментальное моделирование латеральной миграции рассеянных битумоидов в водном потоке // Геология и геофизика. - 1970. - № 12. - С. 49-51.

Галимов Э.М. Об эволюции углерода Земли // Геохимия. - 1967. - № 5. - С. 530-536.

Гаррелс Р.М. Минералогия равновесия при низких температурах и давлениях.- М.: Изд-во иностр.лит-ры, 1962. - 312 с.

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. - М.: Мир, 1968. - 368 с.

Гаррелс Р.М., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород. - М.: Мир, 1974. - 269 с.

Гендзи Д. Механохимические явления в процессе диспергирования // Кодуо Кадаки Дзасси,- 1968. - Т. 71, № 9. - Р. 1309-1314.

Геолого-геохимические критерии нефтегазоносности / А.А.Трофимук, В.С.Вышемирский, А.Н.Дмитриев и др. - Новосибирск: Наука, 1976. - 134 с.

Гирина Л.В., Думбай И.Н., Дуленко В.И. и др. Интенсификация процесса извлечения гуминовых кислот из бурого угля при диспергировании // ХТТ. - 1985. - № 6. - С. 59-65.

Голосов С.И., Молчанов В.И. Центробежная планетарная мельница, ее технические возможности и применение в практике геологических исследований // Физико-химические изменения минералов в процессе верхтонкого измельчения. - Новосибирск, 1966. - С.5-25.

Голосов С.И., Долгов Ю.А., Молчанов В.И., Щутурова Н.А. О выделении водорода в процессе сверхтонкого измельчения // Материалы по генетический и экспериментальной минералогии. - Новосибирск, 1966. - Т.4. - С. 220-226.

Гонцов А.А. Исследование коллоидной растворимости нефтяных углеводородов с изменением температуры раствора // Геология и геофизика. - 1969. - № 5. - С. 121-123.

Гонцов А.А., Молчанов В.И., Андреева Т.А., Новгородова С.В. Некоторые физико-химические изменения углей при сверхтонком измельчении // ХТТ. - 1974. - № 4. - С. 28-32.

Гонцов А.А., Трофимова С.С. Особенности выделения сероводорода при термическом разложении различных типов горючих сланцев // ХТТ. - 1985. - № 3. - С. 11-15.

Гринберг И.В. О химической природе рассеянных битумов //

Вопросы теории происхождения и миграции нефти. – Киев, 1956. – С. 37-61.

Гринберг И.В. Вопросы генетического соотношения органического вещества керогена и природной нефти // Проблемы миграции нефти и формир. нефт. и газ. скоп. – М., 1959. – С. 329-342.

Гринберг И.В. Некоторые химические аспекты проблемы генезиса нефти (вакуумно-карбогидратный синтез глубинных углеводородов) // Проблема происхождения нефти и газа и образования их промышленных залежей. – Киев, 1966. – С. 26-48.

Губкин И.М. Учение о нефти. – М.: Гостоптехиздат, 1932. – 443 с.

Гурари Ф.Г., Казаринов В.П., Миронов Ю.К. Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирской низменности – новой нефтяной базы СССР. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1963. – 201 с.

Гурари Ф.Г., Конторович А.Э., Микуленко К.И. и др. Некоторые закономерности размещения и условия формирования залежей нефти и газа в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности и Сибирской платформы // Закономерности размещения и условия формирования нефтяных и газовых месторождений в Западно-Сибирской низменности. – М., 1967. – С. 22-37.

Гурари Ф.Г., Конторович А.Э., Микуленко К.И. Основные закономерности размещения залежей нефти и газа в мезозойских отложениях Западной Сибири и Якутии // Геологическое строение и нефтегазоносность восточной части Сибирской платформы и прилегающих районов. – М., 1968. – С. 262-270.

Двали М.Ф. Нефтематеринские свиты и принципы их диагностики. – Л.: Гостоптехиздат, 1963. – 379 с.

Дегенс Э.Т., Чилингар Дж.В., Пиерс У.Д. Об образовании нефти внутри карбонатных конкреций в миоценовых пресноводных отложениях // Органическая геохимия. Вып.I. – М., 1967. – С. 193-207.

Добрянский А.Ф. Химия нефти. – Л.: Гостоптехиздат, 1961.– 224 с.

Дубровин А.Н. К вопросу происхождения нефти эндогенным путем // Проблемы происхождения нефти и газа и условия формирования их залежей. – М., 1960. – С. 481-485.

Дьячкова И.Б., Ходаковский И.Л. Термодинамические равновесия в системах S-H_2O, Se-H_2O, Te-H_2O в интервале температур

25-300 °С и их геохимические интерпретации // Геохимия. - 1968.- № 11. - С. 1358-1375.

Екатеринина Л.Н., Андреева А.И., Артемова Н.И. и др. Гидрогенизация продуктов восстановления и экстракции угля // ХТТ. - 1981. - № 1. - С. 27-32.

Жарков М.А. О промежуточных бассейнах эпох соленакопления и парагенетической связи с соленосными сериями нефтяных и газовых месторождений // Проблемы нефтеносности Сибири. - Новосибирск, 1971. - С. 163-185.

Жарков М.А. Нефтегазоносность эвапоритовых формаций // Осадочные бассейны и их нефтегазоносность. - М., 1975. - С.102-110.

Жарков М.А. История палеозойского соленакопления. - Новосибирск: Наука, 1978. - 272 с.

Жарков М.А. Эвапоритовые бассейны (классификация, закономерности размещения) // Осадочные бассейны и их нефтегазоносность. - М., 1981. - С. 100-103.

Зелинский Н.Д. Несколько замечаний к вопросу о происхождении нефти // Академику В.И.Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности. - Т.II. - М., 1936. - С. 875-882.

Зелинский Н.Д., Лавровский К.П. Олеиновая, пальмитиновая и стеариновая кислота как материнские вещества нефти // Избр.труды. Т.I. - М; Л., - 1941. - 663 с.

Зимина Е.С., Кричко А.А., Секриеру В.И. и др. Физико-химические свойства тонкоизмельченного угля Ирша-Бородинского месторождения // ХТТ. - 1985. - № 1. - С. 34-37.

Зхус И.Д. Некоторые данные о связи глинистых минералов с битумообразованием // Геохимия каустобиолитов и их месторождений. - М., 1962. - С. 125-133.

Зхус И.Д. О значении изучения глинистых минералов для решения проблемы происхождения нефти // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. - М., 1972. - С. 404-406.

Икорникова Н.Ю. Кристаллизация магнетита и образование углеводородов в системе $CaCO_3$ - NaCl - H_2O - Fe при высоких температурах и давлениях // Докл. АН СССР. - 1960. - Т.130, № 3 . - С. 610-612.

Ипатьев В.Н. Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. - М.: Изд-во АН СССР, 1936. - 54 с.

Истомин В.Е., Королева С.М., Щербакова М.Я., Юсупов Т.С.

Исследование поверхностного слоя механически активированного кварца методом ЭПР // Поверхность. Физика, химия, механика. - 1984. - № 1. - С. 118-122.

Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлива. - М.: Химия, 1973. - 346 с.

Калинин Д.В. Об образовании магнетита контактово-метасоматических железорудных месторождений // Геохимия. - 1962. - № 7. - 624 с.

Калинин Д.В. Химические условия замещения геденбергита андрадитом (экспериментальные данные) // Докл.АН СССР. - 1967. - Т.173, № 4. - С. 891-892.

Калинко М.К. Неорганическое происхождение нефти в свете современных данных.(Критический анализ). - М.: Недра, 1968. - 336 с.

Капченко Л.Н. Связь нефти, рассолов и соли в земной коре.- Л.: Недра, 1974. - 184 с.

Карбонатные отложения - основной объект поисков и разведки новых залежей нефти и газа в Урало-Поволжье. - М.: Недра, 1982.- 150 с.

Карбонатные формации Сибири и связанные с ними полезные ископаемые. - Новосибирск: Наука, 1982. - 200 с.

Каримов А.К. Некоторые новые данные о нефтегазообразовании в осадочных отложениях // Генезис нефти и газа. - М., 1967. - С. 146-151.

Киссин И.Г., Пахомов С.И. О возможности генерации углекислоты в недрах при умеренно высоких температурах // Докл.АН СССР. - 1967. - Т.174, № 2. - С.451-454.

Конторович А.Э., Парпарова Г.М., Трушков П.А. Метаморфизм органического вещества и некоторые вопросы нефтегазоносности (на примере мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности) // Геология и геофизика. - 1967. - № 2. - С. 16-29.

Конюшая Ю.П. Открытия советских ученых. Ч.1. Физико-технические науки. 3-е изд. доп..- М., 1988. - 477 с.

Корнева Т.А., Селезнева О.Г. Исследование термических превращений активированного измельчения пирита // Изв. СО АН СССР. Сер. хим.наук. - 1983. - Вып.2. - С. 67-70.

Косолапов А.И., Косолапова М.Н., Сороко Т.И. Геохимия природных вод,газов и нефтей Якутии//Геологическое строение и нефте-

газоносность восточной части Сибирской платформы и прилегающих районов. - М., 1966. - С. 270-277.

Косыгин Ю.А. Методологические вопросы системных исследований в геологии // Геотектоника. - 1970. - № 2. - С. 20-29.

Краюшкин В.А. Месторождения нефти и газа глубинного генезиса // ЖВХО. - 1986. - № 5. - С. 581-585.

Критерии и методика прогнозирования нефтегазоносности карбонатных отложений. - М.: Недра, 1986. - 137 с.

Кропоткин П.Н., Шахварстова К.А. Твердые битумы, нефть и горючие газы в интрузиях гипербазитов, в траппах и вулканических трубках // Проблемы миграции нефти и формирования скоплений нефти и газа. - М., 1959. - С. 151-164.

Кудрявцев Н.А. По поводу образования нефти в карбонатных породах // Сов. геология. - 1959. - № 8. - С. 113-125.

Кузнецов В.Д. Поверхностная энергия твердых тел. - М.: Гостехтеориздат, 1954. - 220 с.

Кулибакина И.Б. Факторы, определяющие приуроченность залежей углеводородов к бассейнам соленакопления // Нефтегазоносность регионов древнего соленакопления. - Новосибирск, 1972. - С. 3-6.

Кухаренко Т.А. Химические преобразования органического вещества гумитов при литогенезе и гипергенезе // ХТТ. - 1981. - № 1. - С. 121-127.

Лазарев П.П. Энергия, ее источники на Земле и происхождение. - М.: Изд-во АН СССР, 1959. - 172 с.

Лайнер А.И. Производство глинозема. - М.: Металлургиздат, 1961. - 619 с.

Лапидус А.Л., Локтев С.М. Современные каталитические синтезы углеводородов из окиси углерода и водорода // ЖВХО. - 1986. - № 5. - С. 527-532.

Лебедев В.И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1957. -342 с.

Лебедев В.В., Никанорова Л.П., Хренкова Т.М., Головина Г.С. и др. Механохимическая модификация углей // ХТТ. - 1985. - № 2. - С. 35-40.

Леворсен А.И. Геология нефти. - М.: Гостоптехиздат, 1958.- 488 с.

Маржек А. Некоторые вопросы химии метаморфизма нефтей // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. - М., 1972. - С. 168-178.

Марковский Н.И. Роль палеорек в формировании нефтегазоносных толщ // М., Изв. АН СССР , Сер геол. - 1965. - № 2. - С. 112-125.

Марковский Н.И. Палеогеографический фактор нефтегазоносных толщ.- М.: Изд-во МГУ, 1970. - 53 с.

Марковский Н.И. Палеогеографические основы поисков нефти и газа. - М.: Недра, 1973. - 304 с.

Межфазовая граница ... газ - твердое тело. - М.: Мир, 1970. - 434 с.

Мизинов Н.В. Некоторые замечания по условиям формирования нефтяных и газовых месторождений в Западно-Сибирской низменности // Закономерности размещения и условия формирования нефтяных и газовых месторождений в Западно-Сибирской низменности. - М., 1967. - С. 266-270.

Молчанов В.И., Архипенко Д.К. Разложение воды продуктами тонкого измельчения минеральных веществ // Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. - Новосибирск, 1966. - С. 86-104.

Молчанов В.И. Опыты по синтезу углеводородов при тонком измельчении минеральных веществ в воде // Докл.АН СССР. - 1967.- Т.174, № 5. - С. 1185-1187,

Молчанов В.И., Архипенко Д.К., Жаркова Т.М. Проблема генезиса свободного водорода в связи с формированием осадочных толщ // Генезис и классификация осадочных толщ. - М., 1968. - С. 175-178.

Молчанов В.И. Способ получения водорода из воды. А.с. 264360 СССР. Зарегистрировано в Гос.реестре от 12 дек. 1969 г.

Молчанов В.И., Гонцов А.А. Водорастворимые органические соединения как исходные вещества нефтей // Докл.АН СССР. - 1970. - Т.191, № 3. - С. 681-683.

Молчанов В.И., Гордеева В.И., Корнева Т.А., Андреева Т.А. Диссоциация карбонатов в процессе тонкого измельчения // Механохимические явления при сверхтонком измельчении. - Новосибирск, 1971. - С. 155-161.

Молчанов В.И. Экспериментальное исследование преобразования органических веществ гуминового ряда в тонкодисперсной минеральной среде // Органическое вещество нефтегазопроизводящих пород - основной источник нефти и газа. - Ташкент, 1972а. - С. 55-56.

Молчанов В.И. Выступление в прениях // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. - М., 1972б. - С.284-286.

Молчанов В.И. Исследование тонкодисперсных минеральных систем в связи с генерацией водорода и образованием битумоидов // IУ Всесоюз .симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел. - М., 1973. - С. 228-229.

Молчанов В.И. Механохимические превращения угольного вещества // Сб. работ ин-та горного дела Словацкой Академии наук.- Кошице, 1976. - С. 80-85.

Молчанов В.И. Генерация водорода в литогенезе. - Новосибирск: Наука, 1981. - 142 с.

Молчанов В.И., Юсупов Г.С. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов. - М.: Недра, 1981. - 160 с.

Молчанов В.И., Селезнева О.Г. Образование сульфат-ионов, элементарной серы и гидросульфатов железа при сверхтонком измельчении пирита // Геология и геофизика. - 1982. - № 10. - С. 142-144.

Молчанов В.И. Водород в составе газов калийных солей и сульфатов // Нефтегазоносность регионов древнего соленакопления. - Новосибирск, 1982. - С. 136-140.

Молчанов В.И., Селезнева О.Г. Физическое моделирование процессов нефтеобразования в осадочных породах // Геохимические поиски месторождений нефти и газа..- Иркутск, 1987. - С. 49-50.

Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. - М.: Недра, 1988. - 208 с.

Молчанов В.И. Механохимическая модель природного нефтегазообразования // XI Всесоюз. симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел: Тезисы . - Чернигов, 1990. - Т.I. - С. 100-101.

Молчанов В.И., Карпов Г.А., Осипов С.Л. Парагенез "рудоотложение-нефтеобразование" // Геология и геофизика. - 1990. - № 11. - С. 143-146.

Наливкин Д.В. Учение о фациях. - Т.I. - М.; Л., 1955. - 534 с.

Наливкин В.Д., Евсеев Г.П., Зелинченко И.А. и др. Роль процессов преобразования органического вещества и нефтей в распределении нефтяных и газовых залежей Западной Сибири // Геология нефти и газа. - 1969. - № 9. - С. 6-12.

Наметкин С.С. Химия нефти. - М.: Изд-во АН СССР, 1955. - 544 с.

Нестеров И.И. Критерии прогнозов нефтегазоносности. - М.: Недра, 1969. - 335 с.

Оборин А.А., Галкин В.И., Бичурин Б.А., Шишкин М.А. Генезис рассеянных УВ газов в калийных солях Верхнекамского месторождения // Соленосные формации и практическое значение их изучения. - Новосибирск, 1979. - Т. II. - С.119.

Океанографическая энциклопедия. - Л.: Гидрометиоиздат,1974. - 631 с.

Орленок В.В. К расчету баланса эндогенных поступлений и фотолитических потерь земной гидросферы // Докл. АН СССР. - 1987. - Т.296, № 5. - С. 1191-1194.

Осадочные бассейны и их нефтегазоносность. - М.: Изд-во МГУ, 1981. - 377 с.

Осадчий В.Г., Чекалюк Э.Б. Геотермическая активность как один из критериев размещения углеводородов в осадочном чехле // Проблема происхождения нефти и газа и образование их промышленных залежей. - Киев, 1966. - С. 98-104.

Осипова А.И. О катагенных изменениях нефтеносных карбонатных пород // Химия земной коры. - М., 1964. - Т.II. - С.415-427.

Основы прогноза урановорудных провинций и районов. - М.: Недра, 1986. - 203 с.

Перельман А.И. Геохимические аспекты энергетики стратисферы // Литология и полез.ископаемые. - 1981. - № 4. - С. 142-146.

Петерсилье И.А. Углеводородные газы и битумы интрузивных массивов центральной части Кольского полуострова // Проблема происхождения нефти и газа и условия формирования их залежей. - М., 1960. - С. 496-501.

Петерсилье И.А., Андреева Е.Д., Свешникова Е.В. Углеводородные газы и дисперсные битумы в горных породах некоторых щелочных массивов Сибири // Докл.АН СССР. - 1965. - Т.161, № 3. - С. 670-672.

Петров А.А., Бедов Ю.А., Пустильникова С.Д., Ситянская Л.З. Получение нефтяных углеводородов из жирных кислот термокаталитическим путем // Среда и процессы нефтеобразования. - М., 1964. - С. 37-61.

Печорин О.М. О термокаталитических процессах и генерации

углеводородов в скважине // Геология нефти и газа. - 1971. - № 1. - С. 22-23.

Пиковский Ю.И., Башкиров А.Н., Новак Ф.И. О каталитической активности некоторых осадочных горных пород в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода // Докл.АН СССР. - 1965. - Т.161, № 4. - С. 947-948.

Погребнов Н.И., Хрусталева Г.К., Гонцов А.А. Генезис горючих сланцев и их место в ряду каустобиолитов // Угольные бассейны и условия их формирования. - М., 1983. - С. 150-157.

Полдерварт А. Химия земной коры (Приложение. Химическая эволюция земной коры) // Земная кора. - М., 1957. - С. 150-154.

Поливанова А.И. Распределение и происхождение основных запасов метана и H_2S в зависимости от распространения соленосных отложений // Соленосные формации и практическое значение их изучения. - Новосибирск, 1979. - Т.1. - С. 77-78.

Поливанова А.И. Распределение и происхождение основных запасов метана и сероводорода в зависимости от распространения соленосных отложений // Нефтегазоносность регионов древнего соленакопления. - Новосибирск, 1982. - С. 121-129.

Порфирьев В.Б. Проблема нефтеобразования в свете современных данных. - Л.; М.: Гостоптехиздат, 1941. - 112 с.

Порфирьев В.Б. "Протонефть" современных теорий нефтеобразования // Изв. АН СССР. Сер.геол., 1955. - № 6. - С. 14-28.

Порфирьев В.Б. Основные положения теории образования нефти и рассеянных и гомогенных форм органического вещества // Вопросы теории происхождения и миграции нефти. - Киев, 1956. - С. 5-36.

Поспелов Г.Л., Козлова Л.Е., Гонцов А.А. Возможные механизмы образования нефтяных залежей из водонефтяных растворов в продуктивной гидродинамической системе // Генезис нефти и газа.- М., 1967. - С. 381-388.

Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. - М.: Недра, 1972. - 632 с.

Пустильникова С.Д., Бедов Ю.А., Оситянская Л.З., Петров А.А. Получение нефтяных углеводородов из жирных кислот термокаталитическим путем // Среда и процессы нефтеобразования. - М., 1964. - С. 37-61.

Пустильникова С.Д., Земскова З.П., Арефьев О.А. и др. О генезисе нормальных парафиновых углеводородов нефти // Происхожде-

ние нефти и газа и формирование их месторождений. – М., 1972. – С. 367-372.

Радченко О.А. Геохимические закономерности размещения нефтеносных областей мира. – Л.: Недра, 1965. – 314 с.

Радченко О.А. О сернистых нефтях, их составе, генезисе и роли в массе мировой нефти // Генезис нефти и газа. – М., 1967.– С. 209-217.

Распределение газов в термальных водах СССР (Объясн.зап. к карте м-ба 1:5 000 000) / Щербаков А.В., Козлова Н.Д., Смирнова Г.Н. – М.: Наука, 1972. – 61 с.

Рассел У. Основы нефтяной геологии. – Л.: Гостоптехиздат, 1958. – 619 с.

Рогозина Е.А. Газовая фаза различных типов рассеянного органического вещества // Генезис нефти и газа. – М., 1967. – С. 82-87.

Родин Л.Е., Базилевич Н.И., Розов Н.Н. Биологическая продуктивность растительности земной суши и океана и факторы ее определяющие // Человек и среда обитания. – Л., 1974. – С. 160-175.

Родионова К.Ф. Геохимия рассеянного органического вещества и нефтематеринские породы девонских отложений Волго-Уральской нефтегазоносной области: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин.наук. – М., 1965. – 41 с.

Ронов А.Б. Вулканизм, карбонатонакопление, жизнь // Геохимия. – 1976. – № 8. – С. 1252-1277.

Рудаков Г.В., Никонов В.Ф. Современное состояние теории глубинного происхождения нефти и пути ее дальнейшего развития // Сов. геология. – 1966. – № 3. – С. 129-139.

Руденко А.П., Кулакова И.И. Физико-химическая модель абиогенного синтеза углеводородов в природных условиях // ЖВХО. – 1986. – № 5. – С. 518-526.

Салаи А. Роль гумусовых кислот в геохимии урана и их возможная роль в геохимии других катионов // Химия земной коры. – М., 1964. – Т.П. – С. 428-442.

Саранчук В.И., Рекун В.В., Пащенко Л.В. Изменение свойств углей в процессе подготовки к дроблению // ХТТ. – 1981. – № 1. – С. 99-104.

Саранчук В.И., Тамко В.А. Термическая деструкция бурого угля в присутствии неорганических соединений различных классов // ХТТ. – 1986. – № 1. – С.90-95.

Сенюков В.М., Талдыкина Н.Н. К вопросу о значении органических кислот, растворенных в пластовых водах, в образовании углеводородов // Геология газоносных районов СССР. - М., 1964. - С. 162-167.

Сенюков В.М., Талдыкина Н.Н. Некоторые экспериментальные данные по преобразованию органических веществ биогенных илов в углеводороды // Материалы по геологии газоносных районов СССР. - М., 1967. - С. 318-325.

Сердюк З.Я., Бочатко Е.В., Залезаева Л.В. и др. Постседиментационные преобразования карбонатных пород палеозоя Западной Сибири // Карбонатные формации Сибири и связанные с ними полезные ископаемые. - Новосибирск, 1982. - С. 45-50.

Смагунов В.И., Рейнгольд Б.М., Молчанов В.И. Об особенностях окисления пирита, активированного сверхтонким измельчением // Журнал прикладной химии. - 1976. - Т.49, вып. 10. - С.2339-2341.

Снарский А.Н. Органическое происхождение нефти и проблема глубинной нефти // Изв. вузов. Нефть и газ. - 1967. - № 11. - С. 119-121.

Соколов В.А. Очерки генезиса нефти. - М.: Гостоптехиздат, 1948. - 460 с.

Соколов В.А. Происхождение нефти // Памяти академика И.М.Губкина. - М., 1951. - С. 212-228.

Соколов В.А. Процессы образования и миграции нефти и газа. - М.: Недра, 1965. - 276 с.

Соколов В.А. Органическое и неорганическое образование углеводородов в природе // Генезис нефти и газа. - М., 1968. - С. 113-133.

Соколов В.А. Процессы образования нефти и газа // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. - М., 1972. - С. 16-39.

Соколов В.Л., Собцева Н.И., Симоненко В.Ф. и др. Моделирование процессов термокаталитического превращения органического вещества в естественных геологических условиях // Генезис нефти и газа. - М., 1968. - С. 103-109.

Соленосные формации и практическое значение их изучения. - Новосибирск: Изд.ИГиГ СО АН СССР, 1979. - Т.I. - 164 с.; Т.II. - 168 с.

Среда и процессы нефтеобразования. – М.: Наука, 1964. – 168 с.

Стадников Г.Л. Происхождение углей и нефти. – Л.: ГОНТИ, 1931. – 261 с.

Стадников Г.Л. Происхождение углей и нефти. – М.: Изд-во АН СССР, 1937. – 224 с.

Страхов Н.М. Закономерности возникновения и распределения осадочных полезных ископаемых // Природа. – 1954. – № 4. – С. 21-32.

Страхов Н.М. Формы железа в отложениях Черного моря // К познанию диагенеза осадков. – М., 1959. – С. 92-120.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – Т.1. – 212 с.

Татарский В.Б. Литология нефтеносных карбонатных пород Средней Азии и происхождение нефтеносных доломитов. – Л.; М.: ГОНТИ, 1939. – 89 с.

Теодорович Г.И. Сидеритовая геохимическая фация морей и вообще соленых вод как нефтепроизводящая // Докл.АН СССР. – 1949. – Т.69, № 2. – С. 227-230.

Теодорович Г.И. О нефтепроизводящих породах // Нефт.хоз-во. – 1954. – № 8. – С. 52-55.

Теодорович Г.И., Полонская Б.Я. Минералого-геохимические особенности нефтепроизводящих отложений // Вопросы седиментологии. – М., 1960. – С. 21-26.

Теодорович Г.И. О формировании и диагностических признаках нефтепроизводящих свит // Общие принципы формирования битуминозных свит на примере Волго-Уральской провинции. – М., 1965. – С. 5-68.

Тимофеев П.П., Щербаков А.В. Проблемы энергетики осадочного процесса // Литология и полез .ископаемые. – 1971. – № 1. – С. 3-22.

Тимофеев П.П., Щербаков А.В. Общий обзор проблемы "Энергетика осадочного процесса" // Литология и полез. ископаемые. – 1981. – № 4. – С. 3-4.

Тимофеев П.П., Щербаков А.В., Ильин В.А. Энергетика гипергенеза // Литология и полез.ископаемые.– 1981. – № 4. – С. 5-17.

Тихомолова Т.В., Пустильникова С.Д., Петров А.А. О составе бензинов, полученных при термокатализе жирных кислот // Генезис нефти и газа. – М., 1968. – С. 88-94.

Тихомолова Т.В., Пустильникова С.Д., Петров А.А. Влияние природного исходного материала на состав образующихся легких углеводородов // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. - М., 1972. - С. 372-377.

Трофимук А.А. Проблема диагностики нефтематеринских свит// Геология и геофизика. - 1963. - № 4. - С. 116-120.

Трофимук А.А., Черский Н.В., Царев В.П., Сороко Г.И. Новые данные по экспериментальному изучению преобразования ископаемого органического вещества с использованием механических полей // Докл.АН СССР. - 1981. - Т.257, № 1. - С. 207-211.

Трофимук А.А., Нестеров И.И., Геодекян А.А. Принципы обоснования теорий нефтегазообразования и формирования залежей углеводородов // Изв.АН СССР. Сер.геол., 1983а. - № 12. - С.13-17.

Трофимук А.А., Черский Н.В., Царев В.П. и др. Сейсмотектонические процессы - фактор, вызывающий преобразование органического вещества осадочных пород // Докл.АН СССР. - 1983б. - Т.271, № 6. - С. 1460-1464.

Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. - М.: Наука, 1975. - 335 с.

Условия образования нефти и газа в осадочных бассейнах. -М.: Наука, 1977. - 240 с.

Успенский В.А., Радченко О.А. К вопросу генезиса типов нефтей. - М.; Л.: Гостоптехиздат, 1947. - 79 с.

Успенский В.А. Современное состояние геохимии нефти: Краткий курс лекций, прочитанных в НГУ. - Новосибирск, 1962. - 87 с.

Ферсман А.Е. Геохимия. Т.П. - Л.: ГОНТИ, 1934. - 354 с.

Флоровская В.Н., Пиковский Ю.И. К вопросу о значении гидротермальных явлений при формировании залежей нефти и газа // Геология руд.месторождений. - 1971. - Т.13, № 5. - С. 98-104.

Флоровская В.Н., Пиковский Ю.И., Оглоблина А.И., Раменская М.Е. Роль гидротермальных факторов в эволюции углеродистых веществ и формировании скоплений нефти и газа // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. - 1986. - № 5. - С. 562-569.

Фрост А.В. Роль глин при образовании нефти и газа // Происхождение нефти и природного газа. - М., 1947. - С. 65-70.

Фрост А.В., Осницкая Л.К. К вопросу о происхождении нефти // Памяти академика И.М.Губкина. - М., 1951. - С. 229-239.

Фундаментальные исследования (химические науки). - Новосибирск, 1977. - С. 89-96.

Хайнике Г. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. – 582 с.

Хант Дж.М. Происхождение нефти в карбонатных породах // Карбонатные породы. Т.П. – М.: Мир, 1971. – С. 166–188.

Харичков К.В. Минералогия углерода или органическая минералогия. – Тифлис, 1911. – 54 с.

Хесс Х.Х. Серпентиниты, орогенез и эпейрогенез // Земная кора. – М.: ИЛ, 1957. – С. 403–422.

Хмелевская Л.В. Глубинный водород и его роль в генезисе нефти // Изв.АН СССР. Сер.геол. – 1947. – № 4. – С. 107–116.

Хренкова Т.М., Лебедев В.В., Голденко Н.Л., Головина Г.С. Характер изменения свойств углей при размоле // ХТТ. – 1975. – № 1. – С. 11–17.

Хренкова Т.М., Кирда В.С., Кошевник А.Ю., Андреева А.И. Изучение продуктов механохимических превращений коксового угля // ХТТ. – 1984а. – № 2. – С. 30–34.

Хренкова Т.М., Голденко Н.Л., Кирда В.С. Строение растворимых в хлороформе продуктов механохимических превращений каменных углей // ХТТ. – 1984б. – № 3. – С. 27–31.

Хренкова Т.М., Голденко Н.Л., Зимина Е.С. Влияние диспергирования на реакционную способность углей при гидрогенизации // ХТТ. – 1986. – № 1. – С. 82–84.

Хрусталев Ю.А., Хренкова Т.М., Лебедев В.В. и др. Механоэмиссионные и механохимические эффекты, сопровождающие измельчение углей // Докл. УШ Всесоюз. симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. – Таллин, 1986. – С. 100–104.

Цветков А.И., Вальяшихина Е.П. О гидратации и окислении слюд // Изв.АН СССР. Сер. геол. – 1956. – № 5. – С. 74–83.

Чайковская Э.В. Выступления в прениях // Проблема происхождения нефти и газа и условия формирования их залежей. – М., 1960а. – С. 332–334.

Чайковская Э.В. К вопросу карбонатных нефтематеринских отложений Туруханского и Норильского районов // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1960б. – № 1. – С. 19–25.

Чекалюк Э.Б. Нефтепродуктивный слой верхней мантии Земли// Происхождение нефти и газа и формирование их промышленных залежей. – Киев, 1971. – С. 37–51.

Чекалюк Э.Б. Выступление в прениях // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. – М., 1972. – С.268–271.

Чекалюк Э.Б. Нефтепроизводящий слой верхней мантии Земли // Влияние эндогенных процессов на формирование залежей нефти и газа. - Л., 1978.

Черский Н.В., Царев В.П. Влияние слабых акустических полей на преобразование ископаемого органического вещества // Геология и геофизика. - 1977. - № 12. - С. 88-98.

Черский Н.В., Царев В.П., Николаев С.В. Оценка роли природных механических процессов в преобразовании органического вещества // Новые данные о процессах генерации и миграции углеводородов. - Якутск, 1979. - С. 4-29.

Черский Н.В., Царев В.П. Механизмы синтеза УВ из неорганических соединений в верхних горизонтах земной коры // Докл. АН СССР. - 1984. - Т.279, № 3. - С. 730-735.

Черский Н.В., Мельников В.П., Царев В.П. Явление генерации углеводородов из предельно окисленных соединений углерода и воды // Докл. АН СССР. - 1986. - Т.288, № 1. - С. 201-204.

Четина О.В., Исагулянц Г.В. Химические аспекты прямого ожижения угля // ХТТ. - 1986. - № 1. - С. 53-65.

Швецов П.Ф. Генерация тепла при катагенезе глинистых осадков за счет аккумулированной ими солнечной энергии // Сов.геология. - 1973. - № 4. - С. 37-48.

Юркевич И.А. К методике фациально-геохимических исследований терригенных пород как среды нефтегазообразования // Среда и процессы нефтеобразования. - М., 1964. - С. 144-153.

Юркевич И.А. Некоторые вопросы происхождения нефти и оценки перспектив нефтеносных недр // Там же. - С. 5-37.

Якуцени В.П. Закономерности формирования залежей гелиеносных газов. - Л.: Гостоптехиздат, 1963. - 132 с.

Baillie A.D., Vecsey G.E. Metamorphism in the Middle Devonion rift complex of nothevn-eastevn British Columbia, Canada. Abctrakts of the Proceedings of the Intern. sympos. on the devonian system. Calgary Canada, sept, 1967.

Fricke R., Gwinner E. Über die guantitative Ertassung von unregelmäjigen Gitterstörungen und Beimengungen von amorphen Material bei aktiven Stoffen // Z. Phys. - 1938. - Bd. 183, H. 3. S. 165-176.

Gehman H.M.Jr. Organic matter in limstones // Geochim. et Cosmochim. Acta. - 1962. - V.26. - P. 885-897.

Grim R.E. Clay miniralogy. - New-York, 1953. - 384 p.

Kölbel H., Engelhardt F. // Erdöl und Kohle. - 1952. - Bd.5, H.1. - S. 165.

Muir J.L. Anhydrite-Gypsum Problem of Blaine Formation, Oklahoma // Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.-1934.-V.18, N 19.- P. 225

Hawkes H.E. Free Hydrogen in Genesis of Petroleum // Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol. - 1972.-V.56, N 11.-P.2268-2270.

Owen E.W. Petroleum in carbonate rocks // Bull. Amer. Ass. Petrol.Geol. - 1964. - V.48. - P. 1727-1730.

Pourbaix M.J.N., Van Muylder J., Zhoubov N. Atlas d' Equilibres Elektrochimigues a 25 °C. - Paris Gauthier-Villars, 1963. - 438 p.

Sato M. Oxidation of sulfide ore bodies. 1 Geochemical anviron interms of Eh // Econ. Geol. - 1960. - V.55, N 5.-P.928-961.

ПРЕДИСЛОВИЕ 3
ВВЕДЕНИЕ 5
Глава I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ В ТОЛЩЕ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД I2
I.I. Физико-химические условия органического синтеза I2
I.2. Геохимические условия образования органических веществ в природе I7
I.3. Восстановление водорода как необходимое условие синтеза углеводорода 20
I.4. Энергетические основы природного нефтегазообразования 35
Глава 2. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ 52
2.I. Технические средства активации веществ механическими силами 52
2.2. Методика лабораторных исследований природных физико-химических процессов, обусловленных механоактивацией 60
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДОРОДА И СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ 68
3.I. Взаимодействие воды с окисляющимся минеральным веществом 68
3.2. Превращения угольного вещества активированного измельчением в водородгенерирующих минеральных системах 82
3.3. Превращения растворенных в воде органических веществ под влиянием активированных измельчением минеральных веществ I28
3.4. Взаимодействие карбонатного углерода с водородом в момент его выделения I39
Глава 4. НЕФТЕОБРАЗОВАНИЕ В СВЕТЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ I56
4.I. Гипотеза нефтематеринских свит I56
4.2. Гидрогеологическая гипотеза I69

4.3. Гипотеза нефтеобразования за счет карбонатного углерода 179
Глава 5. ПРИВЛЕЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПРИ ОБСУЖДЕНИИ ПРИРОДНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ 183
5.1. Региональность размещения залежей нефти и газа в свете экспериментальных данных 183
5.2. Главная фаза нефтеобразования 186
5.3. Приуроченность нефтяных и газовых месторождений к прибрежным отложениям, шельфу, дельтам и палеодельтам рек 187
5.4. Две генетические линии нефтеобразования . . . 190
5.5. Потенциальная нефтеносность артезианских бассейнов 192
5.6. О связи угленосных и нефтеносных бассейнов. . 195
5.7. Ассоциация "карбонаты и нефть" 196
5.8. Приуроченность месторождений нефти и газа к эвапоритовым бассейнам 199
5.9. Ассоциация "нефть и гелий" 204
5.10. Ассоциация "серпентиниты и нефть" 207
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 213
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 224

244
3
732
1

Утверждено к печати
Институтом геологии СО РАН

Редакторы О.А.Боброва, Р.Н.Ильина

Технический редактор О.М.Вараксина

Подписано к печати 03.06.92.
Бумага 60x84/16. Печ.л.15,25. Уч.-изд.л.14,3.
Тираж 500. Заказ 182. Цена договорная.

Объединенный институт геологии, геофизики
и минералогии СО РАН
Новосибирск,90. Ротапринт.

5309