

**НАКОПЛЕНИЕ
И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ
СЕДИКАХИТОВ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МЕЖДУВЕДОМСТВЕННЫЙ ЛИТОЛОГИЧЕСКИЙ КОМИТЕТ

НАКОПЛЕНИЕ И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СЕДИКАХИТОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"
Москва 1979

Сборник содержит материалы V Всесоюзного семинара по органическому веществу современных и ископаемых осадков (Москва, июнь 1976 г.), а также работы, специально подготовленные для настоящего издания. В статьях обсуждаются самые различные аспекты накопления и последующего преобразования органического вещества как на стадии диагенеза, так и на различных градациях прото- мезо- и апокатагенеза. Значительное внимание уделено различным методам изучения органического вещества. Одна из публикаций посвящена этимологии слова "нефть".

Ответственные редакторы:

член-кор. АН СССР *Н.Б. ВАССОЕВИЧ*,

член-кор. АН СССР *П.П. ТИМОФЕЕВ*

Накопление и преобразование седиментитов

Утверждено к печати Междуведомственным литологическим комитетом

Редактор издательства *Н.М. Митяшов*. Художественный редактор *И.Ю. Нестерова*
Технический редактор *Н.А. Посканина*

ИБ № 16362

Подписано к печати 19.10.79. Т — 13579. Формат 70х108 1/16. Бумага офсет. № 1.
Усл.печ.л. 2С, J + 0,1 вкл. Уч.-изд.л. 21,9. Тираж 650 экз. Тип. зак. 092. Цена 3р. 70к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90;
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий сборник является шестым в серии сборников материалов Всесоюзных семинаров, организуемых секцией нефтяной литологии Междуведомственного литологического комитета (до 1976 г. — Комиссии по осадочным породам при Отделении геологии, геофизики и геохимии Академии наук СССР) и посвященных проблеме "Органическое вещество современных и ископаемых осадков". Первый сборник под таким именно названием вышел в свет в издательстве "Наука" в 1971 г.; второй ("Природа органического вещества современных и ископаемых осадков") — в 1973 г.; третий ("Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения") — в 1974 г.; четвертый ("Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков") — в 1976 г. и, наконец, пятый ("Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков") — в 1978 г. Данный, шестой, сборник, содержит 22 статьи, большая часть которых принадлежит видным специалистам в области литологии и геохимии, известным не только в нашей стране, но и за рубежом (Я.М. Аммосова, С.Н. Белецкая, Л.И. Боголюбова, А.Н. Гусева, Г.С. Калмыков, А.И. Конюхов, П.Н. Куприн, А.В. Лапо, Е.С. Ларская, И.Е. Лейфман, Н.В. Лопатин, С.Г. Неручев, Г.М. Парларова, Е.А. Романкевич, П.П. Тимофеев и др.).

Сообщения в данном сборнике по-прежнему касаются самых различных аспектов изучения *органического вещества* (ОВ), участвующего в литогенезе, однако именуется сборник уже несколько иначе. — традиционное выражение "органическое вещество современных и ископаемых осадков" заменено одним термином — *седиментиты*, предложенным Н.Б. Вассоевичем лет 10 тому назад.

Как известно, научный термин должен быть однозначным. Этому важнейшему требованию не отвечает прилагательное "органический" (-ая, -ое)", употребляемое то в его первоначальном, *биологическом*, значении, то во вторичном, более позднем, *химическом* значении. Некоторые важные термины, содержащие в качестве терминозлемента слово "органический", трактуются разными учеными различно, и это является причиной сетований. Например, видные битуминологи из ВНИГРИ — старейшего нефтяного института страны — В.А. Успенский, О.А. Радченко, А.И. Горская и А.П. Шишкова писали в ответственном справочнике¹ о "несоответствии формальных рамок понятия "битуминология" действительному содержанию этой области исследований...". И дальше: "Едва ли можно удовлетвориться и досадно громоздким термином "геохимия органического вещества", явно нуждающимся в дальнейшем усложнении. Применяющийся иногда термин "органическая геохимия", являющийся прямым слепком термина "органическая химия", не вполне правомерен терминологически, антипода его — "неорганической геохимии" — не существует; кроме того, этот термин (как и выражение "геохимия органического вещества") ставит обсуждаемую область исследования в положение, равноценное (в смысле наименования), таким разделам классической геохимии, как геохимия железа, геохимия углерода и др. Между тем геохимия органического вещества, будучи бесспорно геохимической дисциплиной, по своей структуре принципиально отлична от любого рода разделов классической геохимии, и это должно ощущаться в ее наименовании.

¹ В.А. Успенский, О.А. Радченко, А.И. Горская, А.П. Шишкова. Методы битуминологических исследований. М.: Недра, 1975, с. 6—7.

Не страдая склонностью к поспешному терминотворчеству и оставляя пока вопрос о наименовании открытым, мы в рамках данной книги чисто условно сохраняем название "геохимия органического вещества" и явно слишком узкий термин "битуминология". Термин, вполне отвечающий требованию, со временем, бесспорно, будет кем-то предложен.

Нет единомыслия в том, что такое "органическое вещество". Так, например, если проф. Бристольского университета Дж. Эгlington² понимает под органическими веществами все соединения, содержащие углерод, включая CO_2 , CaCO_3 и т.д., то голландский проф. М. Руттен предлагает вернуться к "первоначальному" смыслу терминов "органическое" и "неорганическое"... Органическими в таком случае мы будем называть соединения, созданные организмами"³.

Необходимо было как-то избавиться от всех досадных неопределенностей, усугубившихся в связи с появлением таких неудачных терминов, как "бионеорганическая химия" и других, заставляющих вспомнить о существовании катахрез. Автор решил отказаться от употребления слова "органический" в химическом смысле (т.е. ликвидировать последствия ошибки шведского химика), а для "органических соединений" использовать новый термин. Надо было подойти к этому делу, представлявшемуся многим чуть ли не кощунственным и/или безнадлежащим из-за вековой традиции, с большой осторожностью. Поэтому автор обратился к истории органической химии, с тем, чтобы выяснить, как, по мнению химиков, следовало бы именовать эту науку. В данном "Предисловии" можно ограничиться краткой справкой. Выдающийся немецкий химик К. Шорлеммер весьма убедительно обосновал предпочтительность названия — "химия углеводов и их производных".

Стоит отметить, что К. Шорлеммер "находился в постоянном активном творческом общении с Марксом и Энгельсом, у которых он учился методу материалистической диалектики и которым он служил своеобразным консультантом по вопросам естествознания..."⁴.

Д.И. Менделеев, в § 1 своего краткого курса "Органической химии" писал: "Углеводородистые соединения, типом которых служат вещества, образующие тела животных и растений (т.е. организмов), называются "органическими" (курсив мой. — Н.В.)"⁵. Позже, в неоднократно переиздававшихся "Основах химии" великий химик снова упомянул об углеводородистых соединениях: "Область соединений углерода так велика, что составляет особую отрасль химии, носящую название органической химии, т.е. углеводородистых, или, лучше, углеводородистых соединений"⁶.

Много лет спустя, в 1928 г., В.И. Збарский и В.А. Энгельгардт, подводя итоги успехам биохимии в СССР за десять лет (1917—1927 гг.) и подчеркивая, что "Деление химии на органическую и неорганическую является поэтому в настоящее время анахронизмом...", утверждали: "То, что раньше носило название органической химии, должно сейчас носить название химии углеводородистых соединений, что многими авторами уже применяется"⁷.

Органическую химию, однако, правильнее называть, вслед за Д.И. Менделеевым, химией углеводородистых соединений, ибо, как обоснованно подчеркивал выдающийся румынский химик К.Д. Неницеску, "из всех элементов наибольшее число соединений образует водород, а не углерод, как обычно принято считать"⁸.

Многие химики отмечали, что водород нельзя исключить при определении "органических соединений", так как "...свойства их обуславливаются... теми свойствами,

² G. Eglinton. Organic Geochemistry. Berlin, 1969, p. 68.

³ М. Руттен. Происхождение жизни. М.: Мир, 1973, с. 74.

⁴ Б.М. Кедров, А.П. Огурцов. Марксистская концепция истории естествознания. XIX век. М.: Наука, 1978, с. 480.

⁵ Д.И. Менделеев. Органическая химия. СПб., 1861, с. 3.

⁶ Д.И. Менделеев. Основы химии. 13-е изд. М.; Л. 1947, т. I, с. 249.

⁷ В.И. Збарский, В.А. Энгельгардт. Успехи биохимии СССР за 10 лет. — В кн.: Наука и техника СССР 1917—1927 гг. М.: Работник просвещения, 1928, с. 117.

⁸ К.Д. Неницеску. Органическая химия. М.: ИЛ., 1963, с. 13.

которые проявляет углерод в соединении с водородом"⁹. "В громадном большинстве органические соединения содержат водород"¹⁰.

Исходя из того, что именно углерод и водород являются самыми основными элементами соединений, до сих пор неудачно именуемых "органическими", автор предложил для них следующий акроним на основе аббревиатуры трех слов — carbon + hydrogen + gen = *сahун*, или *кахин*.

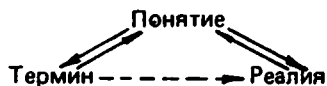
Итак, *кахины* — это все углеводородистые соединения (могущие и очень часто содержащие гетероэлементы), независимо от их происхождения (вопреки взглядам М. Руттена), т.е. "органические" в традиционном химическом смысле слова (без поправки Дж. Эглинтон).

Вместо двусмысленного выражения, широко используемого в геологических и геохимических описаниях — "органическое вещество", был предложен термин *кахит* (обычно употребляемый во множественном числе). *Кахиты* — это состоящие из кахинов минералы, минералоиды, породы, а в основном — различные смеси кахинов в оболочках Земли (а также на Луне и других космических телах).

Используя соответствующие префиксы к термину кахиты, можно создать систему терминов — терминклатуру. Так, для кахитов, взвешенных или растворенных в водах, можно использовать *аквакахиты*, для кахитов в осадках и осадочных породах (седиментитах) — *сидикахиты* (с аббревиатурой — СК); для кахитов в почвах — *педокахиты*"; для биогенных кахитов — *биокахиты*; для абиогенных — *абиокахиты*.

Можно надеяться, что новая терминология (терминклатура), лишенная недостатка, допущенного Й.Я. Берцелиусом, постепенно, как это обычно бывает с неологизмами, завоеует признание. Ведь не зря говорят "лучшее — враг хорошего", а тем более, добавим... — "плохого".

Уделив в данном "Предисловии" внимание вопросам терминклатуры, мы следовали установившейся традиции, безусловно полезной в связи с крайним неблагополучием на *понятийно-терминологическом* фронте. Можно напомнить, что в четвертом сборнике (1976 г.) были сформулированы современные требования к терминологии и приведен *семантический треугольник*, идея которого принадлежит знаменитому немецкому логик Г. Фреге. Этот треугольник символизирует *триединство реалии* (объекты, явления), *понятия* (определения) и *термина* (названия), укладывается, если так можно сказать, в три слова "*предмет смысла имени*", или — *название понятия* (предмета) об объекте. В свое время этот принцип был хорошо сформулирован применительно к "физическим наукам" А. Лавуазье. К великому сожалению, еще немало узких специалистов, даже не подозревающих о существовании и/или об исключительной важности принципа триединства *реалии* — *понятия* — *термина* для логически и семантически правильных суждений.



В том же сборнике 1976 г. подчеркивались требования нашего века, века гибридизации и интеграции наук — создание общенаучной, междотраслевой, "сквозной" терминклатуры, по возможности международной.

В следующем, пятом, сборнике (1978 г.) была помещена специальная статья, в которой отмечалась невероятная путаница, связанная с терминами "битум", "битуминит", "битуминизация" и т.д. К сожалению, отдельные, консервативно настроенные геологи продолжают называть экстракты, извлекаемые органическими растворителями (хлороформом, спиртобензолом и т.д.), битумами и/или писать — "битум и нефть" (это, с логической точки зрения, равнозначно выражениям — "растения и водоросли", "минералы и кварц" и т.п.).

В той же статье обосновывалась целесообразность положить предел двусмысленности (вернее — "трисмысленности") прилагательного "органический", т.е. обсуждался вопрос, затронутый в данном "Предисловии".

⁹ Л.Ж. Гендерсон. Среда жизни. Л.: Госиздат, 1924, с. 135.

¹⁰ Б.А. Павлов, А.П. Терентьев. Курс органической химии. М.: Химия, 1965, с. 18.

Наибольшее число статей (13 из 22) посвящено непосредственно результатам изучения органического вещества (седикахитов) в целом или его компонентов, а также их влиянию на накопление в осадках некоторых химических элементов. Обсуждаются самые различные аспекты накопления и преобразования ОВ как на ранних стадиях осадочного процесса, начиная с седиментогенеза и диагенеза, так и на этапах прото-, мезо- и апокатагенеза. Почти во всех статьях речь идет о рассеянных формах седикахитов, резко преобладающих в природе, но не оставлены без внимания и ископаемые угли.

Как всегда, в ряде статей (четвертая часть общего числа) рассматриваются вопросы *методики изучения СК и/или их компонентов*. Участники семинаров отдают себе отчет в справедливости признания огромного значения методов нашими выдающимися учеными, акад. И.П. Павловым, А.Е. Ферсманом, Л.Д. Ландау и др. И.П. Павлов всегда подчеркивал, что "метод держит в руках судьбу исследователя".

Наконец, три статьи посвящены разным проблемам. В одной из них освещается по-новому этимология древнего слова "нефть", в отношении толкования истории и смысла которого до сих пор в литературе существуют неправильные представления. В статье Н.В. Лопатина, разработавшего методику определения градаций катагенеза путем вычисления "суммарного импульса тепла" (эта методика получила широкий резонанс во многих странах), речь идет о наиболее резких границах на шкале катагенеза СК. Завершается сборник понятийно-терминологической статьей Е.М. Заславского о гуминовых кислотах.

Хочется думать, что данный сборник со столь многогранной тематикой будет полезен широкому кругу литологов и геохимиков.

Н.Б. Вассоевич

СЕДИКАХИТЫ НА ЭТАПАХ СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА, ДИАГЕНЕЗА И РАННЕГО КАТАГЕНЕЗА

Е.А. Романкевич

УСПЕХИ ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МОРЯХ И ОКЕАНАХ

Синтез и разложение в морях и океанах крупных масс органического вещества (ОВ) во многом определяет их геохимический облик и сказывается почти на всех процессах седиментогенеза и диагенеза.

Одним из первых подтвердил количественными расчетами выдающуюся роль живого и неживого ОВ в биосфере, в частности в морях и океанах, гениальный естествоиспытатель В.И. Вернадский [1934, 1960а,б, 1965]. В результате исследований, проведенных им и его последователями, стало очевидным, что ОВ является одним из наиболее могучих факторов эволюции биосферы, а изучение закономерностей его распределения, преобразования и круговорота в морях и океанах имеет крупное теоретическое и практическое значение для развития литологии и выявления закономерностей формирования месторождений многих полезных ископаемых, прежде всего нефти и газа, а также для морской биологии и химии океана [Страхов, 1960; Бордовский, 1964; Виноградов 1967; Скопинцев, 1971; Хайлов, 1971; Вассоевич, 1973; Вебер, 1973; Романкевич, 1977; Riley, 1970; Williams, 1975; Parsons, 1975].

Таким образом, основная причина непрерывного возрастания интереса широкого круга исследователей к трансформациям, круговороту и судьбе различных форм ОВ в морях и океанах, составляющего предмет новой науки — биогеохимии океана — это тесная связь с важнейшими проблемами современного мира: угрозой истощения ресурсов нефти и газа на суше, задачами их поисков в морях и океанах, рационального использования их биологических и минеральных ресурсов, а также охраны Мирового океана от антропогенного загрязнения.

Общие положения и вопросы методики. ОВ в природных водах представлено многофазной полидисперсной системой, все элементы которой в целом находятся в динамическом равновесии между собой и минеральной основой (водой, взвесью, осадками). В аспекте задач, рассматриваемых геохимией, ОВ обычно разделяют на пять основных форм: ОВ морской воды (растворенное + коллоидное; частицы $< 0,5\text{--}1$ мкм), взвешенное (частицы от $0,5\text{--}1$ до ~ 200 мкм), ОВ донных осадков, иловой воды (частицы $< 0,5\text{--}1$ мкм). Все чаще выделяется и изучается газовая составляющая ОВ природных вод и донных осадков. В состав всех форм ОВ обычно в качестве малой компоненты входит живое вещество.

Современный этап изучения ОВ в морях и океанах характеризуется постепенным переходом к системному рассмотрению всех форм ОВ, изучению их молекулярного, изотопного и полимерного состава, рассмотрению кинетики трансформаций различных форм природных и антропогенных соединений, дополнением ранее господствующих химико-битуминологических методов анализа новыми биогеохимическими методами [Романкевич, 1977].

Системный подход к изучению круговорота ОВ в океане требует, чтобы используемые методики давали сопоставимые результаты. В настоящее время благодаря

заметным успехам в разработке аналитических процедур определения элементного состава ОВ, отдельных его классов и индивидуальных соединений [см., например, Riley, 1975; Скопинцев, Бикбулатов, 1976] наиболее слабым звеном в методическом плане стала общая недостаточная разработанность методологии системных исследований, а также методов сбора, хранения и первичной обработки проб. По-прежнему актуальным является разработка надежного метода определения элементного состава различных форм ОВ, особенно $C_{орг}$ океанской воды. Следовательно, наряду с важностью разработки и усовершенствования конкретных методов анализа состава ОВ (например, полимерных и металлоорганических комплексных соединений) большое значение имеют интеркалибрации методов, пригодных для системного изучения ОВ, а также разработка общей методологии таких исследований в аспекте изучения круговоротов ОВ в биосфере. Весьма актуальной задачей является разработка методов количественного разделения природных и антропогенных составляющих ОВ и поиск соответствующих трассеров.

Баланс и распределение. За последние годы был получен большой материал по продукции фитопланктона и фитобентоса, полнее, чем раньше, оценено поступление аллохтонного ОВ с суши в составе твердого и жидкого стока рек, с золовыми выносами, в результате волновой и ледовой абразии, вулканической деятельности (таблица). Основной вывод, который следует из анализа этого материала, состоит в том, что до сих пор примерно в 5 раз недооценивались роль фитобентоса и влияние суши в поставке ОВ в Мировой океан. В ряде прибрежных районов фитобентос ежегодно создает в 100 раз больше ОВ, чем фитопланктон. Однако в целом в большинстве окраинных морей и в открытом океане основным первичным источником ОВ является фитопланктон, в составе которого обычно доминируют диатомовые водоросли.

В морях продукция ОВ фитобентоса сильно колеблется. Например, она составляет в Белом море ~16%, в Каспийском ~0,5%, в Аральском ~43%, а в среднем для морей около 3% от продукции фитопланктона.

Следует отметить, что ОВ фитобентоса значительно устойчивее к разложению и не выедается столь полно зоопланктоном, как ОВ фитопланктона. Поэтому в донных осадках может избирательно сохраняться ОВ фитобентоса в количестве, не пропорциональном соотношению величин продукции фитопланктона и фитобентоса. Этот вопрос требует дальнейшего изучения, так как имеет прямое отношение к формированию двух различных генетических типов ОВ: алинового и арконового [Вассоевич и др., 1976], поведение которых различно на диагенетической и катагенетической стадиях преобразования ОВ.

Среди аллохтонных источников важнейшими являются речной сток и золовые выносы. Вклад прочих источников аллохтонного ОВ — около 18 млн. т $C_{орг}$ в год. Среди них уже сейчас основная масса ОВ приходится на антропогенные загрязнения.

В последние годы были обобщены материалы по составу и распределению осадков, скоростям их накопления, объемному весу, влажности, площадям, которые они занимают [Лисицын, 1974]. Эти данные в совокупности с материалами по распределению в океане различных форм $C_{орг}$ позволяют следующим образом оценить элементы балансов ОВ в Мировом океане [Романкевич, 1978]. Рассмотрение накопленных материалов показало, что, несмотря на то, что абсолютные массы ОВ, минерализующиеся в толще воды и в верхнем слое осадков, отличаются на порядок (18—20 и 0,9—2,9 млрд. т $C_{орг}$), общая степень сбалансированности двух крупнейших систем разложения ОВ примерно одинаковая (92—97%). Из расчета количества ОВ, которое распадается на границе вода — дно и в самом верхнем слое осадков, следует, что геотермический поток тепла на дне океана на 5—15% обеспечивается за счет энергии, выделяющейся при распаде ОВ.

Коэффициенты фоссилизации ОВ (доля захороненного ОВ от суммы ежегодного воспроизводства и поступлений с суши) составляют для Мирового океана в целом ~0,4%, для подводных окраин ~0,7%, а для ложа океана ~0,1%.

Приведенные материалы по балансу и количеству ОВ, захороняемого в осадках Мирового океана ($85 \cdot 10^6$ т $C_{орг}$ в год), были получены в Институте океанологии.

Т а б л и ц а
Ежегодное образование и поступление органического углерода в Мировой океан
[Романкевич, 1977]

Источник $C_{орг}$	$C_{орг}$				Исходное вещество (ежегодное поступление)
	10^6 т в год	г/м ² в год	От общей суммы, %	Содержание в исходном веществе	
Фитопланктон: валовая продукция (в скобках — чистая продукция)	30 000 (20 000)	83,033 (55,356)	— 94,72	— 31,2%	— $110 \cdot 10^9$ т*
Фитобентос	112	0,310	0,53	37,5%	$300 \cdot 10^6$ т*
Водный сток рек	212	0,587	1,00	5 мг/л	$42\,390$ км ³
Сток льда (только Антарктида)	2	0,006	0,01	0,5—1 мг/л	2310 км ³
Подземный сток	59,4	0,164	0,28	27 мг/л	2200 км ³
Твердый сток рек	392,5	1,086	1,86	2,5%	$15,70 \cdot 10^9$ т**
Золотые выносы	320	0,886	1,52	20,0%	$1,60 \cdot 10^9$ т**
Материал твердого ледового стока	1,5	0,004	< 0,01	0,1%	$1,50 \cdot 10^9$ т**
Материал волновой абразии	2,0	0,006	0,01	0,4%	$0,50 \cdot 10^9$ т**
Материал подводных вулканов (без растворенных веществ)	10	0,028	0,05	0,2—0,3%	$2\text{--}3 \cdot 10^9$ т**
Антропогенные загрязнения (неучтенные)	5	0,014	0,02	80%	$6 \cdot 10^6$ т
Космогенный материал	< 0,004	< 0,001	< 0,01	0,04%	< $10 \cdot 10^6$ т
Общая сумма	21 116	58,445	100	—	—
В том числе:					
Автохтонная часть	20 112	55,67	95,2	—	—
Аллохтонная часть	1004	2,78	4,8	—	—

* Сухое зольное вещество.
** Сухое вещество.

По другим данным, в осадках океана ежегодно захороняется $\sim 95 \cdot 10^6$ т [Williams, 1975] и $\sim 223 \cdot 10^6$ т $C_{орг}$ [Гершанович и др., 1974].

Таким образом, оценка элементов баланса ОБ свидетельствует о колоссальных масштабах образования, перемещения и круговорота ОБ в океане, из которого в донные осадки ежегодно поступает лишь небольшая часть первично фототрофного ОБ и заключенной в нем солнечной энергии.

Важным результатом, который был получен в последние годы, является установление равновесных масс растворенного, взвешенного и живого ОБ в океане. Они соотносятся как 100:1,7:0,16 или (в абсолютном выражении) как 1800:30:2,8 (млрд. т $C_{орг}$). Эта пирамида масс отражает результат динамического равновесия сопряженных процессов синтеза + поступления и разложения ОБ в современном океане и потому может рассматриваться как планетная константа.

Основная масса ОБ в океане находится в истинно-растворенной и коллоидной формах и составляет, по оценкам различных авторов [Скопинцев, 1950; Williams, 1975], $1\text{--}2 \cdot 10^{12}$ т $C_{орг}$. Новые материалы показали, что содержание растворенного $C_{орг}$ в Мировом океане ближе к верхнему указанному пределу ($1,3$ мг/л, $1,8 \cdot 10^{12}$ т) [Романкевич, 1977].

В настоящее время можно положительно ответить на длительно дискутировавшийся вопрос о связи ОБ глубинных вод и ОБ донных осадков с живым веществом верхних слоев воды. Распределение растворенного ОБ как в поверхностном, так и нижележащих слоях воды неодинаково по различным регионам. Время пребывания в океане его основной массы — 1500 лет. Разложение ОБ в глубинах протекает

медленно из-за низкой температуры воды, высокого гидростатического давления и природы самого ОВ.

Взвесь является практически единственной формой, в составе которой ОВ выпадает из круговорота веществ в океане и захороняется в осадках. При ряде допущений было рассчитано, что в осадках океана ежегодно захороняется в сорбированной форме около 25 млн. т $C_{орг}$, перешедшего во взвесь из резерва растворенного ОВ.

Характерными чертами распределения взвешенного ОВ в морях и океанах является: прямая корреляция с биологической продуктивностью, более высокое содержание во внутренних и окраинных морях, чем в открытом океане; снижение концентраций в направлении шельф—пелагиаль; наличие в толще вод слоев, обогащенных живым и неживым ОВ, которые играют важную роль в формировании биогеохимической структуры океана; замедление в толще вод скорости распада взвешенного ОВ. Время пребывания в океане основной массы взвешенного ОВ составляет 10—25 лет.

Распределение $C_{орг}$ в донных осадках контролируется совокупностью фациальных условий осадконакопления и подчиняется циркумконтинентальной и широтной зональностям, которые унаследованы от взвеси (см. рис 1). Широко известная для внутренних и окраинных морей, а также для водоемов прошлого прямая корреляция между содержанием в осадках $C_{орг}$ и фракции $< 0,01$ мм сохраняется в океане лишь в пределах подводных окраин. В пелагических отложениях она не проявляется. Это, а также ряд особенностей состава ОВ можно использовать для выделения пелагических глубоководных фаций в древних отложениях.

Локализация абсолютных масс ОВ в верхнечетвертичных осадках морей и океанов согласуется с планом распределения масс осадочного материала и процентных концентраций $C_{орг}$. Главной и наиболее резко выраженной чертой распределения процентных концентраций и абсолютных масс ОВ в Мировом океане является циркумконтинентальная зональность, выражающаяся в уменьшении абсолютных масс $C_{орг}$ в десятки и сотни раз при переходе от илов подводных окраин к красным глинам ложа океана. В результате в областях подводных окраин континентов и прилегающих к ним глубоководных желобах захороняется ~87% всего ОВ, в краевой части ложа ~10%, а в центральных областях всего ~3%. Таким образом, в пелагических глубоководных осадках не накапливаются сколько-нибудь значительные массы ОВ.

Одним из результатов изучения ОВ в осадках явилось установление широкого спектра фаций, благоприятных для накопления крупных масс ОВ. К ним относятся терригенные, кремнистые и карбонатные восстановленные осадки различных климатических зон. Общей чертой этих фаций является то, что они формируются в областях повышенной биологической продуктивности. Именно здесь, в области подводных окраин континентов (и суши вообще), могут накапливаться мощные толщи илов и песков в основном с первично-планктонным ОВ. Это ОВ изначально характеризуется высокой степенью битуминизации (β до 20%) и одновременно гумификации (γ до 85%).

Морфология ОВ. Большая часть ОВ взвеси за пределами прибрежного мелководья заключена в частицах менее 1—5 мкм. Основным типом частиц ОВ, входящих в оптический микроскоп, являются агрегаты, имеющие размер 5—25 мкм. Второй по встречаемости группой являются фрагменты организмов и различные образования (растительные волокна, остатки зоопланктона, фекальные частицы, крахмальные зерна). Особой формой ОВ взвеси, устойчивой к разложению, является то ОВ, которое заключено в биогенных скелетных образованиях, а также сорбировано из морской воды [Riley, 1970; Мельников, 1975; Романкевич, 1977]. Эта форма нахождения ОВ является обычно малой компонентой во взвеси, но ее роль в донных осадках резко возрастает и достигает десятков процентов.

В донных осадках выделяются агрегаты ОВ, которые часто доминируют в высокопродуктивных зонах, где все типы отложений обогащены ОВ. Агрегаты в основном имеют автохтонное происхождение. Другими морфологическими формами ОВ в осадках являются остатки растений суши, пыльца и споры, костные остатки икhtiофауны, ОВ биогенного скелетного материала. сорбированное и заключенное

в обломках пород, а также антропогенные загрязнения (нефтяные комки и др.) [Романкевич, 1977; Емельянов, Романкевич, 1977].

Химический состав ОВ. В морях и океанах в составе растворенного, взвешенного и осажденного ОВ были обнаружены многие классы органических соединений: углеводороды, спирты, амины, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их сложные эфиры, аминокислоты, углеводы, аминосахара, фенолсодержащие соединения, пептиды, витамины и др. Источником их поступления являются все морские организмы, поскольку первичное ОВ фитопланктона включается в трофические сети, где, например, аминокислоты, углеводы и липиды образуются из различных классов ОВ.

Следует подчеркнуть, что между содержанием во взвеси и осадках $C_{орг}$ и различных классов ОВ существует тесная прямая связь. Этого нельзя сказать о различных классах и фракциях растворенного ОВ. Поэтому распределение во взвеси и осадках углеводо- и белковоподобных соединений, липидов, гуминовых кислот, гуминов и многих более узких фракций ОВ в общих чертах подчиняется закономерностям, установленным для $C_{орг}$.

Типичным процессом изменения химической природы ОВ на стадиях седиментогенеза и раннего диагенеза является гумификация — преимущественно ферментативная деполимеризация биомолекул и образование новых геополимеров, устойчивых вне организмов. В ряду планктон — взвесь — осадки содержание в составе ОВ высокомолекулярных белковоподобных соединений уменьшается в 100–200 раз, аминокислот, экстрагируемых HCl при 105°C, в 10–20 раз; углеводоподобных соединений, определяемых фенольным методом, в 1,2–2 раза; липидов, извлекаемых в сокслетах различными растворителями, в 2–4 раза, а содержание специфических гетерополиконденсированных структур возрастает при переходе от взвеси к осадкам более чем в 10–20 раз.

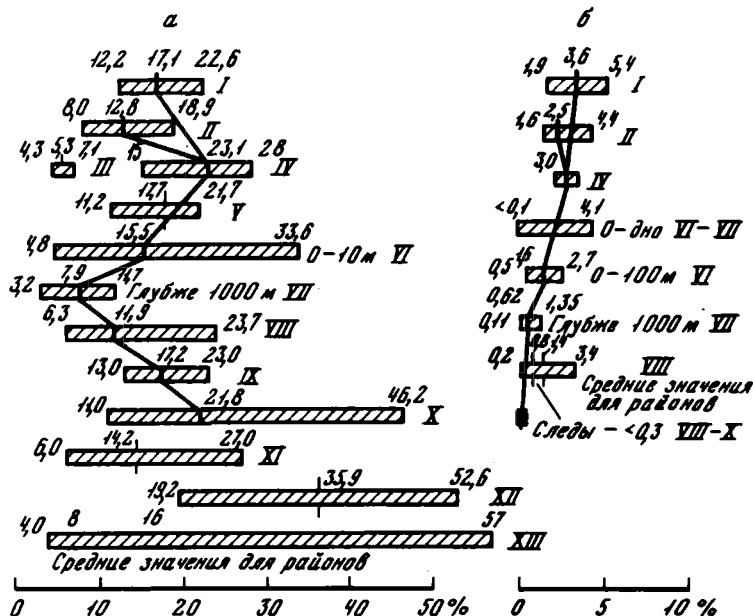
В океане существует две зоны, где процессы разложения ОВ и трансформации его состава протекают наиболее интенсивно — это фотический слой и поверхностный слой осадков.

Большая часть $N_{орг}$ в морской воде, подобно $C_{орг}$, находится в растворенной форме. Большинство значений $N_{орг}$ лежит в пределах 30–300 мкг/л, а величин отношений $N_{орг}/C_{орг}$ — в пределах 8–14%. Азот взвешенного ОВ составляет в фотическом слое единицы–десятки микрограммов на литр. Его содержание уменьшается в направлении суша — пелагиаль и до глубин около 1000 м. Глубже изменения выражены слабо.

Основная направленность изменения элементного состава ОВ при седиментогенезе в системе планктон — взвесь — донные осадки выражается в потери им азот- и фосфорсодержащих радикалов (рис. 1). Главным итогом круговорота органического азота и фосфора в морях и океанах является количественная оценка степени незамкнутости их циклов при наличии в целом установившегося динамического равновесия между неорганическими и органическими составляющими круговорота этих элементов. В самом верхнем слое осадков ежегодно минерализуется 100–300 млн. т $N_{орг}$ и 10–30 млн. т $P_{орг}$. Обмен этими элементами между осадками и наддонной водой играет важную роль в их балансе и круговороте в океане.

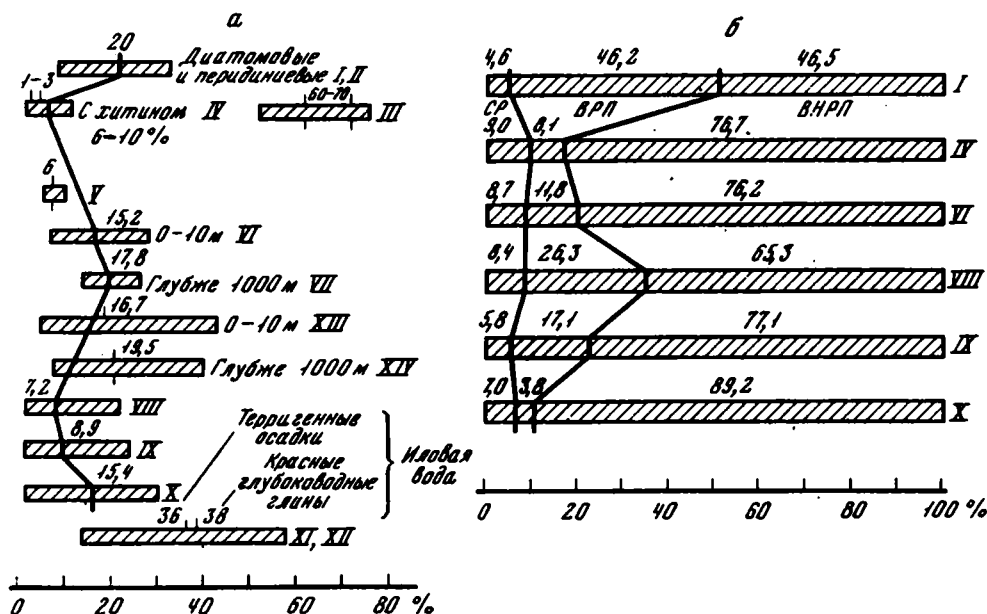
Сведений о полимерном составе азотсодержащих соединений морской воды, взвеси и осадков очень мало [Хайлов, 1971; Батурина, 1977; Романкевич, 1977; Stuermer, Payne, 1976]. В составе продуктов их гидролитического расщепления обнаружены 18–20 аминокислот, а также амиды и мочевина. Морская вода, взвесь, донные осадки и иловая вода имеют один и тот же набор аминокислот, что и планктон. Соотношение групп и индивидуальных аминокислот в толще вод и донных осадков не остается постоянным. Активизация процессов ферментативной деструкции ОВ в поверхностном слое осадков приводит к одновременному увеличению по сравнению со взвесью неустойчивых основных аминокислот и устойчивых нейтральных, которые избирательно сохраняются также при диагенезе и катагенезе. Они же являются наиболее распространенной группой в метеоритах.

За последние 10 лет по содержанию и составу углеводоподобных соединений получен большой материал [Артемьев, 1976; Романкевич, 1977; Handa, 1970]. В со-



Р и с. 1. Изменение содержания азота и фосфора при седиментогенезе

а — N_{орг}/C_{орг}, %; б — P/C_{орг}, %; I — диатомовые водоросли; II — перидиниевые водоросли; III — фитобентос; IV — зоопланктон (в основном копеподовый); V — золевая взвесь; VI — водная взвесь верхнего слоя; VII — водная взвесь глубже 0,5–1 км; VIII — терригенные осадки подводных окраин; IX — терригенные гемипелагические осадки; X — красные глубоководные глины; XI — иловая вода терригенных осадков; XII — иловая вода красных глубоководных глин; XIII — морская вода поверхностного слоя. Значения V–XII получены в основном в Тихом океане [Романкевич, 1977]



Р и с. 2. Изменение содержания и группового состава углеводоподобных соединений при седиментогенезе

а — % от ОВ; б — групповой состав, % от суммы. СР — спирторастворимые углеводоподобные соединения; ВРП — водорастворимые полисахариды; ВНРП — водонерастворимые полисахариды. XIV — морская вода глубже 1000 м. Остальные обозначения см. на рис. 1

ставе углеводоподобных соединений взвеси и донных осадков преобладают водонерастворимые полисахариды (65–89%, максимально до 96% от суммы углеводов) (рис. 2). Подобно диатомовому планктону среди продуктов гидролиза углеводоподобных соединений взвеси преобладает глюкоза (35–75%), на втором месте стоят либо галактоза, либо ксилоза, либо манноза.

На границе раздела вода — дно и в верхнем слое осадков происходит перестройка спектра моносахаров. Углеводный комплекс донных осадков значительно разнообразнее морской воды (здесь, видимо, преобладают глюкоза, галактоза и манноза) и отличается от взвеси большим содержанием полимеров рамнозы и ксилозы, иногда — отсутствием глюкозы. При переходе от спирторастворимых углеводоподобных соединений к водонерастворимым их состав усложняется. Это свойственно как диатомовому планктону, так взвеси и донным осадкам и свидетельствует о генетической связи водонерастворимых углеводов, взвеси и осадков с наиболее устойчивыми структурными элементами морских организмов.

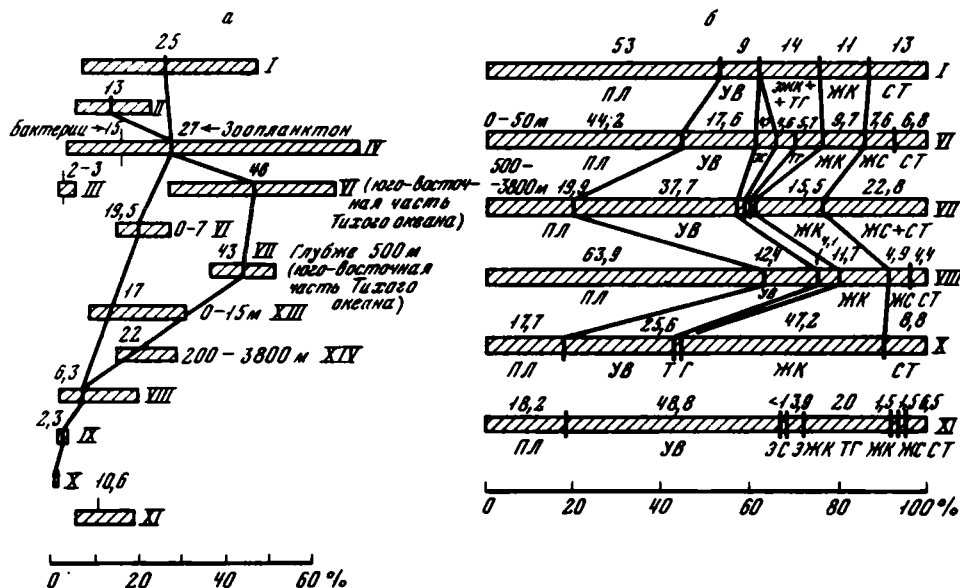
При переходе от взвеси к осадкам содержание углеводоподобных соединений в составе ОВ ($K_{угл}$) уменьшается. В толще осадков $K_{угл}$ уменьшается лишь в верхних слоях. В ископаемое состояние переходит от менее 5 до 15% углеводоподобных соединений. В осадках их большая часть заключена в геополимерах типа гуминовых, фульвовых кислот и гуминов и потому устойчива к биохимическому разложению.

Сравнительная характеристика различных форм липидов (рис. 3) показала, что в океане растворенные липиды (концентрация которых колеблется от 77 до 1590 мкг/л) преобладают над взвешенными (3–133 мкг/л) [Беляева, Романкевич, 1976; Jeffrey, 1970; Saliot, Barbier, 1974]. В направлении шельф—пелагиль и в толще вод это равновесие еще больше смещается в сторону преобладания растворенных липидов, что обусловлено, во-первых, гидролизом макромолекул взвешенного ОВ, который не компенсирован сорбцией низкомолекулярных продуктов гидролитического расщепления биополимеров, и, во-вторых, увеличением растворимости гидрофобных липидных молекул в морской воде из-за комплексообразования их с другими составляющими ОВ. Последнее подтверждается закономерным превышением концентрации доминирующей фракции растворенных липидов — углеводов (УВ), которые составляют ~50% липидов фильтрованной морской воды, над взвешенными [Беляева, Романкевич, 1976; Marty, Saliot, 1976]. Противоположные соотношения растворенных и взвешенных УВ наблюдаются лишь в сильно загрязненных водах, где неантропогенные УВ составляют менее 15% от их общей суммы [Morris, Culkin, 1974]. Однако в морской воде в составе УВ, как правило, преобладают природные (неантропогенные) соединения. На это указывают доминирование в их составе нечетных алканов над четными, преобладание однокислотных членов этой гомологической серии, а также наличие пристана, фитана и сквалана. Растворенные и взвешенные *n*-алканы составляют 4–19% от суммы УВ. Особенностью их распределения в морской воде является концентрирование (иногда в 350 раз) в поверхностном микрослое, значительно менее характерное для фракции жирных кислот.

Жирные кислоты в отличие от УВ находятся в морской воде в основном во взвешенной форме. В толще вод они трансформируются в сторону увеличения насыщенности молекул и уменьшения длины цепи [Витюк, 1967]. УВ — более консервативная фракция, и их состав в воде изменяется мало [Iliffe, Calder, 1974].

Значительная часть липидов в поверхностной взвеси заключена в живом ОВ (30–80%), а в глубинной — в неживом (более 99%) [Беляева, Романкевич, 1976]. Высокая скорость трансформации сложных липидов в процессе седиментации взвеси приводит к тому, что в донных осадках очень мало клеточных липидных компонентов. Большая часть липидов в донных осадках является продуктом преобразования (в основном — поликонденсации) липидных и нелипидных компонентов ОВ осадков. Лишь небольшая часть малополярных простых липидов в осадках непосредственно унаследована от взвеси.

Фациальные условия и различные генетические типы исходного ОВ сказываются на содержании в осадках отдельных составляющих класса липидов. В современных



Р и с. 3. Изменение содержания и состава липидов при седиментогенезе

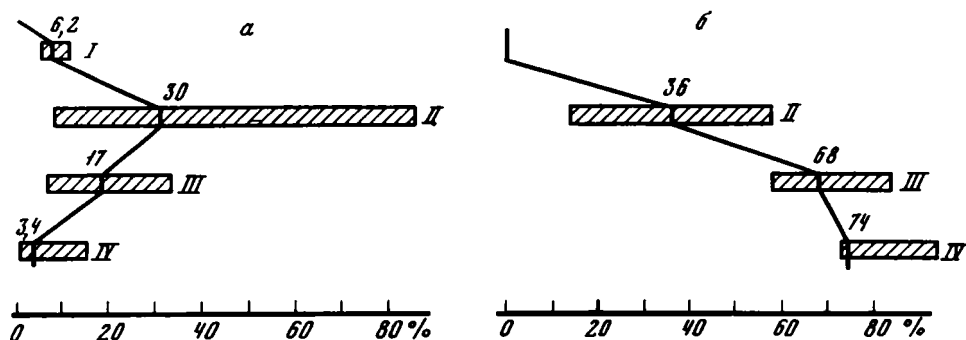
а — % от ОВ; б — состав липидов, % от суммы. ПЛ — полярные липиды; УВ — углеводороды; ЭС — эфиры стерина; ЭЖК — эфиры жирных кислот; ТГ — триглицериды; ЖК — свободные жирные кислоты; ЖС — жирные спирты; СТ — стерины. Остальные условные обозначения см. на рис. 1

морских и океанских осадках УВ составляют 1–2% от ОВ. По сравнению со взвесью здесь относительно больше насыщенных УВ (~30%). Если в осадках максимум н-алканов приходится на молекулы C_{24} – C_{28} , то во взвеси — на C_{15} – C_{25} . Соотношение молекул с четным и нечетным числом атомов углерода в осадках зависит от генезиса ОВ [Телкова и др., 1976].

Основной вывод, который вытекает из рассмотрения судьбы липидов в океане, состоит в том, что на стадиях седиментогенеза и раннего диагенеза их преобразование во всех обстановках (окислительных и восстановительных) направлено в сторону избирательного сохранения малополярных соединений, а в их составе — УВ, жирных кислот, иногда стерина. Ряд возрастания устойчивости липидов в океане представляется так: связанные жирные кислоты — полярные липиды — свободные жирные кислоты — стерина и жирные спирты — УВ.

В морских и океанских водах, во взвеси и донных осадках наряду с биохимическими классами органических веществ широко распространены сложные полифункциональные соединения, которые образуются в системе разложения ОВ из отдельных блоков, первоначально входивших в состав живого вещества. По аналогии со специфическими веществами почв эти природные геополимеры иногда называют гумусом, но чаще — гуминовыми кислотами (ГК), фульвокислотами (ФК) и гуминами [Скопинцев, 1971; Хайлов, 1971; Гершанович и др., 1976; Пентина, 1973; Романкевич, 1977; Waksman, 1933; Ishiwatari, 1973; Stuermer, Payne, 1976]. Живые, нормально функционирующие организмы, их не содержат. В некотором количестве подобные вещества могут образовываться в качестве метаболитических продуктов обмена организмов, а также при щелочном гидролизе нативного ОВ.

В морских и океанских водах подавляющая часть растворенного ОВ представлена водным гумусом, для которого характерна высокая биохимическая устойчивость. ФК морской воды содержат в своем составе больше алифатических структур, чем ФК пресных вод. По элементному составу ФК Саргассова моря (С — 49,98%; Н — 6,76%; N — 6,40%; S — 0,46%; O — 36,40%; зола — 3,4%) отличаются от ФК морских осадков меньшим содержанием кислорода и серы. По величине отношения C/H (~7,4) различия не установлены [Stuermer, Harvey, 1974].



Р и с. 4. Изменение содержания гуминовых кислот и гуминов при седиментогенезе (% от ОВ)

а — гуминовые кислоты; в фитопланктоне, зоопланктоне и бактериях гуминовые кислоты не обнаружены; б — гумины; в фитопланктоне и зоопланктоне гумины не обнаружены. I — водная взвесь верхнего слоя; II — донные осадки подводных окраин континентов; III — гемипелгические илы краевых частей ложа океана; IV — красные глубоководные глины

Анализ сепарационных проб показал, что они содержат 0,53–1,27% углерода ГК+ФК в расчете на сухое вещество или 4,3–10,4%, в среднем 6,2% в расчете на ОВ [Романкевич, 1977]. В целом степень гумификации ОВ взвеси, видимо, невелика.

В донных осадках морей и океанов содержание ГК и ФК колеблется в очень широком диапазоне — от следов до 9,16%. Максимальное содержание ГК+ФК и максимальная степень гумификации (= содержание ГК+ФК от ОВ) — характерная черта мало консолидированных восстановленных осадков, обогащенных ОВ. Это осадки подводных окраин континентов, особенно зон прибрежных апвеллингов вод, где содержание ГК+ФК достигает 80–90% от ОВ.

Степень гумификации ОВ осадков уменьшается в пелагическом направлении и по средним данным составляет для фаций подводных окраин ~30%, для краевых частей ложа океана ~17% и для центральной части океана ~6%. Уменьшение ГК+ФК в этом направлении сопровождается увеличением ГМ и связано с переходом части ГК+ФК в нерастворимое в щелочах состояние.

По сравнению с поверхностной и глубинной взвесью содержание ФК+ГК+ГМ в составе ОВ осадков верхнего слоя в 10–15 раз выше (рис. 4). Это свидетельствует о том, что гумификация в основном протекает на поверхности раздела вода—дно и в верхнем слое осадков.

Сравнение состава ГК морских и океанских осадков с ГК различных природных образований суши показало, что между ними имеются фундаментальные отличия. Они выражаются в повышенном содержании в составе ГК, возникших при трансформациях планктона, азота, аминокислот, углеводов, в большей величине отношения Н/С, в меньшем содержании кислых функциональных групп, свободных и метилированных гидроксильных, метоксильных и хиноидных групп, а также в меньшей концентрации парамагнитных центров и наличии резко выраженных полос поглощения амидной группировки, CH_2 -, CH_3 -групп и кислородных алифатических структур. В составе гуминовых кислот морских и океанских осадков с типично планктонным ОВ отсутствуют специфические фенилпропановые структурные единицы лигнина.

Эти данные наряду с анализом распределения в Мировом океане абсолютных масс ГК и гуминов (в донных осадках морей и океанов захороняется ~28–10⁹ т Сор_г в 1000 лет, входящих в состав ГК и ФК; из них ~26·10⁹ т накапливаются в области подводных окраин континентов) позволяют сделать вывод, что в пределах подводных окраин континентов большая часть таких геополимеров, как гуминовые и фульвовые кислоты, а также образованные на их основе гумины, формируются *in situ* при трансформации ОВ низших водорослей и относятся к амикагиновым кислотам. Их образование, вероятнее всего, протекает по меланоидиновой (амикагиновой) реакции. В основе строения амикагиновых веществ лежат производные углеводно-протеинового биоконплекса. В настоящее время установлены усиление

связи геополимеров ОВ с минеральной основой и переход амикагиновых и сапропелевых кислот в гумины (в "нерастворимое ОВ").

Таким образом, исследования щелочерастворимой фракции ОВ морских и океанских осадков внесли существенный вклад в развитие общей теории гумификации. Они показали, что гумификация — важнейший процесс трансформации ОВ не только на суше, но и в океане, обеспечивающий необходимые условия для развития последующих поколений организмов и круговорота ОВ на Земле.

Дальнейшее развитие органической геохимии морей и океанов должно базироваться на следующих принципах, отражающих общую тенденцию развития наук о Земле. Это, во-первых, углубление системного анализа круговоротов в морях и океанах природных и техногенных веществ, особенно органических соединений углерода, водорода, кислорода, азота и фосфора; во-вторых, проведение исследований на молекулярном и атомарном (изотопном) уровнях; в-третьих, рассмотрение проблемы круговоротов элементов и их соединений в Мировом океане как части более общей глобальной системы круговоротов веществ в геосферах Земли. Следует подчеркнуть, что только проведение исследований на молекулярном и атомарном уровнях ведет к многократному увеличению информации, проникновению в механизм трансформации веществ, а рассмотрение круговоротов веществ в Мировом океане как составной части более крупной системы позволяет решать вопросы геохимии биосферы и тесно связанных с ней других геосфер Земли.

Практические задачи, стоящие перед литологией и геохимией морей и океанов, в частности охрана их от техногенных загрязнений, требуют ускорения разработки поставленных проблем.

Л и т е р а т у р а

- Артемов В.Е. Углеводороды в водах и донных осадках океана. — В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976.
- Батурина М.В. Органическое вещество морской воды и его корпускулярные свойства: Автореф. канд. дис. М.: Ин-т океанол. АН СССР, 1977.
- Белая А.Н., Романкевич Е.А. Химические превращения липидов при седиментогенезе. — В кн.: Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1976.
- Бордовский О.К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М.: Недра, 1964.
- Васович Н.Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков. — В кн.: Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1973.
- Васович Н.Б., Конюхов А.М., Лопатин Н.В. Общее и особенное в образовании углей, нефти и углеводородных газов. — В кн.: Горючие ископаемые. М.: Наука, 1976.
- Вебер В.В. Нефтеносные свиты и их современные аналоги. М.: Недра, 1973.
- Вернадский В.И. Очерки геохимии М.; Л.: Грозный; Новосибирск: Горгеонефтеиздат, 1934.
- Вернадский В.И. О задачах геохимического исследования Азовского моря и его бассейна. — Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1960а, т. V.
- Вернадский В.И. Океанография и геохимия. — Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1960б, т. V.
- Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965.
- Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967.
- Витюк Д.М. Жирнокислотные фракции растворенного органического вещества Черного моря. — В кн.: Динамика вод и вопросы гидрохимии Черного моря. Киев: Наукова думка, 1967.
- Гершанович Д.Е., Вебер В.В., Конюхов А.И. Органическое вещество в донных осадках Перуанского района Тихого океана. — В кн.: Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1976.
- Гершанович Д.Е., Горшкова Т.И., Конюхов А.И. Органическое вещество современных осадков подводных окраин материков. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М.: Наука, 1974.
- Емельянов Е.М., Романкевич Е.А. Геохимия Атлантического океана (органическое вещество и фосфор). М.: Наука, 1979.
- Лисицын А.П. Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974.
- Мельников И.А. Микропланктон и органический детрит в водах юго-восточной части Тихого океана. — Океанология, 1975, т. XV, № 1.
- Пентина Т.Ю. Гуминовые кислоты современных и позднечетвертичных осадков Каспийского моря. — Тр. ВНИГРИ, 1973, вып. 138. Геохим. сб., № 5.
- Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977.
- Романкевич Е.А. Органическое вещество в седиментогенезе. — В кн.: Основные условия

- аккумуляции и генерации нефти и газа. М.: Наука, 1978.
- Скопинцев В.А.* Современные достижения в изучении органического вещества и вод океанов. — *Океанология*, 1971, т. XI, вып. 6.
- Скопинцев Б.А., Бикбулатов Э.С.* Проблемы элементного анализа органических веществ природных вод. М., ВИНТИ, 1976.
- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза, М.: Изд-во АН СССР, 1960, Т. I—II.
- Телкова М.С., Родионова К.Ф., Шляхов А.Ф., Дюжинова Т.Н.* Нормальные и изопреноидные углеводороды в современных океанических и морских осадках. — *Геохимия*, 1976, № 7.
- Хэйлоу К.М.* Экологический метаболизм в море. Киев: Наукова думка, 1971.
- Handa N.* Dissolved and particulate carbohydrates. — In: *Organic matter in natural waters*. Univ. Alaska. Occas. Publ., 1970, N 1.
- Iliffe T.M., Calder A.* Dissolved hydrocarbons in the eastern Gulf of Mexico Loop current and the Caribbean sea. — *Deep-Sea Res.*, 1974, vol. 21, N 6.
- Ishiwatari R.* Chemical characterization of fractionated humic acids from lake and marine sediments. — *Chem. Geol.*, 1973, vol. 12, N 2.
- Jeffrey L.M.* Lipids of marine waters. — In: *Organic matter in natural waters*. Univ. Alaska. Occas. Publ., 1970, N 1.
- Marty J.C., Saliot A.* Hydrocarbons (normal alkanes) in the surface microlayer of seawater. — *Deep-Sea Res.*, 1976, vol. 23, N 9.
- Morris R.J., Culkin F.* Lipid chemistry of eastern Mediterranean surface layers. — *Nature*, 1974, vol., 250, N 5468.
- Parsons T.R.* Particulate organic carbon in the sea. — In: *Chemical oceanography*. London; New York; San Francisco: Acad. Press, 1975, vol. 2.
- Riley G.A.* Particulate organic matter in sea water. — In: *Advances in marine biology*. London; New York: Acad. Press, 1970, vol. 8.
- Riley J.P.* Analytical chemistry of sea water. — In: *Chemical oceanography*. London; New York; San Francisco: Acad. Press., 1975, vol. 3.
- Saliot A., Barbier M.* Acides gras, hydrocarbures et sterols dissous dans l'eau de mer. — In: *Advances organic geochemistry*. Paris: Technip, 1974.
- Stuerner D.H., Harvey G.R.* Humic substances from seawater. — *Nature*, 1974, vol. 250, N 5466.
- Stuerner D.H., Payne J.R.* Investigation of seawater and terrestrial humic substances with carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance. — *Geochem. et cosmochim. acta*, 1976, vol. 40, N 9.
- Waksman S.A.* On the distribution of organic matter in the sea bottom and the chemical nature and origin of marine humus. — *Soil Sci.*, 1933, vol. 36.
- Williams P.J.* Biological and chemical aspects of dissolved organic material in sea water. — In: *Chemical oceanography*. London: New York; San Francisco, 1975.

3138

МИКРОКОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА "ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ" БИСКАЙСКОГО ЗАЛИВА И ИХ НЕФТЕГАЗМАТЕРИНСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Введение

"Черные сланцы"¹ Бискайского залива и Атлантики в целом, содержащие в своем составе повышенное количество органического вещества (ОВ) различных типов, являются уникальным объектом исследования для решения кардинальных геологических проблем, связанных с разработкой глобальной теории седиментации и литогенеза, а также поисками полезных ископаемых, в частности нефти и газа, в шельфовой зоне Атлантического океана.

ОВ "черных сланцев" относится к числу не только чутких индикаторов фациальной обстановки осадконакопления, но и служит количественным параметром эволюции их вещества в процессе литогенеза, выполняя одновременно роль максимального геологического термометра.

Петрографический состав и степень углефикации ОВ "черных сланцев", закономерности его распределения в палеогеографическом плане прибрежно-морской обстановки позволяют оценить сущность процессов седиментации в последней, а также определить масштабы, специфику и скорость катагенетических преобразований, свойственных ей.

Материалом для настоящего исследования послужили образцы "черных сланцев" скв. 402А и 400А, пробуренных в Бискайском заливе (северной части Атлантического океана) во время 48-го рейса судна "Гломар Челленджер".

Некоторые данные литолого-фациального и минералогического исследования "черных сланцев" скважин 402А и 400А

Осадки толщи "черных сланцев" обеих скважин относятся к апт-альбскому возрасту. Они представлены алевритовыми известковистыми глинами, алевритовыми мергелями, известково-глинистыми алевритами с горизонтальной, горизонтально-волнистой и линзовидной слоистостью, с ходами илоедов и текстурами взмучивания. Цвет сланцев изменяется от темно-серого, иногда почти черного, до серого в зависимости от количества содержащегося в них ОВ.

Скв. 402А вскрыла толщу "черных сланцев" мощностью 171 м. В составе осадков обнаружены гидрослюдисто-монтмориллонитовое, с примесью каолинита глинистое вещество, терригенные минералы (кварц, монтмориллонит, полевые шпаты, обломки аргиллитов), осколки вулканических стекол среднего состава, обломки раковин различных моллюсков, размер которых изменяется от довольно крупных фрагментов до мельчайшего детрита, крупные и более мелкие фораминиферы различной степени сохранности, обломки иглокожих и костей рыб, продукты жизнедеятельности илоедов, остатки спикул кремнистых губок, реликты кокколитов и примесь ОВ сапропелево-гумусового и гумусового состава.

Из аутигенных минералов присутствуют цеолиты, монтмориллонит, пирит, доломит, гипс, кристобалит.

¹ Термин "черные сланцы" используется для обозначения толщи нижнемеловых пород, контрастно выделяющихся по внешнему виду в скважинах глубоководного бурения северной части Атлантического океана. В нем отражены цвет и способность породы раскалываться на плитки по наслонению. Однако под этим термином объединяются не только черные, но и темно-серые, а также серые породы. Вещество "черных сланцев", как показали исследования, слабо изменено в процессе катагенеза, в то время как под термином "сланцы" принято понимать метаморфические породы. Следовательно, термин "черные сланцы" не соответствует полностью сути объединяемых пород, и авторами на данном этапе исследований он принят условно.

В осадках скв. 400А (мощность толщи "черных сланцев" 123,5 м) при том же минеральном составе глинистой фракции, что и в скв. 402А, обнаруживается более однообразный комплекс фаунистических остатков, меньше терригенного материала, частички которого мельче по размеру, меньше осколков вулканических стекол в основном кислого состава, меньше в целом ОВ, которое имеет более сапропелевый характер. Аутигенные минералы представлены главным образом цеолитами, а кремневые организмы — панцирями диатомей и радиоляриями. Пирита в осадках сравнительно мало, аутигенные включения монтмориллонита редки, доломит и гипс отсутствуют полностью. Количественное соотношение гумусового и сапропелевого материала, а также вещественный состав минеральной части "черных сланцев" определяются их фациальной принадлежностью и положением в общем палеогеографическом плане области морской седиментации. Последняя является начальным этапом в истории развития Атлантического океана и датируется аптальбским временем. Вещественный состав, текстурные и структурные особенности "черных сланцев" обеих скважин свидетельствуют о том, что их образование было связано с макрофазией отложений зоны прибрежно-морской седиментации. Вместе с тем накопление "черных сланцев" скв. 400А было связано с несколько более глубоководной и относительно более удаленной от побережья зоной морской седиментации.

Петрографический состав и классификация микрокомпонентов органического вещества "черных сланцев"

Выяснение петрографического состава ОВ "черных сланцев" в условиях морской седиментации является новым этапом работ в истории углепетрографических исследований. Метод углепетрографического исследования зарекомендовал себя в угольной геологии как наиболее надежный и информативный в решении поставленного вопроса. Высокая разрешающая способность метода позволяет достаточно точно и дифференцированно, в отличие от других методов (химических, физико-химических), охарактеризовать петрографически ОВ морских осадков, в том числе и "черных сланцев", познать его микрокомпонентный состав, первичный исходный материал, способ накопления, происхождение и последующее изменение.

Петрографический состав ОВ "черных сланцев" изучался под микроскопом "Ортолюкс" фирмы Лейца в двусторонне полированных шлифах и аншлифах, а также продуктах мацерации. Изучение общей картины вещественного состава ОВ и его структуры в целом проводилось при увеличениях в 150—200 раз, а для более детальной характеристики внутреннего строения отдельных фрагментов и аттрита, их формы, очертаний и размеров использовались увеличения в 400—1000 раз, с сухим объективом и в масляной иммерсии, без анализатора и в скрещенных николях.

Комплексные данные литолого-фациального анализа "черных сланцев", а также микроскопическое изучение содержащегося в них ОВ позволили сформулировать основные принципы классификации его микрокомпонентов и предложить классификацию последних (табл. 1).

В петрографическом составе ОВ "черных сланцев" обнаруживаются микрокомпоненты, которые встречаются также в гумусовых и сапропелевых углях, поэтому для его характеристики мы использовали углепетрографическую терминологию, предложенную П.П. Тимофеевым, В.С. Яблоковым и Л.И. Боголюбовой [Тимофеев, Боголюбова, 1965; Timofeev et al., 1962].

Как видно из табл. 1, в керогене "черных сланцев" выделяются гумусовое, лейптинитовое, сапропелево-гумусовое, гумусово-сапропелевое и сапропелевое вещества. Гумусовое вещество по типу накопления исходного материала (лигнино-целлюлозных тканей) в осадках является аллохтонным. Оно объединяет микрокомпоненты классов фюзиниты, семифюзиниты и гелиниты, обусловленные соответственно процессами фюзинизации и гелификации. В пределах классов микрокомпоненты различаются степенью сохранности клеточной структуры лигнино-

Таблица 1

Классификация микрокомпонентов ОБ (кергена) "черных сланцев" Бискайского залива
и их исходный материал

Характер вещества		Исходный материал		Тип накопления	Состав	Структура (степень разложения растительного материала)	Направленность процесса разложения	Группа (место возникновения микрокомпонентов)	Класс (тип вещества)	Степень сохранности структуры и измельчения растительного материала																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
										Тип	Вид																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
											по степени сохранности структуры	по степени измельчения																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Гумусовое	Аллохтонный	Остатки высших растений	Остатки лигнино-целлюлозных тканей	Телинитовая	Фюженизация	На континенте (аллотигенные "А")	Фюзиниты	Фюжинитотелинит	Фюзен, ксиловитрено-фюзен-, витрено-фюзен	Фрагментарный*, атритный (крупно**, мелко***)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
							Семифюзиниты	Семифюжинитотелинит	Семифюзен, семиксиловитренофюзен, семивитрено-фюзен	То же																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
							Гелиниты "А"	Гелинитотелинит "А"	Витрен																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
							Коплинитовая	Гелификация	На дне моря (сингенные "С")	Гелиниты "С"	Гелинитотелинит "С"	Ксилен, ксиловитрен, структурный витрен																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
											Гелинитоклинит	Комковатая, зернистая, хлопьевидная, гумусовая "основная масса"	Коллоидный																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
				Лейптинитовое	Стойкие элементы	поллинит, споринит	резинит																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															

Таблица 1 (окончание)

Характер вещества				Исходный материал		Структура (степень разложения растительного материала)	Направленность процесса разложения	Группа (место возникновения микрокомпонентов)	Класс (тип вещества)	Степень сохранности структуры и измельчения растительного материала		
Тип накопления		Состав		Тип	Вид							
					по степени сохранности структуры					по степени измельчения		
Сапропелевое				Автохтонный		Остатки низших растений — водоросли	неинкрустированные	Талломитовая	Гелификация	Альгинито-талломит		Фрагментарный
Продукты распада и жизнедеятельности животных организмов		хитиновых, кремнистых, карбонатных, фосфатных		Коллинитовая	Бесструктурная сапропелевая "основная масса"					Коллоидный		
На дне моря (сингенные)											Сапро-коллинит	

* Фрагментарный > 120 мкм, ** Крупноаттитные 25–100 мкм, *** Мелкоаттитные < 25 мкм.

целлюлозных тканей и различными размерами их включений. Перечисленные классы микрокомпонентов по месту их возникновения объединяются в две группы.

К первой относятся микрокомпоненты с телинитовой структурой классов: фюзиниты, семифюзиниты и частично гелиниты, обозначенные нами "А", имеющие аттитную, реже фрагментарную размерность их включений. Это преимущественно витрено-фюзены, семивитрено-фюзены и витрены. В проходящем свете они непрозрачные или полупрозрачные, а в случаях витрена — красновато-бурые. Генезис этих микрокомпонентов и стадия углефикации обусловлены источником поступления терригенного материала, поэтому они нами названы аллотигенными. На это указывает обломочная таблитчато-угловатая и оскольчатая форма аттрита, а более крупных фрагментов — окатанная, резкие контуры включений, плотность и массивность вещества, нередко с трещинами отдельности, отсутствие признаков пластичности, а также пирита среди них.

Ко второй группе относится большая часть микрокомпонентов класса гелиниты "С" с телинитовой и коллинитовой структурами вещества. Они представлены как фрагментами, так и атритом гелефицированных тканей, превращенных в ксилен, ксиловитрен, редко витрен, а также "основной массой", имеющей комковатую, зернистую или хлопьевидную структуру. Их происхождение и стадия углефикации связаны с процессами седиментогенеза и диагенеза осадков бассейна седиментации, поэтому они нами именуются как сингенные². В связи с этим перечисленные микрокомпоненты в проходящем свете имеют буровато-коричневый цвет, как правило, нерезкие, расплывчатые контуры, неправильную, вытянутую, веретенообразную и часто очень сложную форму. Нередко они имеют вид мелких и более крупных обрывков "растрепанных" ("размочаленных") тканей то более, то менее сильно гелефицированных, иногда распадающихся на месте и постепенно переходящих в комковатую или зернистую "основную массу". Микрокомпонентам этой группы часто сопутствует пирит, обнаруживающийся как в рассеянном состоянии в "основной массе", так и в виде конкреционных образований, замещающих фрагменты и атрит тканей.

Лейптинитовое вещество в осадках "черных сланцев" представлено небольшим количеством желтых пыльцевых зерен и единичными оранжевыми смоляными телами, которые обнаружены под микроскопом в шлифах и продуктах мацерации. По типу накопления исходного материала оно является аллохтонным.

Сапропелевое вещество в осадках "черных сланцев" — типично автохтонное образование. Оно объединяет микрокомпоненты классов (типов): альгинито-талломит и сапро-коллинит. К альгинито-талломиту относятся микроскопические водоросли подкласса Dinoflagellatae. При больших увечиях (400 и более) водоросли имеют округлую или овальную форму талломов, размеры которых варьируют от 4 до 10–15 мкм, иногда больше. Цвет их в проходящем свете то более, то менее интенсивно бурый, реже обнаруживаются водоросли желтого цвета с оранжеватыми и оливковыми оттенками. Они бесструктурные, вследствие сильного разложения их исходного материала в процессе гелификации, или обнаруживают зернистую внутреннюю структуру.

Сапро-коллинит представляет собой бесструктурную "основную массу" бежево-оливкового цвета в проходящем свете. В его исходном веществе участвуют продукты распада не только водорослей, но и животных организмов, к которым относятся кремневые губки, фораминиферы, различные моллюски, рыбы и многие другие. Сапро-коллинит пропитывает минеральное вещество осадка, образуя с ним тонкодисперсную органо-минеральную смесь.

Сапропелево-гумусовое и гумусово-сапропелевое вещество, а также соответствующие им классы (типы) микрокомпонентов — сапро-гумо-коллинит и гумо-сапро-коллинит представляют собой механическую смесь в различных количественных соотношениях продуктов полной гелефикации аллохтонных остатков высших растений, автохтонных остатков низших растений (водорослей) и продуктов распада животного происхождения. Они так же, как и сапро-коллинит, находятся в тонком сочетании с глинистым материалом. В петрографическом составе гумо-сапро-коллинита преобладает бежево-оливковое сапропелевое бесструктурное вещество (> 50%), в котором обнаруживаются коричневатые хлопья, сгустки и мельчайшие зерна (< 1 мкм) гумусового материала. Последний придает веществу гумо-сапро-коллинита неоднородную окраску и зернистую, иногда точечно-зернистую или хлопьевидную структуру. При увеличении количества сгустков, хлопьев и зерен гумусового материала (> 50%) "основная масса" становится сапропелево-гумусовой, обретая при этом более коричневатую окраску и более выраженную комковатую и зернистую структуры. Описанные сапропелевые, сапропелево-гумусовые и гумусово-сапропелевые микрокомпоненты относятся к сингенным образованиям.

Суммарное содержание ОВ различного характера (гумусового, сапропелево-гумусового и т.д.; см. табл. 1) в различных слоях разреза "черных сланцев" колеб-

² Термины предложены условно и в дальнейшем могут быть заменены.

лется в широких пределах. По скв. 402А это выражается цифрами от 0,42 до 2,6%, а по скв. 400А — от 0,1 до 3,3% $C_{орг}$. Эти колебания определяют цвет осадка, который соответственно изменяется от светло- до темно-серого, почти черного и оливковато-черного. На цвет осадка влияет в основном концентрация сингенных микрокомпонентов, возникших в процессе гелефикации исходного растительного материала (как аллохтонного, так и автохтонного) в период седиментогенеза.

Осадки скв. 402А, более темные и более светлые, связаны между собой чаще всего постепенными переходами, отражая при этом широкую гамму величин содержащегося в них ОВ. В скв. 400А выделяются контрастные слои с минимальным и максимальным содержаниями ОВ, и поэтому постепенных переходов между слоями, более и менее интенсивно окрашенными, как правило, не наблюдается.

ОВ "черных сланцев" скв. 402А и 400А различается по петрографическому составу, что легко объясняется различным положением этих скважин в общем палеогеографическом плане области морского осадконакопления в апт-альбское время. В "черных сланцах" скв. 402А зоны (микрофации) прибрежно-морской мелководной седиментации обнаруживаются все классы и типы микрокомпонентов, исключая альго-талломиты. Среди них преобладают гумусовые и сапропелево-гумусовые микрокомпоненты. В ОВ "черных сланцев" скв. 400А зоны (макрофации) прибрежно-морской, относительно более глубоководной седиментации преобладают сапропелевые (в том числе альго-талломитовые) и гумусово-сапропелевые микрокомпоненты при достаточно резком подчинении микрокомпонентов с гумусовым характером вещества.

Одновременно в пределах толщи "черных сланцев" каждой скважины намечается достаточно наглядная количественная приуроченность различных микрокомпонентов к генетическим типам осадков определенного минералого-петрографического состава и генезиса.

В толще "черных сланцев" скв. 402А с преобладанием алевритового материала, а также в мергелях, содержащих кристаллы доломита, и ракушняковых известняках большая часть органического вещества, на долю которого обычно приходится не более 1% $C_{орг}$, сложена аллотигенной группой микрокомпонентов, включающей классы: фюзиниты, semifюзиниты и гелиниты "А". Их включения имеют не только атритную, но и фрагментарную размерность. Для осадков более глинистых, количество $C_{орг}$ в которых составляет 1,0—2,5% и более, характерны как аллотигенные, так и сингенные группы микрокомпонентов. При этом аллотигенные микрокомпоненты чаще имеют атритную размерность. Сингенные микрокомпоненты в основном являются гелинитом "С" и сапро-гумо-коллинитом.

Обращает на себя внимание состав ОВ доломитизированных мергелей, которое представлено фюзинито-гелинитом и почти черным гелифюзинито-коллинитом (?). Включения последнего имеют форму заполнения пустот между крупными ромбоэдрами доломита. Очевидно, гелифюзинито-коллинит является продуктом последующего окисления сингенного гелинито-коллинитового вещества в условиях кратковременного и наиболее сильного обмеления зоны прибрежно-морской седиментации. Об этом свидетельствуют и кристаллы гипса, нередко сопутствующие осадкам отмеченного типа. Какой-либо закономерной приуроченности ОВ определенного микрокомпонентного состава к стратиграфическим участкам разреза скв. 402А не наблюдается.

В толще "черных сланцев" скв. 400А также намечается дифференциация микрокомпонентного состава ОВ в связи с минералого-петрографическими и генетическими особенностями слагающих ее осадков. Одновременно проявляется и стратиграфическая приуроченность определенного состава микрокомпонентов к осадкам различных интервалов "черных сланцев". В связи с этим для глинистых осадков нижней трети разреза "черных сланцев" при содержании $C_{орг}$ 0,2—0,7, редко 1,8% характерна аллотигенная группа гумусовых микрокомпонентов из классов главным образом фюзиниты и частично гелиниты "А", преимущественно мелко-, реже крупноатритной и фрагментарной размерностей включений. Сопутствующими являются микрокомпоненты класса (типа) сапро-коллинита, реже гумо-сапро-коллинита. Для глинисто-известковистых осадков и мергелей среднего интервала раз-

реза "черных сланцев", с содержанием C_{org} около 3,0% или более, характерны микрокомпоненты классов (типов): альго-талломиты, гумо-сапро-коллиниты с примесью аллотигенных микрокомпонентов размерности мелкого, реже крупного аттрита. В осадках близкого минерального состава этого же интервала, но с содержанием C_{org} менее 1% присутствуют в основном аллотигенные микрокомпоненты мелкоаттритной размерности, с примесью сапро-коллинита, реже гумо-сапро-коллинита. В мергелях верхнего интервала разреза "черных сланцев", на долю которого приходится чаще всего 0,5% C_{org} , представлено мельчайшим фюзинитовым аттритом и незримым количеством сапро-коллинита.

Описанная связь микрокомпонентного состава ОБ с макрофациями и генетическими типами "черных сланцев" является следствием по крайней мере двух четко проявляющихся факторов: 1) дифференциации по составу и крупности частиц аллохтонного гумусового материала в акватории прибрежной зоны апт-альбского моря; 2) разнообразия экологических, физико-химических и гидродинамических условий этой зоны.

Действительно, мелкие частички, и именно фюзинитового состава, уносились в глубоководную зону прибрежно-морской седиментации, как это наблюдалось по скв. 400А. Более крупные фюзинитовые, а также semifюзинитовые и аллотигенные гелинитовые частички накапливались в мелководной прибрежной зоне моря, что видно на примере скв. 402А. Соответственно также по крупности зерна распределяется и терригенный материал, представленный в "черных сланцах" обеих скважин в основном пластинками слюды и зернами кварца. Обогащение глинистых осадков толщи "черных сланцев" скв. 402А сингенными гелинитовыми микрокомпонентами, их небольшое содержание в скв. 400А и алевроитовых осадках скв. 402А указывают на то, что аллохтонный гумусовый материал, служивший источником образования сингенных гелинитов, осаждался в переходной зоне между зонами мелководной и относительно глубоководной прибрежно-морской седиментации.

Вместе с тем разнообразие экологических, физико-химических и гидродинамических условий прибрежной зоны апт-альбского моря обусловило разнообразие автохтонного исходного материала, а также направленность и скорость процесса его изменения, включая и сингенное гумусовое вещество. Это в целом послужило причиной возникновения различных микрокомпонентов захороненного в морских осадках ОБ. В связи с этим в "черных сланцах" скв. 400А преобладает сапропелевое, в том числе альго-талломитовое и гумусово-сапропелевое вещество, а в "черных сланцах" скв. 402А в целом преимущество сохраняется за сапропелево-гумусовым и гумусовым веществом как аллотигенного, так и сингенного происхождения. Выявленная связь микрокомпонентного состава ОБ с генетическими типами осадков толщи "черных сланцев" и фациально-палеогеографическими зонами их седиментации может быть использована в качестве эффективного критерия при поисках нефти и газа в осадочном чехле северной части Атлантического океана.

Катагенез органического вещества "черных сланцев"

Выявленный комплекс сингенных микрокомпонентов ОБ "черных сланцев" скв. 402А и 400А показывает, что в условиях прибрежно-морской седиментации превращение исходного растительного материала, как автохтонного, так и аллохтонного, было связано с процессом только микробальной гелефикации (см. табл. 1). В результате в ОБ "черных сланцев" обнаруживается широкая гамма сингенных гелефицированных микрокомпонентов с различной структурой вещества — от телинитовой до коллинитовой включительно.

Бурый, с коричневатым оттенком цвет гумусовых гелефицированных сингенных микрокомпонентов, отсутствие признаков их гомогенезации, "лигнитный" характер обломков древесных тканей указывают на низкую степень углефикации ОБ "черных сланцев", соответствующую стадии землистого бурого угля. Подтверждением этому являются величины показателей преломления сингенного гелинито-телинита. Они изменяются снизу вверх по разрезу "черных сланцев" скв. 402А от 1,633 до 1,595, одновременно фиксируя увеличение степени углефикации орга-

нического вещества с глубиной залегания исследованного образца. Средние величины максимальной отражательной способности сингенного гелинита-телинита ($R_{\max}^0 = 0,33-0,42\%$) характеризуют предельные границы стадии землистого бурого угля. На малую превращенность ОБ "черных сланцев" указывает небольшое содержание углерода в элементном составе гуминовых кислот (60–66%), а также присутствие перилена в его битумоидной части. Приведенные данные позволяют сделать заключение, что ОБ "черных сланцев" обеих скважин Бискайского залива находится на стадии протокатагенеза (ПК₁, ПК₂) в общей схеме литогенеза осадочных пород. Этой стадии обязан своим широким развитием процесс перерождения биогенного опада "черных сланцев" в кристобалит, что ранее было подмечено В.И. Гречиным [1976] (для стадии протокатагенеза) в миоценовых отложениях Западной Камчатки и зафиксировано позже О.К. Баженовой и др. [1977] в нефтеносных кремнистых породах. С низкой стадией постседиментационного преобразования вещества "черных сланцев" связаны их достаточная влажность и сравнительно слабая консолидированность осадка.

Люминесцентно-битуминологические и хроматографические исследования органического вещества "черных сланцев"

Для характеристики битумоидной составляющей ОБ "черных сланцев", выделенной из осадков холодной экстракцией хлороформом и спиртобензолом, был использован экспрессный микрометод люминесцентно-битуминологического анализа в сочетании с бумажно-хроматографическим и выборочно спектральный анализ. Этот комплекс оптических микрометодов разработан в люминесцентно-спектральной лаборатории ВНИГНИ А.А. Ильиной [1970] и подробно ею описан. Он также был использован при исследовании ОБ осадков скв. 336 38-го рейса судна "Гломар Челленджер" [Boqolyubova, Timofeev, 1976].

На рисунке сопоставлены люминесцентные характеристики хлороформенных и спиртобензольных экстрактов "черных сланцев" скв. 402А. По оси абсцисс отложены цветные характеристики люминесценции I_c/I_0 (табл. 2), а по оси ординат — интенсивности люминесценции, измеренные с помощью флуоресцентного фотометра через синий светофильтр. Оба параметра хлороформенных и спиртобензольных экстрактов в сочетании позволяют судить о степени битуминозности исследуемых образцов, а также характере и сингенетичности битумоидов [Баранов и др., 1974]. Расположение точек на графике, относящихся к хлороформенным экстрактам, позволяет разделить исследованные образцы на четыре группы. Первая группа объединяет образцы (см. рисунок, I): 409, 424, 429, 430, 453, 454, 455, 460, 461, хлороформенные экстракты которых характеризуются слабой интенсивностью синего свечения в пределах значений 0,4–0,8 единиц. Это говорит об их слабой битуминозности, соответствующей 0,0006–0,005% на породу, или 3–6 баллов по шкале люминесцентно-битуминологических определений.

Данные люминесцентно-хроматографического метода не приведены в табл. 2. Они рассматриваются ниже по выделенным группам.

Хроматограммы экстрактов образцов I группы характеризуются слабым свечением (голубоватым или сероватым) на старте и размытыми зонами у фронта с беловато-синеватым или желтовато-сероватым слабым свечением.

Эти образцы представлены (см. табл. 2) мергелями доломитизированными, глинами алевроитовыми, известковистыми, с кристаллами доломита, известняками ракушняковыми. Содержание $S_{\text{орг}}$ в них колеблется в пределах 0,5%, редко поднимается до 1,3%. ОБ представлено преимущественно атритными и фрагментарными аллотигенными микрокомпонентами классов фюзиниты, семифюзиниты, с небольшой примесью в ряде случаев сингенных микрокомпонентов.

Ко второй группе относятся образцы (см. рисунок, II): 389, 391, 392, 394, 395, 416, 417, 444, 449, 450, 452, 456, 457, 459, 461, 463, характеризующиеся несколько большей битуминозностью (преимущественно 0,01%, или 7 баллов), что видно на графике по усилению синей люминесценции ($I_c > 1$) и сдвигу точек вверх. Одновременно с усилением яркости синей люминесценции увеличиваются

Люминесцентно-битуминологическая характеристика

Глубина, м	№ образца ("Гломар Челленджер")	№ образца (ГИН АН СССР)	Сорг, % на сухую навеску/ глубина взятия пробы, м	Генетический тип осадка
1	2	3	4	5
272,05	15-2 (54-56)	389	$\frac{0,9}{271,91}$	Алеврит мелкозернистый, известково-глинистый, серый, с обилием обломков карбонатных раковин, спикул кремневых губок, костей рыб, цеолитов, кокколитов, скелетов иглокожих, фораминифер
273,96	15-3 (96-99)	390	—	
274,85	15-4 (35-38)	391	—	
276,60	15-5 (59-62)	392	$\frac{1,1}{277,29}$	
280,0	16-3 (51-53)	394	$\frac{1,0}{280,67}$	Алеврит мелкозернистый, известково-глинистый, темно-серый, с обилием обломков карбонатных раковин, спикул кремневых губок, цеолитов, костей рыб, кокколитов, скелетами иглокожих и фораминифер
282,0	16-2 (98-101)	395	—	
290,10	17-1 (108-111)	396	$\frac{1,6}{289,81}$	
291,65	17-2 (115-119)	397	—	
292,20	17-3 СС (20-22)	398	—	Мергель алевритовый, темно-серый, с обилием обломков карбонатных раковин, спикул кремневых губок, костей рыб, цеолитами, кокколитами, скелетами иглокожих, фораминиферами
299,72	18-1 (122-124)	399	$\frac{1,3}{299,56}$	
301,10	18-2 (108-110)	400	$\frac{1,1-1,5}{300,64}$	
302,70	18-3 (120-124)	401	$\frac{1,7}{301,56}$	
303,25	18-4 (25-27)	403	—	См. обр. 397 и 398
305,55	18-4СС (104-107)	402	—	
308,60	19-1 (59-63)	404	$\frac{1,4}{308,63}$	См. обр. 399-401
310,15	19-2 (64-67)	405	$\frac{1,0}{310,59}$	
315,15	19-4 (115-118)	407	—	
318,55	20-1 (103-107)	408	$\frac{1,7}{318,20}$	

Характеристика ОБ под микроскопом	Битуминозность, % на породу*		Люминесцентная характеристика экстрак- тов				Группа по битуминоз- ности и ха- рактеру хлорофор- менного би- тумоида
	Хлорофор- менный экстракт	Спирто- бензоль- ный экст- ракт	хлороформенного		спиртобензольного		
			I_c^{**}	I_c/I_0^{***}	I_c	I_c/I_0^{***}	
6	7	8	9	10	11	12	13
Фюзинито-, семифю- зинито-теллинит с сапро-гумо-коллинитом	0,01	0,02	1,54	5,7	6,04	4,2	II
	0,01	0,02	—	—	—	—	
	0,01	0,01	1,8	5,0	5,3	4,8	
	0,01	0,01	1,8	5,5	3,3	3,3	
	0,01	0,01	1,7	4,25	3,3	3,3	
	0,01	0,02	1,7	4,25	Не определялось		
Сапро-гумо-коллинит с гелинито-, фюзинито- и семифюзинито-теллинитом	0,005	0,02	3,3	10,0	8,7	4,6	IV
Сапро-гумо-коллинит с гелинито-, фюзинито- и семифюзинито теллинитом	0,01	0,04	2,7	10,8	6,4	4,6	III
	0,01	0,02	1,7	8,5	6,04	4,2	
Сапро-гумо-коллинит и гелинито-теллинит с фюзинито- и семифюзинито-теллинитом	0,02	0,04	2,3	7,0	6,4	4,6	IV
	0,01	0,02	1,7	8,5	6,04	4,2	
	0,02	0,04	3,3	10,0	8,2	4,3	
См. обр. 397 и 398	0,02	0,04	3,3	8,3	6,4	4,6	III
	0,02	0,02	3,3	10	8,2	4,3	
	0,02	0,02	3,0	6,3	10,5	3,2	
	0,02	0,04	2,7	6,1	6,4	4,6	
См. обр. 399—401	0,01	0,02	3,0	7,5	9,1	4,8	IV
	0,01	0,02	3,0	7,5	9,1	4,8	

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5
319,50	20-2 (50-52)	409	$\frac{1,0}{319,85}$	Мергель алевроитовый, серый, доломитизированный, с гипсом, с мелким карбонатным раковинным детритом, кокколитами, спикулами кремневых губок, цеолитами, фораминиферами
321,75	20-3 (125-127)	410	$\frac{1,4}{321,14}$	Глина алевроитовая, известковистая с кристаллами доломита, темно-серая, с мелким раковинным детритом, спикулами кремневых губок, костями рыб, кокколитами, скелетами иглокожих и фораминиферами
333,65	21-5 (62-65)	416	—	Мергель алевроитовый, серый, с кристаллами доломита, обилием мелкого раковинного детрита, цеолитами, спикулами кремневых губок, костями рыб, кокколитами и скелетами иглокожих
334,60	21-6 (8-10)	417	$\frac{0,7}{335,13}$	
335,30	21-6 (79-81)	418	—	См. обр. 397 и 398
337,10	22-1 (109-112)	420	$\frac{1,4}{337,66}$	
339,05	22-2 (103-107)	421	—	
340,35	22-3 (83-87)	422	$\frac{1,2}{340,44}$	
341,60	22-4 (61-64)	423	$\frac{0,9}{341,57}$	
342,05	22-4 (104-107)	424	—	Мергель алевроитовый, темно-серый с обилием обломков карбонатных раковин, спикул кремневых губок, костей рыб, цеолитов, кокколитами и скелетами иглокожих
348,55	23-2 (105-107)	429	$\frac{0,4}{348,13}$	Известняк ракушничковый, с алевроитово-глинистым цементом, светло-серый, местами серый, с редкими губками, цеолитами, костями рыб и скелетами иглокожих
349,75	23-3 (73-76)	430	—	
350,80	23-4 (28-31)	431	$\frac{1,6}{351,07}$	Мергель алевроитовый, темно-серый, местами почти черный, с обилием кокколитов, мелким карбонатным раковинным детритом, кремневыми губками, цеолитами, фораминиферами
353,15	23-5 (115-118)	432	—	
359,50	24-3 (99-102)	436	—	
360,95	24-4 (94-97)	437	—	
361,75	24-5 (24-27)	438	—	
365,90	25-1 (89-93)	439	$\frac{1,0}{366,38}$	
368,65	25-3 (63-69)	441	—	
370,65	25-4 (113-118)	442	—	

6	7	8	9	10	11	12	13
Фюзинито-коллинит, фюзинито-телинит	0,005	0,0006	0,44	1,67	1,5	3,8	I
Фюзинито-, семифюзи- нито-, гелинито тели- нит с сапро-гумо-кол- линитом	0,02	0,02	3,9	17,7	8,7	4,6	IV
Фюзинито-, семифюзи- нито-телинит, с сапро- гумо-коллинитом	0,01	0,02	1,95	5,9	9,0	5,1	II
	0,005	0,02	1,34	5,0	9,0	5,1	
См. обр. 397 и 398	0,01	0,02	3,0	5,3	9,0	5,1	III
	0,02	0,04	3,3	16,5	11,8	6,2	IV
	0,01	0,02	2,4	5,0	6,4	3,7	III
	0,02	0,04	3,9	17,7	8,7	4,6	IV
	0,02	0,04	4,9	8,2	13,5	2,4	
Фюзинито-, семифюзи- нито-телинит с сапро- гумо-коллинитом	0,005	0,02	0,6	3,0	10,5	5,5	I
Фюзинито-, семифюзи- нито-телинит	0,005	0,01	0,55	2,5	9,0	5,1	
	0,0025	0,005	0,55	2,5	5,6	3,2	
Сапро-гумо-коллинит с гелинито-, фюзини- то- и семифюзинито- телинитом	0,01	0,02	2,6	5,4	9,0	5,1	III
	0,02	0,04	2,6	5,4	10,5	5,5	
	0,02	0,02	2,6	5,4	9,0	5,1	
	0,01	0,02	1,95	7,2	9,0	5,1	
	0,005	0,02	2,0	6,1	9,0	5,1	
	0,01	0,02	2,0	6,1	9,0	5,1	
	0,01	0,02	2,4	7,3	9,0	5,1	
	0,01	0,02	2,4	7,3	9,0	5,1	

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4	5
375,0	26-1 (48-51)	444	$\frac{1,1}{375,26}$	См. обр. 431, но с кристаллами доломита
413,51	30-1 (101-103)	445	$\frac{1,5}{413,87}$	Мергель алевроитовый, темно-серый, с обилием кокколитов, мелкого карбонатного раковинного детрита, единичными цеолитами, кристаллами доломита, фораминиферами
414,05	30-2 (4-6)	446	—	
416,20	30-3 (69-71)	447	$\frac{2,6}{416,46}$	
419,20	30-5 (68-70)	449	$\frac{1,73}{419,20}$	Глина алевроитовая, известковистая, почти черная, с мелким карбонатным раковинным детритом, кокколитами, фораминиферами
420,45	30-6 (44-46)	450	—	
424,05	31-2 (55-59)	452	—	См. обр. 445 и 446
425,65	31-3 (62-69)	453	—	Глина алевроитовая, известковистая, серая, местами светло-серая, с кристаллами доломита, мелким карбонатным раковинным детритом, кокколитами, фораминиферами
427,25	31-4 (75-78)	454	$\frac{1,3}{426,96}$	
428,30	31-5 (34-37)	455	$\frac{0,48}{428,30}$	
430,95	31-6 (144-148)	456	—	Глина алевроитовая, известковистая, темно-серая, с мелким карбонатным раковинным детритом, кокколитами
431,50	32-1 (13-17)	457	$\frac{1,45}{431,50}$	
435,45	32-3 (91-95)	459	$\frac{1,5}{434,63}$	
436,90	32-4 (88-91)	460	$\frac{0,48}{436,90}$	Мергель алевроитовый, светло-серый, доломитизированный, с мелким карбонатным раковинным детритом, фораминиферами
438,35	32-5 (82-86)	461	—	Мергель, алевроитовый, светло-серый с кристаллами доломита, фораминиферами и мелкими обломками карбонатных раковин
439,55	32-6 (57-60)	462	—	
440,65	32-7 (15-20)	463	—	

* Битуминозность (% на породу), полученная при визуальном сопоставлении интенсивности люминесценции экстракта по отношению к экстрактам, содержащим определенное количество битумоида того же типа.

и отношения I_c/I_o примерно от 4 до 6 единиц, что указывает на присутствие в ОВ этих образцов полициклических ароматических углеводородов типа перилена. Присутствие этого углеводорода в хлороформенных экстрактах подтверждается данными спектрального анализа. Перилен обнаружен в количестве $> 0,11$ мг на 100 г породы. В ОВ осадков I группы перилена меньше (0,10 мг на 100 г породы).

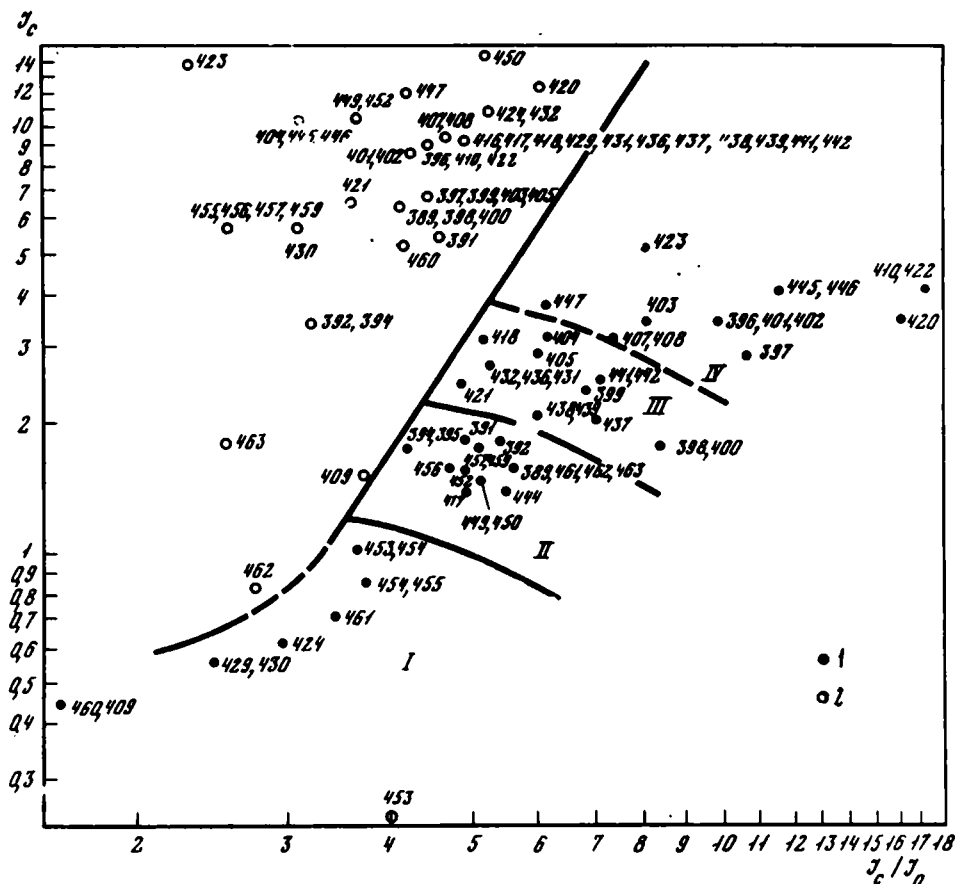
Хроматограммы II группы образцов несколько отличаются от хроматограмм I группы. На старте проявились слабые зоны с синеватой или сероватой люминесцен-

6	7	8	9	10	11	12	13
Фюзинито-, semifюзинито-телинит с сапро-гумо-коллинитом	0,01	0,02	1,34	5,6	Не определялось		II
Сапро-гумо-коллинит, гелинито-телинит с фюзинито-, semifюзинито-телинитом	0,01	0,02	3,9	11,8	10,5	3,2	IV
	0,01	0,04	3,9	11,8	10,5	3,2	
	0,01	0,04	3,6	6,3	11,5	4,3	
Сапро-гумо-коллинит с фюзинито-, semifюзинито- и гелинито-телинитом	0,005	0,04	1,44	5,3	10,3	3,8	II
	0,01	0,04	1,44	5,3	14,0	5,4	
Сапро-гумо-коллинит с фюзинито-semifюзинито-телинитом	0,02	0,04	1,5	~ 5	10,3	3,8	
Фюзинито-, semifюзинито-телинит с сапро-гумо-коллинитом	0,0006	0,0012	0,24	~ 4	1,0	3,7	I
	0,0025	0,01	0,83	3,8	1,0	3,7	
	0,0025	0,01	0,83	3,8	5,6	~ 2,7	
Сапро-гумо-коллинит, фюзинито-, semifюзинито-телинит	0,01	0,04	1,58	4,8	5,6	~ 2,7	II
	0,01	0,04	1,7	5,2	5,6	~ 2,7	
	0,01	0,02	1,7	5,2	5,6	~ 2,7	
Фюзинито-телинит, фюзинито-коллинит	0,0012	0,02	0,44	1,63	5,1	4,3	I
Сапро-гумо-коллинит, фюзинито-, semifюзинито-телинит	0,005	0,02	1,54	5,7	0,7	~ 3,5	II
	0,01	0,0025	1,54	5,7	0,83	~ 2,8	
	0,0025	0,005	1,54	5,7	1,8	~ 2,6	

** Интенсивность синей люминесценции (I_C).
 *** Интенсивность оранжевой люминесценции (I_0).
 **** Характеристика цвета люминесценции (цветовое отношение — I_C/I_0).

цией, иногда буровой оторочкой внизу. Около фронта отмечается более интенсивное синевато-голубоватое или беловато-синеватое свечение, иногда появляются тусклые желтовато-сероватые зоны.

Осадки этих образцов сложены известковистыми мелкозернистыми алевроитами, глинистыми мергелями, известковистыми алевроитовыми глинами. Количество ОВ колеблется в пределах 1—1,5%. Последнее представлено сочетанием сингенных микрокомпонентов класса (типа) сапро-гумо-коллинит с аллотигенными микро-



Люминесцентная характеристика хлороформенных и спиртобензольных экстрактов "черных сланцев" скв. 402А Бискайского залива

1, 2 — экстракты образцов: 1 — хлороформенные, 2 — спиртобензольные; I—IV группы осадков по интенсивности синей люминесценции (I_c) и цветовой характеристики (I_c/I_0) хлороформенного экстракта: I — I_c до 1,0; I_c/I_0 от 1,7 до 4,0; II — I_c от 1,0 до 1,7; I_c/I_0 от 4,0 до 6,0; III — I_c от 1,7 до 3,0; I_c/I_0 от 5,0 до 8,5; IV — I_c от 3,0 до 5,0; I_c/I_0 от 8,2 до 18,0

компонентами классов фюзиниты и semifюзиниты в равных или несколько больших количественных соотношениях тех и других.

К третьей группе (см. рисунок, III) относятся образцы 398, 399, 400, 404, 405, 418, 421, 431, 432, 436, 437, 438, 439, 441, 442, хлороформенные экстракты которых характеризуются повышенным цветовым отношением ($I_c/I_0 \sim 6-9$ единиц) и яркой синей люминесценцией, достигающей 3 единиц. По спектральным данным концентрация перилена в хлороформенном битумоиде этих образцов составляет $\sim 0,2$ мг на 100 г породы, что соответствует высокому цветовому отношению. В целом битуминозность перечисленных образцов немного выше битуминозности образцов II группы. Содержание битуминозных компонентов определяется примерно 0,01—0,02% на породу, что соответствует 7—8 баллам.

Хроматограммы образцов этой группы в большинстве случаев показывают на старте голубоватые или сероватые зоны, а у фронта — ясно выраженное голубовато-синеватое свечение, переходящее иногда в тусклое буроватое. Эти хроматограммы получены из образцов с наиболее яркой синей люминесценцией экстрактов и повышенным цветовым отношением I_c/I_0 , что объясняется повышенным содержанием перилена. В ряде образцов свечение верхних зон хроматограмм варьирует от серовато-желтоватых оттенков до синевато-коричневатых, иногда с беловатыми зонами посередине. Такие хроматограммы напоминают характеристики образцов II группы.

Образцы III группы принадлежат главным образом мергелям, реже глинам алевроитовым, известковистым. Они содержат 1–1,5% и более ОВ, которое состоит преимущественно из сингенных микрокомпонентов класса гелиниты, с примесью аллотигенных микрокомпонентов в качестве второстепенных, а в ряде случаев и аксессуарных.

Четвертая группа (см. рисунок, IV) представлена образцами: 396, 397, 401–403, 407, 408, 410, 420, 422, 423, 445, 446, 447, хлороформенные экстракты которых показали очень яркое синее свечение (I_c до 5 единиц), что четко иллюстрируется сдвигом точек вверх на графике. Одновременно увеличилось и цветовое отношение примерно от 6 до 12 и даже до 17 единиц. Это вызвано присутствием в хлороформенном экстракте перилена в количестве $> 0,2$ мг на 100 г породы. Изменение люминесцентно-битуинологических параметров хлороформенных экстрактов этой группы по сравнению с предыдущей в основном вызвано увеличением содержания перилена. Битуинозность образцов определяется в целом в 0,01–0,02% на породу (7–8 баллов) и оказывается близкой к таковой образцов третьей группы. Это подтверждается и хроматограммами хлороформенных экстрактов, которые получились двух типов. Экстракты образцов с цветной характеристикой 10–12–17 единиц, с содержанием перилена более 0,2 мг на 100 г породы дали хроматограммы с синеватыми зонами на старте и ярким голубоватым свечением верхних зон у фронта, переходящих ниже в зеленоватые зоны. Это характерно для хроматограмм экстрактов с повышенным содержанием перилена. Хлороформенные экстракты с цветовой характеристикой $\sim 7,5$ –10 единиц показали верхние зоны с преобладанием голубоватых и беловатых тонов люминесценции.

Перечисленные выше образцы являются главным образом мергелями и глинами алевроитовыми, известковистыми, с содержанием C_{org} обычно от 1,5 до 2,0% и более. ОВ образцов этой группы, как видно из табл. 2, близко по микрокомпонентному составу к ОВ образцов III группы. Отличительной особенностью обладает лишь сапро-гумо-коллинит, который в проходящем свете под микроскопом во многих случаях обнаруживает более яркую бурю окраску с оранжеватыми тонами. Возможно, это указывает на резкое преобладание гумусового вещества в этом микрокомпоненте. В составе ОВ этого типа отмечается также несколько больше микрокомпонентов гелинито-телинита "С" и уменьшенное содержание аллотигенных микрокомпонентов классов фюзиниты и семифюзиниты, за исключением обр. 410, в котором последние несколько преобладают³.

При сравнении пределов содержания и петрографического состава ОВ выявленных групп образцов "черных сланцев" в сочетании с люминесцентно-битуинологическими и хроматографическими характеристиками наметилось закономерное увеличение концентрации C_{org} от осадков I группы образцов к осадкам IV группы (см. рисунок, а также табл. 2). Это сопровождается увеличением в ОВ сингенных микрокомпонентов гумусового аллохтонного вещества, а также увеличением концентрации в хлороформенных экстрактах полициклического ароматического углеводорода перилена. В этом же направлении отмечается прогрессивное увеличение содержания гуминовых кислот. В связи с этим можно предполагать, что перилен является продуктом гумусовой составляющей ОВ морских осадков сингенного происхождения. Сопоставление люминесцентных характеристик хлороформенных и спиртобензольных экстрактов говорит о сингенетичности битуминозных компонентов органическому веществу исследованных осадков, так как точки, характеризующие битуминозность спиртобензольных экстрактов, на графике располагаются выше и левее по отношению к точкам хлороформенных экстрактов. Сдвиг точек в сторону увеличения I_c и I_c/I_o подчеркивает факт, что более синее свечение хлороформенных экстрактов, так же как и яркие серо-голубые зоны у фронта иногда с зеленоватым оттенком, обуславливаются компонентами ОВ, легко уходящими в раствор, в данном случае периленом. В то же время характер

³ Ввиду ярко выраженного непостоянства состава вещества "черных сланцев", как минерального, так и органического, наблюдающегося даже в пределах шлифа, в ряде случаев возможно не полное совпадение данных различных методов исследования, так как анализ материала производился на микронавесках.

Таблица 3

Люминесцентно-битуминологическая характеристика

Глубина, м	№ образца ("Гломар Челленджер")	№ образца (ГИН АН СССР)	Сорг. % на сухую навеску/глубина взятия пробы, м	Генетический тип осадка
1	2	3	4	5
654,50	62-1 (51-54)	675	$\frac{0,1}{654,69}$	Мел, алевроитовый, светло-серый, с обилием фораминифер, цеолитов, радиоляриями и мелким карбонатным раковинным детритом
654,95	62-1 (95-97)	676	—	Мергель алевроитовый, светло-серый, с обилием фораминифер, цеолитов, радиоляриями и мелким карбонатным раковинным детритом
655,75	62-2 (25-27)	677	—	
656,75	62-2 (125-129)	678	—	Мергель, алевроитовый, серый с обилием фораминифер, цеолитов, радиоляриями и мелким карбонатным раковинным детритом
658,15	62-3 (114-117)	679	$\frac{0,17}{658,15}$	См. обр. 676 и 677
659,50	62-4 (100-104)	680	$\frac{0,5-1,2}{659,60-658,86}$	См. обр. 678
661,75	62-6 (22-26)	682	$\frac{0,23}{661,75}$	См. обр. 676 и 677
664,75	63-1 (117-120)	683	—	См. обр. 678
665,65	63-2 (62-65)	684	—	
666,75	63-3 (26-28)	685	$\frac{0,1}{666,77}$	См. обр. 676 и 677
668,45	63-4 (40-45)	686	$\frac{2,8}{667,47}$	Мергель, алевроитовый, темно-серый, с обилием фораминифер, цеолитов, радиоляриями и карбонатным раковинным детритом
673,35	64-1 (32-36)	687	—	См. обр. 676 и 677
675,25	64-2 (73-77)	688	—	Глина алевроитовая, известковистая, темно-серая, оливковатая, с обилием кокколлитов, цеолитов и радиоляриями
676,95	64-3 (92-95)	689	$\frac{3,3}{676,90}$	
678,15	64-4 (62-66)	690	$\frac{0,08}{676,90}$	Мергель алевроитовый, светло-серый, с обилием цеолитов и радиоляриями
679,75	64-5 (72-75)	691	$\frac{0,26}{678,75}$	Глина алевроитовая, известковистая, серая, с обилием кокколлитов, цеолитов, панцирей диатомовых водорослей и радиоляриями

органического вещества "черных сланцев" скв. 400А

Характеристика растительного ОВ под микроскопом	Битуминозность, % на поро- ду		Люминесцентная характеристика экстрактов			
	Хлорофор- менный экстракт	Спиртобен- зольный экстракт	хлороформенного		спиртобензольного	
			I_c	I_c/I_o	I_c	I_c/I_o
6	7	8	9	10	11	12
Сапро-коллинит и фюзинито-телинит	0,005	0,0025	0,4	~ 4	0,7	~ 2,5
	0,0012	0,0025	0,24	Серо-синеватая	0,7	~ 3,5
	0,0012	0,0025	0,24	"	0,7	~ 2,5
Гумо-сапро-коллинит и фюзинито-телинит	0,0025	0,0025	0,5	~ 10	0,68	~ 2,1
См. обр. 676 и 677	0,0025	0,005	0,24	Серо-синеватая	1,4	4,2
См. обр. 678	0,005	0,005	0,44	8,8	1,54	3,2
См. обр. 676 и 677	0,005	0,0025	0,24	Серо-синеватая	1,54	4,7
	0,0025	0,0025	0,1	"	0,75	6,3
См. обр. 678	0,0025	0,005	0,34	"	1,34	~ 5
См. обр. 676 и 677	0,0025	0,0025	0,24	"	0,68	2,1
Альго-талломит, гумо-сапро-коллинит с фюзинито-семифюзинито-телинитом	0,01	0,02	1,0	~ 4,5	4,5	4,1
См. обр. 676 и 677	0,0025	0,005	0,3	Серо-синеватая	1,34	~ 5
	0,0012	0,0025	0,1	"	0,6	~ 2,5
Альго-талломит, гумо-сапро-коллинит с фюзинито- и семифюзинито-телинитом	0,01	0,08	2,2	~ 10	6,6	2
Сапро-коллинит, фюзинито- и гелинито-телинит	0,0006	0,0025	0,1	Серо-синеватая	0,65	3,6
Сапро-коллинит и фюзинито-телинит	0,0025	0,005	0,12	"	0,65	3,6

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5
683,15	65-1 (65-69)	692	$\frac{1,0}{682,72}$	Глина алевроитовая, оливково-черная, с обилием цеолитов, кокколитами, панцирей диатомовых водорослей и радиоляриями
684,30	65-2 (28-31)	693	$\frac{0,89}{683,30}$	Глина алевроитовая, известковистая, серая, с кокколитами, цеолитами, панцирями диатомовых водорослей и радиоляриями
693,15	66-1 (112-117)	694	$\frac{0,3}{692,61}$	Глина алевроитовая, известковистая, темно-серая, с обилием цеолитов, панцирей диатомовых водорослей, кокколитами и радиоляриями
694,5	66-2 (54-57)	695	$\frac{0,11}{694,05}$	Глина алевроитовая, известковистая, серая, с цеолитами, панцирями диатомовых водорослей, радиоляриями и кокколитами
695,60	66-3 (59-63)	696	$\frac{0,3}{695,62}$	
701,70	67-1 (18-21)	698	$\frac{1,8}{701,85}$	См. обр. 694

спиртобензольных экстрактов, судя по бумажным хроматограммам, говорит об отсутствии следов хлорофилла или продуктов его деградации, так как не обнаружено ни розовой, ни красноватой люминесценции этих экстрактов или их хроматограмм.

Данные хроматографического исследования не показывают присутствия битуминозных компонентов нефтяного типа в исследованных образцах, с их характерным переходом от ярких синеватых оттенков люминесценции (у фронта) к голубовато-белым, желтым и рыжеватым. Проявившиеся на бумажных хроматограммах хлороформенных экстрактов яркие синие зоны у фронта, переходящие ниже в беловато-голубоватые, подчеркивают присутствие в битумоидной части "черных сланцев" скв. 402А маслянистых компонентов.

При рассмотрении данных люминесцентно-битуминологического и хроматографического анализов хлороформенных экстрактов осадков скв. 400А (табл. 3) выявилась их очень слабая битуминозность, за исключением обр. 686, 689 и 692, которая в среднем соответствует 0,0025% на породу, или 4 баллам по шкале люминесцентно-битуминологических определений. Благодаря этому хлороформенные экстракты этих образцов дают лишь слабую синеватую или серовато-синеватую люминесценцию с относительной интенсивностью значений от 0,1 до 0,3 единицы. Данные люминесцентно-битуминологического и хроматографического анализов соответствуют. На бумажных хроматограммах хлороформенных экстрактов отмечается очень слабое свечение зон, которые на старте обычно узкие, а около фронта размытые синеватые и сероватые. Повышенное цветовое отношение хлороформенных экстрактов ($I_c/I_o \sim 9-10$ единиц) у обр. 680, 678, соответствующее их более синему свечению, а также серо-голубым с зеленоватым оттенком зонам у фронта на бумажных хроматограммах, связано с присутствием перилена в битумоиде ОБ этих образцов. В осадках этих образцов, в отличие от остальных образцов данной группы (см. табл. 3), больше ОБ ($C_{орг} 0,5-1,5\%$), а в его составе обнаруживаются сингенные микрокомпоненты (гумо-сапро-коллинит), содержащие гумусовое вещество.

Охарактеризованные образцы являются мергелями, глинами алевроитовыми, известковистыми, с содержанием ОБ (кроме обр. 680 и 678) в пределах долей

	6	7	8	9	10	11	12
Альго-талломит, гумо-сапро-коллинит с фюзинито- и гелинито-телинитом		0,02	0,04	3,24	4,9	2,7	2,26
Сапро-коллинит, гелинито- и фюзинито-телинит		0,0025	0,0025	0,1	Серо-синеватая	0,68	2,1
Сапро-коллинит, гелинито-телинит, обилие фюзинито-телинита		0,005	0,01	0,3	"	2,7	4,1
Фюзинито-, семифюзинито- и гелинито-телинит		0,0025	0,0012	0,1	"	1,54	3,2
		0,0025	0,0025	0,1	"	1,54	3,2
См. обр. 694		0,0025	0,01	0,24	"	2,7	6,75

процента. Оно представлено сапро-коллинитом и аллотигенными микрокомпонентами в основном класса фюзиниты.

В обр. 686, 692 и 689 ОВ представлено в основном микрокомпонентами класса (типа) альго-талломита и гумо-сапро-коллинита, что в достаточной мере отличает его от ОВ описанных выше образцов. Его содержание в осадках оказывается также повышенным и определяется по $C_{орг}$ в пределах 2,8–3,3%. В связи с этим хлороформенные экстракты этих образцов характеризуются повышенной битуминозностью (0,01–0,02%, или 7–8 баллов). Это повлекло за собой более интенсивную синюю люминесценцию экстрактов от 1–3 единиц и более, а также серовато-буроватую зону у фронта на бумажных хроматограммах. Колебания величины цветового отношения ($I_c/I_o \sim 4,5$ –10 единиц) обусловлены скорее всего различным содержанием перилена в хлороформенном битумоиде этих образцов.

В спиртобензольных экстрактах исследованных образцов обнаружены растительные пигменты типа производных хлорофилла. Они показали розовое свечение и зеленоватую окраску зоны около фронта на бумажных хроматограммах. Присутствие производных хлорофилла в спиртобензольном битумоиде хорошо сочетается с наличием водорослей в исходном материале ОВ этих образцов.

Спиртобензольные экстракты всех исследованных образцов обнаружили более высокую битуминозность (см. табл. 3) по сравнению с хлороформенными (I_c хлороформенное $< I_c$ спиртобензольного). Это говорит о более высоком содержании в ОВ осадков малоподвижных, менее восстановленных компонентов, с трудом извлекаемых "холодным" хлороформом. Такое соотношение характерно для битуминозных компонентов, сингенетичных ОВ осадков.

Данные люминесцентно-хроматографической характеристики хлороформенных экстрактов исследованных образцов, так же как и образцов из 402А, не показывают зон, присущих компонентам нефтяного типа, в том числе обр. 386, 389 и 392, которые характеризуются повышенным содержанием $C_{орг}$ и повышенной битуминозностью. Отсутствие признаков нефти в осадках скв. 400А, при существенно сапропелевом характере органического вещества, особенно в обр. 386, 389, 392, объясняется низкой стадией его углификации. Поэтому осадки скв. 400А могут быть отнесены к категории потенциально нефтематеринских.

Заключение

Органическое вещество "черных сланцев" Атлантики, в том числе Бискайского залива, привлекающее внимание геологов различных специальностей, в результате проведенного исследования расшифровано в отношении как петрографического состава и генезиса, так и стадии его катагенетического преобразования. Обнаружены гумусовые, лейптинитовые и сапропелевые, в том числе водорослевые (альготалломитовые) микрокомпоненты, парагенез которых в ОВ определяется положением "черных сланцев" в общем палеогеографическом плане осадков прибрежно-морской седиментации. Существенно гумусовый состав микрокомпонентов ОВ характерен для "черных сланцев" зоны мелководной прибрежно-морской седиментации, а существенно сапропелевый, в том числе альготалломитовый, — для зоны относительно глубоководной прибрежно-морской седиментации. Основное направление изменения исходного органического материала при формировании "черных сланцев" связано с процессом гелефикации, в результате которого возникла широкая гамма гелифицированных сингенных микрокомпонентов — от форменных элементов с телинитовой и талломитовой структурами до различных видов "основной массы", имеющей комковатую, зернистую или хлопьевидную структуру. Нижние величины отражательной способности сингенных гумусовых гелифицированных микрокомпонентов и показателей преломления их вещества надежно свидетельствуют о малой степени углефикации ОВ "черных сланцев" Бискайского залива, соответствующей начальной и средней стадиям протокатагенеза осадочных пород. Существенно гумусовый состав микрокомпонентов зоны мелководной прибрежно-морской седиментации в сочетании с малой превращенностью их вещества в процессе катагенеза позволяет рассматривать "черные сланцы" этой зоны (скв. 402А) как потенциально газоматеринские толщи, в то время как "черные сланцы" зоны относительно более глубоководной прибрежно-морской седиментации с существенно сапропелевым составом микрокомпонентов той же стадии катагенеза их вещества (скв. 400А) определяются как потенциально нефтематеринские. И те и другие при соответствующих температурных условиях, наличии коллекторов и покрышек могут сформировать газовые и нефтяные месторождения. Однако в настоящее время процесс нефтеобразования в них еще не начался. В связи с этим и данные люминесцентно-битуминологического анализа не показали признаков нефти в битумоидной части ОВ. Это объясняется низкой степенью углефикации ОВ "черных сланцев", обусловленной низкими палеотемпературами, обводненностью и слабой консолидированностью толщи океанических осадков, залегающих над "черными сланцами".

Л и т е р а т у р а

Баранов Т.Э., Беликова А.Г., Шейнман Н.А. Диагностика сингенетических и эпигенетических битуминозных веществ методами люминесцентной битуминологии. — Тр. ВНИГРИ, 1974, вып. 355.

Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Карнющина Е.Е., Конюхов А.И. Условия нефтеобразования в кремнистых породах. Тезисы докладов семинара "Нефтематеринские свиты и принципы их диагностики". М., 1977.

Гречин В.И. Миоценовые отложения Западной Камчатки. М.: Наука, 1976.

Ильина А.А. Новый вариант бумажно-хроматографического метода для характеристики битумов горных пород. — Тр. ВНИГРИ, 1970, вып. 97.

Тимофеев П.П., Боголюбова Л.И. Генезис гумусовых углей и особенности их распределения в различных тектонических типах угленосных формаций СССР. — В кн.: Геология угленосных формаций и стратиграфия карбона СССР. М.: Наука, 1965.

Timofeev P.P., Jablov V.S., Bogolyubova L.I. Die Entstehung und die genetische Klassifikation von Humuskohlen in den Hauptbecken der UdSSR. — Brennstoff-Chem., 1962, Bd. 43, N 4.

Bogolyubova L.I., Timofeev P.P. Plant organic matter in sediments from Hole 336, DSDP Leg 38 Project, Washington, 1962, vol. XXXVIII.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВО ВМЕЩАЮЩИХ ОТЛОЖЕНИЯХ НА СТАДИИ ДИАГЕНЕЗА И РАННЕГО КАТАГЕНЕЗА

Теория осадочно-миграционного происхождения нефти, принятая ныне подавляющим большинством геологов-нефтяников и геохимиков, пока еще не располагает однозначными ответами на ряд вопросов, возникающих в связи с решением этой проблемы. В частности, это относится и к определению момента и условий, когда сингенетическое органическое вещество (ОВ) начинает генерировать нефтяные углеводороды (УВ).

В решении этого вопроса наметилось два основных направления. Ряд исследователей полагают, что уже в верхней части осадочного чехла, в условиях, близких к термодинамическим на поверхности земли, при низких температурах образуются нефтяные УВ. При последующем погружении на сравнительно небольшую глубину в этих отложениях создаются благоприятные предпосылки для отделения УВ от остальной части ОВ и миграции их в коллекторские пласты [Вебер, 1973; Али-Заде, Шойхет, 1975; и др.]. На образование небольших количеств нефтяных УВ в осадках указывают О.К. Бордовский [1974], Е.П. Шишенина и др. [1975], Т.Н. Дюжикова и К.Ф. Родионова [1976], Р.В. Джонсон и Д.А. Калдер [Johnson, Calder, 1975], З. Эйзенштат и др. [Aizenshtat et al., 1973], Н.А. Еременко и др. [1974], Д.М. Хант [Hunt, 1975 и др.], П.Д. Сернок [Cernock, 1974], Р.Д. Мак-Айвер [McIver, 1971 и др.], В.Р. Симонейт и А.Л. Беёрлинггейм [Simoneit, Burlingame, 1974 и др.].

Согласно другой концепции, формирование основной массы нефтяных УВ происходит на значительно больших глубинах, при более высоких температурах и давлении. Обзор взглядов по этому вопросу содержится в известных работах И.О. Брода и В.Г. Левинсона [1955], Х.Д. Гедберга [1966], Э.С. Брея и Э.Д. Эванса [1967], Дж.Т. Филиппи [1970], Н.Б. Вассоевича [1973] и др.

В последнее десятилетие В.А. Соколовым [1967], Н.Б. Вассоевичем [1967, 1975; Вассоевич и др., 1969], О.А. Радченко [1968], В.А. Успенским [1970], С.Г. Неручевым [1973] и целым рядом других ученых в СССР, а за рубежом Б. Тиссо [Tissot, 1973; Tissot et al., 1974] и другими выдвинута и успешно разрабатывается одна из наиболее обоснованных гипотез образования нефтяных УВ по схеме мягкого термоллиза и термокатализа. Названная Н.Б. Вассоевичем главной фазой, а О.А. Радченко — главным актом нефтеобразования, эта концепция получила широкое признание. Всестороннее исследование ОВ пород нефтегазоносных районов, безусловно, подтверждает предложенную указанными выше авторами идею о массовом появлении нефтяных УВ в той части разреза осадочной толщи, где температура превышает обычно 60°C, а давление выше 130–160 атм.

Но эта идея может окончательно утвердиться в том случае, если будет оценена роль в этом процессе УВ, образующихся в осадках на стадии диагенеза и в той части разреза, которая сложена молодыми породами.

Некоторые данные о направленности процессов превращения ОВ в верхах осадочной толщи, где осуществляется переход от осадка к горной породе, о тенденциях и масштабах изменения состава и свойств ОВ сверху вниз по разрезу были получены в лаборатории морской геологии МГУ. При этом было установлено, что состав ОВ и свойства отдельных его групп в известной мере зависят от того, находится ли это ОВ в осадках, переходных отложениях или в горных породах, т.е. от диа- и катагенетического состояния вмещающих отложений. Наиболее контрастные различия наблюдаются в зоне перехода осадка в горную породу, где влияние термобарических условий еще незначительно, а ОВ уже подвергалось довольно глубокой фоссилизации. Мощность этой верхней части осадочной толщи обычно достигает нескольких сотен метров. Здесь фиксируются заметные структурные изменения, которые испытывают и минеральные, и органические компоненты пород при диагенезе и раннем катагенезе.

Объектами нашего исследования являлись разрезы голоценовых отложений Черного, Белого и Средиземного морей, мощностью до 5–8 м, и разрезы плиоцен-четвертичных отложений, вскрытых скважинами на глубину до 1750 м на западном шельфе Южного Каспия. Было изучено 12 разрезов структурно-картировочных и поисковых скважин и несколько сотен грунтовых колонок. Характерная особенность этих отложений — преимущественно глинистый состав (глинистые отложения составляют 72–76% всего разреза), отсутствие размывов и перерывов в осадконакоплении, указывающие на их формирование в условиях непрерывного опускания дна бассейна.

Район, где расположены скважины, приурочен к морскому продолжению Куринской депрессии. Средние величины плотности тепловых потоков здесь варьируют от 3,52 до 6,00·10 ккал/м²·час [Сухарев и др., 1971]. Средние значения температуры в плиоцен-четвертичной толще этого района составляют на глубине: 500 м — 23,4; 750 м — 27,0; 1000 м — 32,6; 1500 м — 43,5 и на глубине 2000 м 52,4°C [Плющ, Шабанов, 1970]. Таким образом, ОБ в изученных разрезах находится в условиях невысоких давлений и температур и, следовательно, не подвергалось катагенетическому преобразованию.

По разрезам скважин изучались литологический состав отложений, ассоциации глинистых минералов, связь глинистых минералов с ОБ в целом и с такими его компонентами, как битумоиды и гуминовые кислоты. Одновременно определялись физико-механические свойства глинистых отложений, их геохимические параметры (рН, Eh, катионы поглощенного комплекса) и состав иловых вод. Сопоставление осадочных образований проводилось по одним и тем же характеристикам; при этом учитывались возможные влияния обстановок осадконакопления. По результатам всех видов исследований в толще отложений выделены собственно осадки (0–50 м), отложения, переходные от осадка к породе (50–280), и собственно горные породы (глубже 280 м). Каждому из указанных типов осадочных образований присущи специфические геохимические и физико-механические свойства [Куприн и др., 1976; Поляков и др., 1976; и др.].

Установлено, что содержание $C_{орг}$ как меры общего количества ОБ существенно колеблется только в биохимически активной зоне осадка, а ниже оно хотя и уменьшается, но в значительной степени контролируется литологическим составом отложений. Для отдельных же групп ОБ по мере погружения осадков и перехода их из одной стадии литогенеза в другую характерны явные изменения состава и свойств. Так, сверху вниз по разрезу происходит заметная убыль легкогидролизующих веществ, гуминовых и фульвовых кислот при одновременном росте битумоидов и нерастворимой фракции ОБ. Параллельно идет процесс перестройки внутренней структуры отдельных групп ОБ. Не остается постоянным и состав битумоидной части ОБ. На фоне заметного возрастания степени битуминизации (от 2,5% в осадке до 4,5–5,0% в породах) изменяются групповой состав битумоидов и структура таких компонентов, как масла и смолы [Потапова и др., 1976; Куликова и др., 1976].

В лаборатории морской геологии МГУ исследовались осадки с перуанского шельфа Тихого океана, с атлантического шельфа Юго-Западной Африки, из Средиземного, Черного, Белого и Каспийского морей. В большинстве случаев эти осадки представлены алевритово-глинистыми, глинистыми и сапропелевыми илами, иногда с небольшой примесью песка, обломков раковин моллюсков или скелетов диатомей. Пробы осадков взяты из интервала 0–50 м.

Как видно из табл. 1, включающей результаты этого изучения, содержание $C_{орг}$ (0,41–10,18%), выход битумоидов (0,012–0,611% на осадок), масел (10,90–36,46% на битумоид) и метаново-нафтенной фракции УВ (66,2–96,0% на масла) изменяются в широких пределах. Корреляционные зависимости между этими параметрами свидетельствуют о наличии прямой связи между содержаниями $C_{орг}$ и битумоидов, а также между выходом масел и выходом метаново-нафтенной фракции УВ, что может быть доказательством автохтонности битумоидов и входящих в него компонентов. Отсутствие зависимости между концентрацией битумоидов и содержанием масел в них свидетельствует о том, что количе-

ство тех и других в осадках определяется прежде всего типом исходного органического материала. Так, например, преимущественно сапропелевый состав ОВ из осадков с перуанского шельфа и из некоторых районов Черного моря (ст. 58) обуславливает очень высокое содержание метаново-нафтеновых УВ в маслах (88–96%).

В метаново-нафтеновой фракции ОВ осадков *n*-алканы представлены в большинстве случаев УВ в ряду от C_{12} до C_{33} с преобладанием в пробах из Черного и Каспийского морей углеводородов C_{17} или C_{18} , а в океанских и средиземноморских пробах — C_{25} .

Отношение масел к неуглеводородным компонентам битумоидов (смолы и асфальтены) в осадках изменяется от 0,12 до 0,57, причем наименьшая величина отношения характерна для океанских и средиземноморских проб.

Большим разбросом отличаются значения отношения содержания *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода к содержанию *n*-алканов с четным числом (коэффициент нечетности, КНЧ) в ряду C_{24} — C_{32} : от 1,30 до 3,51. Нельзя не отметить, что минимальные значения КНЧ свойственны океанским осадкам, а максимальные — тем пробам, в которых возможна примесь остатков высших наземных растений (р. Южный Буг; ст. 10 на восточном шельфе Черного моря и др.). КНЧ для всего ряда УВ от C_{12} до C_{33} имеет более узкие пределы колебаний — от 1,04 до 1,91, причем и здесь максимальная его величина фиксируется в осадках, содержащих остатки наземных растений.

Широкий диапазон значений характерен для отношения nC_{19}/nC_{20} , а также показателя зрелости *n*-алканов ($2C_{29}/C_{28}+C_{30}$): значения первого изменяются от 0,52 до 5,54, а второго — от 1,15 до 6,66.

Таким образом, метаново-нафтеновые фракции рассматриваемых битумоидов характеризуются широкими пределами изменения важнейших геохимических параметров. Есть все основания полагать, что они обусловлены прежде всего глубокими различиями в составе исходного органического материала, еще сохранившего те особенности, которые были присущи ему до захоронения в осадках. Диагенетические реакции еще не оставляют ярко выраженных следов.

Органическое вещество отложений, переходных от осадка к породе, было изучено в кернах скв. 6,9 и 15, пробуренных недалеко друг от друга на западном шельфе Южного Каспия. Образцы, взятые из интервала 80–250 м, представлены плотными глинистыми илами или слабо уплотненными глинами. Количество ОВ в них сравнительно невелико — 0,55–0,85% и распределяется более или менее равномерно по разрезу. Выход битумоидов здесь варьирует от 0,018 до 0,039%. Содержание масел в битумоидах из двух проб равно 17–18% и лишь в самой глубокой составляет 51,3%. В маслах преобладают метаново-нафтеновые УВ, составляющие 56,3–74,5% от общего содержания масел. Так же как и осадки, переходные отложения характеризуются прямой связью между содержанием $S_{орг}$ и выходом битумоидов, а также между выходом масел и метаново-нафтеновых УВ (см. табл. 1).

Непрерывный ряд *n*-алканов выражен УВ от C_{12} до C_{33} с максимальным содержанием C_{18} , C_{29} и C_{25} . Такие параметры, как отношение масел к сумме смол и асфальтенов (0,21–1,05), коэффициенты нечетности (1,16–3,66 и 1,07–1,62), отношение nC_{19}/nC_{20} (1,0–1,86) и показатель зрелости *n*-алканов (2,35–6,00) варьируют очень значительно. Очевидно это является вполне закономерным, поскольку переходные отложения еще находятся на диагенетической стадии развития.

Сравнение геохимических характеристик ОВ и отдельных его групп из осадков и переходных отложений свидетельствует о том, что по многим показателям они довольно близки. В переходных отложениях амплитуда колебаний параметров менее значительна, чем в осадках (см. табл. 1).

Органическое вещество горных пород (глубже 280 м) исследовалось по разрезу скв. 16, представленному, как и в предыдущих случаях, преимущественно глинами. По разрезу ОВ распределяется более или менее равномерно, но, как правило, содержание его не превышает 1%. В нем установлена значительная доля битумоидов (0,02–0,08% на породу), причем между содержаниями $S_{орг}$ и битумоидов имеется четкая прямая корреляция, указывающая на их сингенетичную

Таблица 1

Геохимические параметры метаново-нафтовой фракции ОБ донных отложений некоторых

Глубина моря, м Интервал разреза, м	Степень литификации	Возраст	Порода	C _{орг} , %	Выход хлороформного битумоида, % на осадок	Содержание масел, % на ХБ
1	2	3	4	5	6	7

Тихий океан, шельф Перу

190 0-0,2	Осадки	Q _{IV}	Ст. 106 Глинисто-диатомовый ил	6,15	0,276	16,1
--------------	--------	-----------------	-----------------------------------	------	-------	------

Атлантический океан, шельф Юго-Западной Африки

140 0-0,2	"	Q _{IV}	Ст. 1093 Алевритово-глинистый ил	10,18	0,611	10,9
--------------	---	-----------------	-------------------------------------	-------	-------	------

Средиземное море, залив Сидра

1400 1,5-1,8	"	Q _{IV}	Ст. 5 Глинисто-сапропелевый ил	1,86	0,075	19,67
-----------------	---	-----------------	-----------------------------------	------	-------	-------

Черное море

4 0-0,1	"	Q _{IV}	Ст. 4 (Южный Буг) Глинистый ил	1,29	0,067	21,33
------------	---	-----------------	-----------------------------------	------	-------	-------

96 1,5-1,75	"	Q _{IV}	Ст. 2 То же	0,7	0,016	29,36
----------------	---	-----------------	----------------	-----	-------	-------

1160 0,5-0,6	"	Q _{IV}	Ст. 10 "	1,71	0,092	25,54
-----------------	---	-----------------	-------------	------	-------	-------

400 0,2-0,3	"	Q _{IV}	Ст. 58 Глинисто-сапропелевый ил	5,73	0,52	29,36
----------------	---	-----------------	------------------------------------	------	------	-------

Каспийское море

30 0-1,0	"	Q _{IV}	Ст. К-17 Песчано-глинистый ил	0,41	0,132	36,46
-------------	---	-----------------	----------------------------------	------	-------	-------

29 48-50	"	Q _{III}	Скв. 7 Глинисто-алевритовый ил	0,67	0,012	34,62
-------------	---	------------------	-----------------------------------	------	-------	-------

23 80-100	Переходные отложения	Q _{II}	Скв. 6 Глинистый ил, глины	0,65	0,018	18,51
--------------	----------------------	-----------------	-------------------------------	------	-------	-------

30 100-120	То же	Q _I	Скв. 9 То же	0,85	0,039	17,49
---------------	-------	----------------	-----------------	------	-------	-------

15 245-250	"	Q _I	Скв. 15 "	0,55	0,026	51,33
---------------	---	----------------	--------------	------	-------	-------

районов Мирового океана (коллекция лаборатории морской геологии МГУ)

Выход метаново-наф- теновой фракции, % на масла	Выявленный ряд н-алканов	Максимальное содер- жание н-алкана	Масла (УВ) / (смолы+ асфальтены)	$(C_{25}-C_{31})/(C_{24}-C_{32})$	$(C_{15}-C_{31})/(C_{14}-C_{32})$	$n-C_{19}/n-C_{20}$	$2C_{29}/(C_{28}+C_{30})$
8	9	10	11	12	13	14	15

Тихий океан, шельф Перу

Ст. 106							
88,8	$C_{12}-C_{33}$	C_{25}	0,19	1,30	1,11	1,2	1,15

Атлантический океан, шельф Юго-Западной Африки

Ст. 1093							
75,2	$C_{12}-C_{33}$	C_{25}	0,12	1,34	1,26	1,22	1,85

Средиземное море, залив Сидра

Ст. 5							
66,2	$C_{14}-C_{33}$	C_{25}	0,24	1,69	1,30	0,52	2,31

Черное море

Ст. 4 (Южный Буг)							
85,0	$C_{14}-C_{32}$	C_{18}	0,27	3,51	1,91	4,00	6,66

Ст. 2							
85,0	$C_{13}-C_{33}$	C_{17}	0,42	1,42	1,32	5,14	2,06

Ст. 10							
79,9	$C_{12}-C_{31}$	C_{17}	0,34	2,89	1,52	3,50	4,38

Ст. 58							
96,0	$C_{15}-C_{32}$	C_{18}	0,42	1,90	1,44	2,53	2,23

Каспийское море

Ст. К-17							
72,4	$C_{13}-C_{31}$	C_{18}	0,57	2,20	1,04	5,54	2,25

Ске. 7							
85,0	$C_{13}-C_{31}$	C_{25}	0,53	1,94	1,34	1,18	2,69

Скв. 6							
67,5	$C_{13}-C_{31}$	C_{18}	0,23	1,76	1,32	1,86	2,35

Скв. 9							
56,3	$C_{16}-C_{31}$	C_{29}	0,21	3,66	1,62	1,57	6,00

Скв. 15							
74,5	$C_{12}-C_{33}$	C_{25}	1,05	1,16	1,07	1,0	1,53

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	
		Каспийское море Скв. 16					
$\frac{12}{422-424}$	Горные породы	N_{2ap}^2	Глины	0,57	0,035	44,74	
$\frac{12}{430-450}$	То же	N_{2ap}^2	То же	0,52	0,019	45,15	
$\frac{12}{880-900}$	"	N_{2ap}^1	"	0,63	0,08	47,24	
$\frac{12}{1200-1250}$	"	N_{2ak}^1	"	0,77	0,04	58,18	

природу. Важной отличительной чертой рассматриваемой толщи является существенное и устойчивое возрастание с глубиной доли масел (45–58% на битумоид), стабильное и в целом высокое отношение масел к сумме смол и асфальтенов (0,81–1,39).

Непрерывный ряд н-алканов в метаново-нафтенной фракции представлен УВ $C_{12}-C_{33}$ с устойчивым максимумом C_{23} , однако по разрезу толщи пород имеет место постепенное сокращение этого ряда за счет "выпадания" углеводородов $C_{12}-C_{15}$. Величина КНЧ в ряду $C_{24}-C_{32}$ здесь увеличивается сверху вниз от 1,48 до 3,45, что связано с обогащением низов разреза остатками высших наземных растений. КНЧ в ряду $C_{12}-C_{33}$ является относительно стабильным и с меньшим пределом значений – 1,16–1,62. Отношение nC_{19}/nC_{20} колеблется от 0,47 до 0,77, а величина показателя зрелости н-алканов – от 2,11 до 8,47.

Приведенные данные показывают, что в интервале разреза, сложенного горными породами, состав и свойства ОБ в изученных пробах остаются довольно устойчивыми, в целом сопоставимыми между собой, причем в ОБ проявляется тенденция к увеличению доли УВ сверху вниз по разрезу, особенно начиная с глубин 880–900 м.

Различие между ОБ пород и ОБ осадков и переходных отложений проявляется в содержании масел и в величине отношения nC_{19}/nC_{20} , являющихся важнейшими показателями степени геохимического преобразования сингенетического ОБ. Так как коэффициент нечетности и показатель зрелости н-алканов испытывают значительные и совершенно незакономерные изменения по разрезу, а на величину их, как установлено многими исследователями, сильно влияет наличие остатков высших наземных растений, то использование их в качестве единственных и универсальных показателей степени преобразованности ОБ, очевидно, не всегда является правильным, по крайней мере при исследовании ОБ внутриконтинентальных и окраинных морей и шельфовых зон океанов.

Из рассмотренных выше данных видно, что качественные и особенно количественные изменения в составе и свойствах ОБ по разрезу литологически однообразной плиоцен-четвертичной глинистой толщи наиболее заметно проявляются в том диапазоне разреза, где отложения приобретают свойства горных пород.

В этой связи интересно сопоставить некоторые геохимические параметры ОБ этой части разреза с адекватными характеристиками ОБ нефтепроизводивших отложений из соседних нефтеносных областей, например из Среднекаспийского нефтегазоносного бассейна (НГБ). Так, в Южно-Мангышлакской области этого НГБ по той же методике изучено ОБ неокомских, юрских и нижнетриасовых отложений двух рядом расположенных месторождений Асар и Жетыбай. Результаты изучения приведены в табл. 2, из которой следует, что при сравнительно не-

8	9	10	11	12	13	14	15
Каспийское море							
Скв. 16							
60,2	$C_{12}-C_{33}$	C_{23}	0,81	1,48	1,19	0,47	2,11
46,5	$C_{14}-C_{32}$	C_{23}	0,82	1,82	1,16	0,49	2,31
74,91	$C_{15}-C_{33}$	C_{23}	0,89	2,13	1,30	0,77	4,87
86,1	$C_{16}-C_{33}$	C_{29}	1,39	3,45	1,62	0,72	8,47

высоком и сильно изменяющемся по разрезу содержании $C_{орг}$ (0,05–0,84%) выход битумоидов из этих пород также варьирует в очень широких пределах – от 0,009 до 0,85%; содержание масел в битумоидах колеблется от 37 до 75%, непрерывный ряд н-алканов выражен углеводородами $C_{16}-C_{33}$ с двумя максимумами: при C_{17-18} и C_{22-23} ; величина отношения масел к сумме смол и асфальтенов изменяется от 0,59 до 2,98, в среднем она составляет 1,61; величины КНЧ почти по всех случаях лишь слегка отклоняются от единицы, а показатель зрелости н-алканов в большинстве проб меньше единицы. Все это характеризует ОВ Асар-Жетыбайского разреза как геохимически весьма зрелое и участвовавшее в нефтеобразовании.

Сравнение геохимических параметров ОВ пород мезозойского разреза Южного Мангышлака и ОВ пород плиоцен-четвертичного разреза Южного Каспия позволяет выделить ряд близких по значению величин. Это прежде всего относится к таким важнейшим показателям, как выход битумоидов (0,20 и 0,12% на породу соответственно), содержание в битумоидах масел (57,8 и 48,8%), отношение nC_{19}/nC_{20} (0,91 и 0,61) и др. Вместе с тем КНЧ и показатель зрелости н-алканов, а также высокие содержания отдельных индивидуальных соединений в ряду $C_{17}-C_{23}$ мезозойских отложений свидетельствуют о существенных различиях в степени геохимической превращенности ОВ из этих разрезов и о массовом развитии в мезозойских отложениях нефтяных УВ, характеризующихся в отличие от УВ плиоцен-четвертичных отложений Южного Каспия большим разнообразием.

Представляет определенный интерес и сопоставление ОВ южнокаспийских отложений различной степени литификации с ОВ мезозойских пород некоторых площадей [Родионова и др., 1972] Восточного Предкавказья, проведенное по ряду других параметров. Результаты сопоставления приведены в табл. 3. Довольно близкими представляются характеристики ОВ пород того и другого разрезов по содержанию метаново-нафтеновых и нафтеново-ароматических УВ, по содержанию смол, в том числе бензолных. По концентрации масел (48,7 и 30,8%) битумоиды пород различаются между собой, но в то же время существенно превосходят по этому показателю битумоиды осадков. Невысокий процент масел в битумоидах мезозойских отложений обусловлен, по-видимому, значительной их эмиграцией в коллекторские пласты.

В ОВ осадков и переходных отложений в отличие от ОВ пород значительно больше метаново-нафтеновых УВ, смол, особенно бензолных, а также асфальтенов. Соответственно оно характеризуется довольно низким отношением масел к сумме смол и асфальтенов.

Таким образом, ОВ как мезозойских пород, так и плиоцен-четвертичных отложений, достигших стадии горной породы, имеет некоторые близкие качест-

Таблица 2

Геохимические параметры битумоидов и его метаново-нафтенной фракции мезозойских геологии МГУ)

Площадь	№ скважины	Интервал разреза, м	Возраст	Порода	C _{орг} , %	Выход хлороформенного битумоида, %
А с а р	5	1214—1226	K ₁ nc	Песчаники, глины	0,05	0,044
	2	1531—1536	J ₃ cl	Песчаники глинистые	0,09	0,847
		1960—1971	J ₂ bj	Песчаники, глины	0,13	0,076
		1985—1994	J ₂ bj	Глины	0,5	0,041
		2085—2099	J ₂ bj	Глины, песчаники	0,65	0,559
		2139—2145	J ₂ bj	То же	0,52	0,044
		2387—2390	J ₁	Песчаники глинистые	0,57	0,081
		2496—2500	T ₁	Глины	0,36	0,7
Ж е т ы б а й	25	2988—3077	T ₁	Аргиллиты	0,24	0,01
		3193—3223	T ₁	Песчаники глинистые	0,05	0,009
		3430—3522	T ₁	Аргиллиты	0,84	0,01
		3642—3705	T ₁	Алевролиты глинистые	0,15	0,01

венные и количественные характеристики и в этом отношении находятся гораздо ближе друг к другу, чем ОВ пород и ОВ переходных отложений и осадков из одного плиоцен-четвертичного разреза. Вместе с тем в составе и свойствах ОВ мезозойских и ОВ плиоцен-четвертичных отложений видны достаточно глубокие различия, обусловленные разным уровнем катагенетических превращений вмещающих отложений. Прежде всего эти различия проявляются в степени геохимической зрелости ОВ, в качественном составе индивидуальных соединений в ряду n-алканов, в соотношении насыщенных и ароматических УВ. Следовательно, можно говорить о том, что в процессе диагенеза и раннего катагенеза мощных толщ глинистых морских отложений фоссилизация и преобразование сингенетического ОВ идет в направлении новообразования углеводородного материала, очень близкого по составу к эмиграционным компонентам ОВ нефтепроизводящих отложений зоны мезокатагенеза. При некотором ужесточении термобарических условий этот материал станет источником массы нефтяных УВ. Количество этого материала возрастает с увеличением глубины залегания пород.

Глубоководное бурение дало возможность наблюдать процессы новообразования не только тяжелых, но и, что особенно важно, легких жидких УВ, их миграцию в толще отложений. В настоящее время получены многочисленные доказательства присутствия практически всех индивидуальных нормальных алканов по всей толще вскрытых этими скважинами морских и океанских отложений, в том числе в той части разреза, которая сложена неуплотненными осадками. Пластовые температуры отложений, в которых были обнаружены новообразованные УВ, охватывают интервал от 15 до 45°С.

Р.Д. Мак-Айвер [McIver, 1974a], изучавший разрезы глубоководных скважин в Красном море, определил в пяти образцах осадков из интервала 51—175 м со-

Содержание масел (УВ), % на ХВ	Выявленный ряд н-алканов	Максимальное содержание н-алкана	Масла/ (смолы + ас-фальтены)	$(C_{25}-C_{31})/(C_{24}-C_{32})$	$(C_{17}-C_{31})/(C_{16}-C_{32})$	nC_{19}/nC_{20}	$2C_{29}/C_{28} + C_{30}$
—	$C_{16}-C_{28}$	C_{18}	—	1,1	0,79	0,25	—
52,9	$C_{18}-C_{32}$	C_{23}	1,12	1,0	1,03	0,85	1,2
67,3	$C_{16}-C_{28}$	$C_{17}-18$	2,06	1,05	1,03	1,24	—
37,1	$C_{18}-C_{31}$	C_{19}	0,59	1,06	1,16	1,29	0,54
74,9	$C_{16}-C_{30}$	C_{23}, C_{19}	2,98	1,08	1,13	1,19	1,35
47,5	$C_{17}-C_{33}$	C_{19}	0,90	0,97	1,19	1,41	0,64
71,3	$C_{17}-C_{30}$	$C_{19}-20$	2,48	0,97	1,03	0,96	0,98
61,0	$C_{17}-C_{31}$	$C_{18}-19$	1,56	0,98	1,02	1,27	1,59
49,1	$C_{17}-C_{29}$	C_{22}	0,96	1,07	1,01	0,86	0,88
37,8	$C_{18}-C_{33}$	C_{25}	0,61	1,13	1,02	0,4	0,93
65,0	$C_{18}-C_{27}$	C_{22}	1,86	1,53	1,22	0,72	—
71,9	$C_{18}-C_{31}$	C_{23}	2,59	1,1	1,05	0,51	0,78

держание $S_{орг}$, равное 0,67–1,18%. Степень битуминизации ОВ в этих образцах высокая и постепенно увеличивается книзу (202 мг/г битумоида на глубине 50 м и 415 мг/г на глубине 175 м). В верхнем интервале (51–61 м) отношение УВ к неуглеводородным компонентам равно 0,32, а в нижнем — уже 0,45. Сверху вниз по разрезу возрастает отношение метановых УВ к ароматическим от 0,92 (50 м) до 1,5 (175 м). Предполагается, что в указанном интервале битумоиды оказались очень чувствительными к низкотемпературному превращению в УВ.

Д.М. Хант [Hunt, 1974b] анализировал ОВ из алевроитово-глинистых нанновых илов с глубины 165 м (скв. 229, пластовая температура 35°C). Он определил, что при содержании $S_{орг}$ 1,39% доля легких УВ ряда C_4-C_7 составляет всего 49,4 ч/млрд объема, в то время как тяжелые УВ ряда C_{15} + высшие представлены в количестве 2033 ч/млн объема. Отношение метановых УВ к ароматическим здесь равно 0,28, а отношение УВ к неуглеводородным компонентам в целом очень низкое — всего 0,07. КНЧ УВ в цепи $C_{24}-C_{32}$ высокий — 2,5; отношение пристан/фитан равно 0,6. Д.М. Хант полагает, что тяжелые УВ являются скорее всего биогенными с незначительными диагенетическими изменениями, а в исходном органическом материале много остатков высших наземных растений.

Геохимические исследования ОВ проводились в отложениях, вскрытых скв. 217 и 218 (Бенгальский залив). Анализировались восемь образцов кернов, расположенных более или менее равномерно по вскрытому разрезу до глубины 769 м. Все изученные пробы характеризуются невысоким содержанием ОВ — величина $S_{орг}$ колеблется в пределах 0,02–0,3%.

Б.Р. Симонейт и А.Л. Бёрлингейм [Simoneit, Burlingame, 1974] установили, что до глубины 547 м выход битумоидов не превышает 14–42 мг/г, а количество н-алканов в сухом образце очень мало — всего 4–8 мг/г. Н-алканы представлены

Таблица 3

Сравнительная характеристика группового состава хлороформенных битумоидов (ХБ)

Интервал разре- за, м	Возраст	Порода	Степень литифика- ции	Содержание, %		
				масел в хлорофор- менных битумои- дах	метаново- нафтенно- вых (МН) УВ в мас- лах	нафтеново- ароматиче- ских (НА) УВ в мас- лах
Черное море						
0—0,2	Q _{IV}	Терригенные илы	Осадки	29,54	89,70	10,30
р. Южный Буг (Черное море)						
0—0,2	Q _{IV}	То же	То же	21,33	85,04	14,96
Белое море						
0—0,2	Q _{IV}	То же	То же	13,03	90,63	9,37
р. Черная и озеро, соединенное с Белым морем						
0—0,2	Q _{IV}	То же	То же	13,72	91,69	8,31
Средиземное море						
0—0,2	Q _{IV}	То же	То же	19,67	66,24	33,75
Каспийское море						
0—1,0	Q _{IV}	То же	То же	28,55	71,42	28,58
Среднее по всем пробам осадков						
0—1,0	Q _{IV}	То же	То же	23,85	84,36	15,64
Каспийское море						
Скв. 16						
50—280	Q _I —Q _{IV}	Глины слабоуплотненные	Переходные отложения	32,76	76,96	23,04
280—1026						
	N ₂ —Q _I	Глины	Горные породы	48,73	68,27	31,73
Восточное Предкавказье (разведочные площади)						
2780	K _I —J	Глины, алевролиты	То же	30,47	65,02	34,98

рядом УВ от C₁₃ до C₃₅, с максимальным содержанием C₂₂ и C₂₄. Подобное распределение н-алканов, по мнению этих авторов, свидетельствует о геохимической зрелости ОВ в этих отложениях.

Д.М. Хант, помимо тяжелых, изучал также легкие УВ ряда C₂—C₇ и особенно жидкие — C₄—C₇ [Hunt, 1974a]. Полученные результаты указывают на то, что в интервале 416—769 м происходит постепенное увеличение содержания УВ ряда C₄—C₇ от 189 до 1815 ч/млрд объема. Одновременно с этим наблюдается, с одной стороны, появление все большего числа индивидуальных УВ (от 4 на глубине 461 м до 10 на глубине 769 м), а с другой — возрастание их абсолютных количеств (табл. 4). В основании изученного разреза на глубине 769 м (скв. 218) в глинисто-алевролитовых породах среднего миоцена Д.М. Хант определил аномально высокие количества бензиновых УВ, в частности 2- и 3-метилпентанов (531 и 534 ч/млрд объема) и весьма заметное содержание циклопентана, н-гексана, н-гептана и метилциклогексана. Считая полученные результаты исключительно интересными и даже интригующими, Д.М. Хант отнес эти углеводородные соединения к сингенетичным новообразованиям.

С глубиной увеличиваются содержание тяжелых УВ и отношение пристан/фитан (от 0,50 до 0,86). Все эти данные свидетельствуют о нарастании к низу изученного разреза темпа геохимического созревания ОВ и о возможности вмещающих его отложений генерировать определенные группы нефтяных УВ в заметных количествах.

О сингенетичных новообразованных УВ в отложениях плиоцена и миоцена Аденского залива Индийского океана сообщают Д.М. Хант, Р.Д. Мак-Айвер и П.Д. Сер-

МН/НА	Содержание, %			Б/СБ	Содержание асфальтенов в ХБ, %	Масла/ (смолы+ асфальте- ны)	Количество проб
	суммы смол	бензольных (Б) смол	спиртобен- зольных (СБ) смол				
Черное море							
8,71	50,02	20,32	29,70	0,68	20,43	0,42	5
р. Южный Буг (Черное море)							
5,68	67,92	24,07	43,85	0,55	10,75	0,27	1
Белое море							
9,68	51,08	10,78	40,30	0,27	35,89	0,15	1
р. Черная и озеро, соединенное с Белым морем							
11,03	50,29	14,77	35,52	0,42	35,98	0,16	2
Средиземное море							
1,96	55,50	11,38	44,12	0,26	24,83	0,24	1
Каспийское море							
2,49	64,43	37,72	26,71	1,41	7,03	0,40	2
Среднее по всем пробам осадков							
5,39	54,50	21,07	33,43	0,63	21,64	0,31	12
Каспийское море							
Скв. 16							
3,34	54,05	19,81	34,24	0,58	13,19	0,49	3
2,15	44,0	12,13	31,87	0,38	7,51	0,95	4
Восточное Предкавказье (разведочные площади)							
1,92	37,66	14,14	23,52	0,64	20,78	0,46	5

нок, проводившие геохимические исследования ОБ по разрезам глубоководных скв. 231, 232А, 233 и 233А.

Д.М. Хант [Hunt, 1974b] изучал содержание жидких УВ ряда C_4-C_7 в интервале 167–295 м по пяти пробам из скв. 232А, 233 и 233А. Эти отложения заключают большое количество ОБ ($C_{орг} = 1,28-2,95\%$). В отложениях этого интервала обнаружены следы жидких УВ ряда C_4-C_7 в количестве 48–122 ч/млрд объема. При этом идентифицировано 24 индивидуальных соединения, относящихся к налканам, изоалканам и циклоалканам. Среди этих соединений в аномально высоких количествах присутствуют сингенетичные бензол и толуол, а в отдельных случаях — также н-бутан и изопентан. Намечается тенденция к увеличению содержания н-гептана и метилциклогексана вниз по разрезу отложений.

В ОБ осадков с глубины 167 м (скв. 232А) и в переходных отложениях с глубины 229 м (скв. 233А) Д.М. Хантом определялись УВ ряда C_{15} + высшие. По мере погружения осадков наблюдается возрастание темпа новообразования УВ ряда C_{15} + высшие (см. табл. 4).

Р.Д. Мак-Айвер [McIver, 1974b] также установил, что в плиоценовых отложениях Аденского залива уровень битуминизации ОБ очень высок.

В разрезе скв. 231 на глубине 397,5 м в верхнемиоценовых отложениях обнаружен битуминозный горизонт, сложенный глинистым кварцево-фораминиферовым нанномергелем. П.Д. Сернок [Серноск, 1974], подробно исследовавший состав ОБ из этого горизонта, по трем пробам определил весьма большое содержание $C_{орг}$ — 0,97–1,84%, среднее 1,57%. Все три пробы отличаются аномально

Таблица 4
Геохимическая характеристика ОБ океанских отложений,

1	2	3	4	5	6	7	Содержание во фракциях легких УВ, части на 10 ⁹ веса или объема	
							изобутан н-бутан	изопентан н-пентан
Глубина моря, м/глубина разреза, м	Степень литификации	Возраст	Порода	C _{орг} , %	Выход битумоида, мг/г	Содержание легких УВ C ₄ —C ₇ мг/г (10 ⁻⁹) сухого осадка	8	9
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Красное море								
852 165		Q ₁	Алеврито-глинистый нанноил	1,39	115	49,4	2,1 1,8	2,2 3,3
Аденский залив								
1758 167		N ₂ ¹	Нанноил	1,3	—	121,6	1,0 59,8	41,6 2,3
Скв. 233А*1								
1860 229		N ₂ ²	Нанноил	2,95	—	108,6	2,5 1,2	1,3 45,8
Мексиканский залив								
Скв. 30*2								
1218 28		Q _{III}	Алевритистая глина	0,81	—	18	0,21 1,36	0,54 6,55
Индийский океан								
Скв. 254*2								
1253 228		N ₁	Глинисто-песчаный ил	0,10	—	0,88	0,033 0,04	0,31 0,21
Тасманово море								
Скв. 280А*2								
4176 109		P ₃ ³	Диатомовый алевролит	0,36	—	18	0,34 1,63	0,54 4,64
Скв. 282*2								
4202 28		N ₁ ³	Глинистый нанноил	0,21	—	32	0,29 1,49	0,68 4,41
Японское море								
Скв. 299*2								
2599 200		Q ₁ —N ₂ ²	Глина	0,95	—	22	1,82 2,61	0,21 0,42
Тасманово море								
Скв. 282*2								
4202 295		P ₂ ¹	Глинистый алевролит	4,8	—	1964	8,7 25,6	32,5 93,6
Индийский океан								
Скв. 250А*2								
5119 414		N ₂ ¹	Алевритистая глина	0,20	—	0,46	0,082 0,021	0,0 0,2
Горные породы (ранний катагенез)								

вскрытых скважинами "Г-помер Челленджер"

Содержание во фракции легких УВ, части на 10 ⁹ веса или объема			Содержание Т УВ C ₁₅ + высшие, мг/г			Состав насыщенных УВ, %			
циклопентан 2-метилпентан	3-метилпентан н-гексан	н-гептан метилциклогексан				Парафины	Изопреноиды	Нафтенy	
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
0,8 2,1	1,6 2,5	3,6 7,0	2033	0,28	0,07	2,5	12	3	85
Красное море Сква. 229А*1									
Аденский залив Сква. 232А*1									
0,6 3,6	0,6 1,4	1,8 1,7	813	0,79	0,04	1,9	22	2	76
Сква. 233А*1									
3,3 3,0	1,8 6,9	9,8 10,5	2106	0,44	0,07	1,5	25	1	74
Мексиканский залив Сква. 30*2									
0,17 2,54	0,71 1,33	0,62 0,84	-	-	-	-	-	-	-
Индийский океан Сква. 254*2									
0,0 0,0	0,0 0,07	0,005 0,0	-	-	-	-	-	-	-
Тасманово море Сква. 280А*2									
0,30 0,59	3,17 0,68	1,40 1,61	-	-	-	-	-	-	-
Сква. 282*2									
0,45 1,19	0,98 1,24	2,53 4,63	-	-	-	-	-	-	-
Японское море Сква. 299*2									
0,29 1,74	0,61 1,24	1,09 2,14	-	-	-	-	-	-	-
Тасманово море Сква. 282*2									
185,0 43,3	21,2 36,5	58,8 332,0	-	-	-	-	-	-	-
Индийский океан Сква. 250А*2									
0,0 0,0	0,026 0,009	0,005 0,0	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 4 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Мексиканский залив									
Скв. 2*2									
3572	Горные породы (ранний катагенез)	K ₁ -J ₃	Известняк	3,0	—	14,0	1,53	0,96	
136							0,34	0,12	
Средиземное море									
Скв. 134*4									
2870		N ₁ ³	Эвапориты	0,71	1978	908,7*7	35,2*7	101,6*7	
362							67,0*7	100,5*7	
Аденский залив									
Скв. 231*5									
2161		N ₁ ³	Глинистый нанноил	1,57	4394	—	—	—	
397,5									
Бенгальский залив									
Скв. 217*6									
3020	P ₁	Нанномел	0,04	14	(0,47)	63,0*7	9,0*7		
416					189*7	89,0*7	28,0*7		
Скв. 217*6									
3020	K ₂ m	Микрит	0,02	—	244*7	119,0*7	37,0*7		
487						55,0*7	29,0*7		
Скв. 217*6									
3020	K ₂ m	"	0,14	42	288*7	99,0*7	39,0*7		
587						117,0*7	19,0*7		
Скв. 218*6									
3759	N ₁ ²	Глинистый алевролит	0,14	—	(6,1)	102,0*7	106,0*7		
769					1815*7	125,0*7	84,0*7		

*¹ Hunt [1974b]. *² Hunt [1975]. *³ Koons et al. [1969]. *⁴ McIver [1973].*⁵ Cernock [1974]. *⁶ Hunt [1974a]. *⁷ Содержание в частях на миллиард (10⁹) объема; одна часть веса здесь соответствует 300–400 частям объема; среднее значение = 1 ч веса = 350 частям объема.

высоким выходом битумоидов — 3709–5544 мг/г (среднее — 4394 мг/г). В этих же пробах определялись тяжелые УВ ряда C₁₅ и выше. Общая их сумма в битумоидах составляет 5–9%.

Характеристика УВ дана в табл. 4. Приведенные параметры позволяют считать, что ОВ в горизонте на глубине 397,5 м является сильнобитуминозным, относительно зрелым в геохимическом плане.

Продукты превращения этого ОВ, в частности углеводороды, по ряду черт похожи на нефтяные УВ. П.Д. Сернок сравнил хроматограммы углеводородной пробы из этого битуминозного горизонта и третичной нефти из нефтяного месторождения и нашел в них удивительно много общего, особенно в содержании и распределении n-парафинов.

Углеводороды ряда C₄–C₇ обнаружены Д.М. Хантом [Hunt, 1975] в миоцен-плиоценовых отложениях, вскрытых скв. 254 и 250А (глубина от дна 228 и 414 м соответственно) в центральной зоне Индийского океана. При сорбжении в двух пробах C_{орг} 0,10 и 0,20% выход УВ C₄–C₇ составил соответственно 0,88 и 0,46, а из наиболее характерных индивидуальных соединений в первой пробе присутствуют всего 9, а во второй — 8 представителей. Столь незначительные количества жидких УВ C₄–C₇ и отдельных индивидуальных соединений объясняются, как пишет Д.М. Хант, тем, что вмещающие отложения, в частности миоценовые глинистые пески (скв. 254), отлагавшиеся в условиях мелководной лагуны, содержат необычайно много древесного материала.

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Мексиканский залив									
Скв. 2*2									
3,08	1,90	0,13	—	0,81	2,03	1,2	12	2	86
0,66	0,14	5,6							
Средиземное море									
Скв. 134*4									
43,8*7	15,1*	22,0*7	26	0,37	0,01	1,7	24,6	—	75,4
46,8*7	103,4*7	3,7*7							
Аденский залив									
Скв. 231*5									
—	—	—	—	1,29	0,07	1,6	10,7	0,93	88,37
Бенгальский залив									
Скв. 217*6									
—	—	—	208	1,67	0,08	1,4	7,5	0,5	92
Скв. 217*6									
4,0*7	—	—	210	1,50	0,08	1,7	9,9	1,5	88,6
Скв. 217*6									
—	—	—	324	1,83	0,06	1,6	11,3	1,0	87,7
Скв. 218*6									
84,0*7	534,0*7	115,0*7	231	2,46	0,24	1,8	8,8	1,1	90,1
531,0*7	82,0*7	52,0*7							

Д.М. Хант приводит очень интересные данные о выходе жидких C_4-C_7 по разрезам скв. 280А и 282, пробуренных соответственно в южной и западной частях Тасманова моря (Тихий океан). Так, в верхнеолигоценном диатомовом алевроите (скв. 280А, глубина 109 м) выход C_4-C_7 составил 18 ч/млрд веса, в нижне-эоценовой алевроитовой глине (глубина 443 м) 1284 частей, а на глубине 511 м (нижний эоцен) такие же алевроитовые глины дают выход C_4-C_7 в количестве 6386 ч/млрд веса. В верхнемиоценовых глинистых нанновых илах, вскрытых скв. 282 на глубине 28 м выход C_4-C_7 достигает уже 1964 ч/млрд веса.

Р.Д. Мак-Айвер [McIver, 1971] проводил геохимические исследования ОБ по кернам глубоководных скважин, пробуренных в разных местах Тихого океана. Отложения характеризуются низкими содержаниями ОБ (0,08–0,45%), невысоким выходом битумоидов (109–174 мг/г), почти полным отсутствием легких УВ и сравнительно низкими количествами тяжелых УВ (35–102 мг/г). В составе битумоидов значительную роль играют углеводородные компоненты: величина отношения УВ к неуглеводородным соединениям колеблется от 0,31 до 0,59. ОБ верхней части рассматриваемого разреза по составу и свойствам такое же, как и ОБ осадочных образований других районов Мирового океана. Необычным представляется лишь весьма высокое содержание тяжелых УВ и ОБ из керна скв. 49. Скважина пробурена на западном крыле поднятия Шатского при глубине океана 4282 м.

Сравнивая параметры ОБ из этой скважины с другими пробами, Р.Д. Мак-Айвер отмечает, что отношение суммы УВ ряда C_{15} + высшие (102 мг/г) к $C_{орг}$

(0,08%), равное 0,13, является значительно большим, чем подобное отношение, указываемое как для древних пород, так и для современных нефтесодержащих отложений. Вдвое, по сравнению с другими океанскими образцами, в этой пробе больше величина отношения насыщенных УВ к ароматическим (1,9). На основании этого предполагается, что битумоиды и УВ пришли в отложения, вскрытые скв. 49, из абиссальных участков смежных районов, т.е., являются аллохтонными.

О миграции УВ нефтяной природы в осадочных толщах современных морей сообщалось и ранее. Так, в первом отчете по глубоководному бурению в Мексиканском заливе приводится обширная информация о скоплении нефти в кэпроке соляного купола [Evans, Orr, 1969; Koons, Monaghan, 1969; Mommessin et al., 1969; Downey, 1969; и др.]. Перекрывающие кэпрок плиоцен-плейстоценовые осадки не содержат никаких следов миграционных УВ. З. Эйзенштатом и др. [Aizenshtat et al., 1973] установлено, что в той же скв. 2 на глубине 20 м от дна количество н-алканов равно 1700 мг на 100 г осадка, на глубине 103 м — 403 мг на 100 г осадка, т.е. уменьшается более чем в 4 раза практически на самом контакте с кэпроком. Эти исследователи в разрезах скв. 3, 26 и 27 обнаружили, что по мере погружения осадков в последних растёт содержание н-алканов (191—344 на 100 г осадка).

Об интересном случае нахождения аллохтонных нефтяных УВ в верхнеэоценовых эвапоритовых отложениях Болеарской абиссальной равнины (Средиземное море) сообщает Р.Д. Мак-Айвер [McIver, 1973]. Здесь при бурении скв. 134 (глубина моря 2870 м) ниже 362 м от дна были подняты пиритизированные ангидриты с галитом, заключающие много метанового газа, легкие жидкие УВ ряда C_4 — C_7 и тяжелые УВ ряда C_{15} + высшие (см. табл. 4).

Сравнивая состав и свойства ОВ и отдельных его компонентов из скв. 134 с пробями из других районов Мирового океана, Р.Д. Мак-Айвер предполагает, что, с одной стороны, в пробе из скв. 134 обнаруживаются сингенетичные углеводородные соединения, возникшие во вмещающих отложениях в низкотемпературных условиях, а с другой — имеется много аллохтонных, миграционных УВ.

Рассмотренный выше материал позволяет сделать некоторые выводы.

В верхней части толщи морских, а в некоторых случаях и океанских, преимущественно глинистых отложений с невысокой пластовой температурой (15—45°C) интенсивность геохимического преобразования сингенетического ОВ и темп новообразования нефтяных УВ зависят в первую очередь от того, на какой стадии литогенеза находятся вмещающие отложения и от типа исходной органики. Геологический возраст, литологический состав, глубина морского бассейна на уровень преобразования ОВ заметного влияния не оказывают.

В ОВ осадков и переходных отложений еще сравнительно много легкогидролизуемых компонентов, гуминовых кислот, фульвокислот, мало битумоидов и нерастворимого остатка. В составе битумоидов доля масел обычно невелика, зато очень много смол и асфальтенов: отношение масел к сумме смол и асфальтенов редко когда превышает 0,5, в среднем же около 0,26. В маслах углеводородные соединения составляют примерно 25%, но нередко их гораздо меньше — всего 4—9%, большая же часть приходится на низкомолекулярные кислородные соединения. Доминирующее положение среди УВ занимают тяжелые УВ ряда C_{15} + высшие, содержание которых колеблется в очень широких пределах (40—4500 ч/млн объема), однако чаще всего характерны величины от 40 до 90 ч/млн объема. Показательными для этих УВ, несмотря на большой разброс значений, являются низкое, как правило, отношение насыщенных УВ к ароматическим (0,2—0,5), повышенные величины КНЧ (больше 2) и показатели зрелости н-алканов (2,2—2,3), незакономерные и контрастные смещения максимумов содержания отдельных индивидуальных УВ в ту или иную сторону.

Жидкие УВ ряда C_4 — C_7 , безусловно, являются новообразованиями, но имеют исключительно низкие содержания — 18—120 ч/млрд веса. Присутствие в ОВ осадков и переходных отложений таких ярко выраженных представителей этого ряда, как бутаны, пентаны, 2- и 3-метилпентаны, метилгексаны, н-гексаны, н-гептаны и метилциклогексаны служит показателем процесса геохимического преобразования исходного органического материала, обуславливающим их новообразования.

Органическое вещество отложений, вступивших в стадию раннего катагенеза и представляющих собой только что сформировавшиеся горные породы, уже не имеет значительных количеств легкогидролизуемых компонентов, содержит мало гуминовых кислот и фульвокислот, но в нем увеличивается нерастворимая фракция. Степень битуминизации такого ОВ возрастает почти вдвое, а в битумоидах на долю масел приходится около половины всего состава. Более стабильным и в среднем повышенным становится содержание УВ C_{15} + высшие, достигающее 200–325 ч/млн объема. При этом, как правило, повышается до 1,2–1,8 отношение насыщенных УВ к ароматическим, снижаются в среднем до 1,2–1,4 коэффициент нечетности и показатель зрелости *n*-алканов; среди индивидуальных соединений начинают преобладать УВ с C_{22} – C_{23} . В породах стадии раннего катагенеза происходит существенное по сравнению с осадками увеличение содержания жидких УВ ряда C_4 – C_7 , достигающее в среднем 190–300 ч/млрд веса, а в ряде случаев увеличивается вниз по разрезу до 1800–2000 частей. Наряду с теми индивидуальными соединениями, которые образуются на стадии диагенеза, здесь в значительных количествах появляются 2,2–2,3- и 2,4-диметилпентаны, 1*cis*-3 и 1*trans*–2-диметилциклопентаны и 3-этилпентаны (Hunt, 1975).

Наконец, следует подчеркнуть, что в породах ранней стадии катагенеза сингенетичные УВ обладают способностью эмигрировать и заполнять пустоты в более проницаемых пластах с образованием микроскоплений.

Можно, следовательно, сделать заключение, что главным результатом диагенетического и раннекатагенетического преобразований ОВ, протекающих в условиях непрерывного погружения отложившихся в субаквальных условиях осадочных образований, является генерация углеводородного материала, состав которого адекватен составу нефтяных УВ. От последних они отличаются лишь небольшими количествами и несколько другими соотношениями индивидуальных углеводородных соединений.

Л и т е р а т у р а

- Али-Заде А.А., Шойхет П.А. Геохимическая зональность в современных осадках южного и Среднего Каспия и преобразование органического вещества. — Тр. ВНИГНИ, 1975, вып. 175.
- Бордовский О.К. Органическое вещество морских и океанских осадков в стадию раннего диагенеза. М.: Наука, 1974.
- Брей Э.С., Эванс Э.Д. Углеводороды в нефтематеринских отложениях. — В кн.: Органическая геохимия. М.: Наука, 1967, вып. 1.
- Брод И.О., Левинсон В.Г. Происхождение нефти и нефтегазонакопление: (Обзор зарубежной литературы за 1940–1954 гг.). М.: Гостоптехиздат, 1955.
- Вассоевич Н.Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти: (Исторический обзор и современное состояние). — Изв. АН СССР Сер. геол., 1967, № 11.
- Вассоевич Н.Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков. — В кн.: Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1973.
- Вассоевич Н.Б. Происхождение нефти. — Вестн. МГУ. Геология, 1975, № 5.
- Вассоевич Н.Б., Корчагина Ю.И., Попатин Н.В., Чернышев В.В. Главная фаза нефтеобразования. — Вестн. МГУ. Геология, 1969, № 6.
- Вебер В.В. Нефтеносные сайты и их современные аналоги. — Тр. ВНИГНИ, 1973, вып. 128.
- Гедберг Х.Д. Геологические аспекты происхождения нефти. М.: Недра, 1966.
- Дюжилова Т.Н., Родионова К.Ф. Характеристика органического вещества осадков Черного моря. — В кн.: Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. (V Всесоюз. семинар: Тез. докл.). М.: Изд-во МГУ, 1976.
- Еременко Н.А., Жабров И.П., Максимова С.П., Ровнин Л.И. Проблемы геологии нефти и газа. — В кн.: Проблемы геологии и полезных ископаемых на XXIV сессии Международного геологического конгресса. М.: Наука, 1974.
- Куликова Е.М., Потапова Л.И., Куприн П.Н., Глебовская Е.А. Масс-спектрометрические исследования метаново-нафтовой фракции углеводородов современных осадков. — В кн.: Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1976.
- Куприн П.Н., Поляков А.С., Потапова Л.И. и др. Зональность в изменении свойств донных отложений Каспийского моря по разрезу. — В кн.: Комплексные исследования Каспийского моря. М.: Изд-во МГУ, 1976, вып. 5.
- Неручев С.Г. К изучению главной фазы нефтеобразования. — В кн.: Современные проблемы геологии и геохимии горючих ископаемых. М.: Наука, 1973.
- Плющ А.М., Шабанов С.Ф. К изучению геотермии юго-восточного Апшерона. — В кн.: Теория технологических процессов бурения и нефтедобычи. Баку: Эпм, 1970.

- Поляков А.С., Гасанова Д.М., Осипов В.И. и др. О формировании инженерно-геологических свойств субаквальных глинистых отложений Бакинского архипелага в процессе литогенеза. — В кн.: Комплексные исследования Каспийского моря. М.: Изд-во МГУ, 1976, вып. 5.
- Потапова Л.И., Ермакова В.И., Шарно Н.М. Органическое вещество в разрезе четвертичных отложений юго-западной части Каспийского моря. — В кн.: Комплексные исследования Каспийского моря. М.: Изд-во МГУ, 1976, вып. 5.
- Радченко О.А. К вопросу о механизме нефтеобразования. — Докл. АН СССР, 1968, т. 182, № 1.
- Родионова К.Ф., Бурштар М.С., Милешина А.Г., Окунькова Ф.Е. Геохимические особенности пород и нефтей юры и нижнего мела Восточного Предкавказья. — Тр. ВНИГНИ, 1972, вып. 120.
- Соколов В.А. Органическое и неорганическое образование углеводородов в природе. — В кн.: Генезис нефти и газа: Доклады, представленные на Всесоюзное совещание по генезису нефти и газа. М.: Недра, 1967.
- Сухарев Г.М., Тарануха Ю.К., Власова С.П. Глубинный тепловой поток недр Азербайджана. — Тр. Грозн. нефт. ин-та, 1971, сб. 33.
- Успенский В.А. Введение в геохимию нефти. Л.: Недра, 1970.
- Филиппи Дж.Т. О глубине, времени и механизме образования нефти. — В кн.: Органическая геохимия. М.: Недра, 1970, вып. 2.
- Шишенина Е.П., Чернова Т.Г., Попова Н.В. и др. Углеводороды органического вещества современных осадков. — Тр. ВНИГНИ, 1975, вып. 175. Геохим. сб. 10.
- Aizenshtat Z., Baedeker M.J., Kaplan J.R. Distribution and diagenesis of organic compounds in JOIDES sediment from Gulf Mexico and western Atlantic. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1973, vol. 37, p. 1881–1898.
- Cernock P.J. Geochemical analyses of potential petroleum source beds. DSDP, Leg 24. — In: R.L. Fisher et al. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington (U.S. Government Printing Office), 1974, vol. 24.
- Downey M.W. Rock descriptions of cores 5 and 6. — In: M. Ewing, J.L. Worzel, A.O. Beall et al. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington: D.C. (U.S. Government Printing Office), 1969, vol. 1.
- Evans E.D., Orr W.L. Analyses of Oil and cap rocks from Challenger (Sigsbee) Knoll. Sect. 2: Detailed data and discussion. — In: Ewing M., Worzel J.L., Beall A.O. et al. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington: D.C. (U.S. Government Printing Office), 1969, vol. 1.
- Hunt J.M. Hydrocarbon and Kerogen studies. — In: Christopher C. Borch von der, John G. Sclater et al. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington (U.S. Government Printing Office), 1974a, vol. 22.
- Hunt J.M. Hydrocarbon and Kerogen studies on Red Sea and Gulf of Aden cores DSDP, Leg. 24. — In: R.L. Fisher, E.T. Bunce et al. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington (U.S. Government Printing Office), 1974b, vol. 24.
- Hunt J.M. Origin of gasoline range alkanes in the deep Sea. — *Nature*, 1975, vol. 254, N 5499.
- Johnson R.W., Calder J.A. Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1973, vol. 37.
- Koons B., Monaghan P.H. Data and discussion of analyses by ESSO Production Research Company including C¹²/C¹³ ration (1.5.2). — In: M. Ewing, J.L. Worzel, A.O. Beall et al. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington: D.C. (U.S. Government Printing Office), 1969, vol. 1.
- Mclver R.D. JOIDES cores — evidence of migration of hydrocarbons in pleistocene sediments of the Shatsky plateau, western Pacific ocean. DSDP, Leg 6. — In: A.G. Fisher et al. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington (U.S. Government Printing Office), 1971, vol. VI.
- Mclver R.D. Geochemical significance of gas and gesolinerange hydrocarbons and of other organic matter in a miocene sample from Site 134 — Balearic abyssal plain. DSDP, Leg 13. — In: W.B.F. Ryan, K.J. Hsü et al. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington (U.S. Government Printing Office), 1973, vol. XIII.
- Mclver R.D. Residual gas contents of organic-rich canned samples from Leg 23. — In: R.B. Whitmarsh, O.E. Weser, D.A. Ross et al. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington (U.S. Government Printing Office), 1974b, vol. 23.
- Mclver R.D. Gaseous and heave hydrocarbons in canned core samples from Leg 24 DSDP. — In: R.L. Fisher, E.T. Bunce et al. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington (U.S. Government Printing Office), 1974b, vol. 24.
- Mommessin P.R., Hood A., Ellington W.E., Mannel A.F. Analyses of organic matter in core 5, Leg 1, site 2 (1.5.2). — In: M. Ewing, J.L. Worzel, A.O. Beall et al. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington: D.C. (U.S. Government Printing Office), 1969, vol. 1.
- Simoneit B.R., Burlingame A.L. Preliminary organic geochemical analyses of the site 217 core samples in Bengal basin DSDP, Leg 22. — In: Christopher C. Borch von der, John G. Sclater et al. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington (U.S. Government Printing Office), 1974, vol. 22.
- Tissot B. Vers l'évaluation quantitative du pétrole forme dans les bassins sédimentaires. — *Rev. Assoc. franç. techn. petrol.*, 1973, N 222.
- Tissot B., Durand B., Espitalie J., Combaz A. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. — *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 1974, vol. 58, N 3.

О ВОЗМОЖНОСТИ БИОГЕННОГО НАКОПЛЕНИЯ В ОСАДКАХ P, V, U И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОПРЕДЕЛЕНИИ АЭРОБНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПОТЕРЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Связь между концентрациями органического вещества (ОВ) и P, V, Ti, Cr, Mo, Co, Cu, Ge, U и некоторых других элементов в осадках отмечалась неоднократно. Методом фракционирования органических и минеральных компонентов углей и сапропелевых сланцев показано, что значительная часть Ge, Be, Ga, B, V, Ni, Cr и U действительно бывает ассоциирована с органическими, а не минеральными компонентами пород [Плуман, 1971; Zubovic et al., 1961]. Вместе с тем генетические причины этой связи недостаточно ясны.

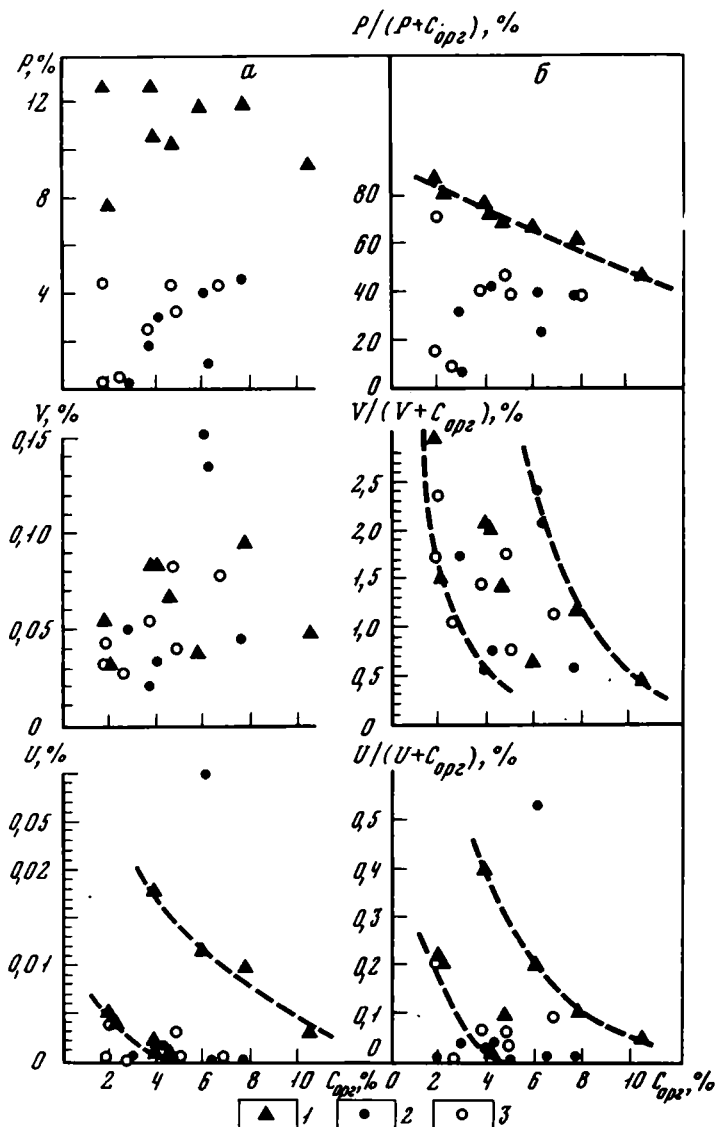
Большая роль организмов в концентрации химических элементов была показана в работах В.И. Вернадского и А.П. Виноградова. Значительный материал о величинах коэффициентов накопления многих химических элементов содержится в радиобиологических работах. Согласно данным Г.Г. Поликарпова [1964] для планктона и различных водорослей, являющихся основным источником ОВ в осадках, величины коэффициентов накопления Ti, V, P, Cr, Mn, I, Fe, Co, Zn составляют десятки, сотни, тысячи и даже десятки тысяч. Для U величины коэффициентов накопления по имеющимся разрозненным данным составляют от десятков до 500–1600.

В.М. Гольдшмидт [Гольдшмидт, Петерс, 1938] обосновал возможность прижизненной биогенной концентрации Ge, В.В. Ковальский [Ковальский, Воротицкая, 1965] описал достоверный случай биогенного накопления U. Л.А. Гуляева [Гуляева, Пуанова, 1974] показала, что существует большое сходство в распределении микроэлементов в организмах и нефтях, что, несомненно, может трактоваться, как следствие их биогенного накопления в исходном для нефти ОВ.

Но более распространена все-таки точка зрения о пассивном, посмертном, накоплении ряда химических элементов продуктами разложения ОВ на стадиях седиментогенеза и диагенеза. Большая роль при этом придается восстановительной сероводородной обстановке, способствующей перемене валентности ряда элементов и переходу их в нерастворимые соединения, а также образованию металлоорганических комплексов и процессам сорбции [Манская, Дроздова, 1964; Батурин, 1975].

Однако проведенные специальные исследования не подтверждают возможности перехода хорошо растворимого U^{+6} в нерастворимый U^{+4} даже в сероводородной среде глубоководной зоны Черного моря [Батурин, 1975]; он остается там в истинном растворе в шестивалентном состоянии в форме уранил-карбонатного комплекса. О невозможности перехода U^{+6} в нерастворимый U^{+4} во всем диапазоне наблюдаемых Eh и pH в морских водах свидетельствуют также и результаты термодинамических расчетов [Батурин, 1975]. Поэтому, по мнению Н.Г. Батурина, осаждение U обусловлено не этим процессом, а его сорбцией на ОВ, которая наиболее активно осуществляется в восстановительной обстановке. Но приводимые Н.Г. Батуриным материалы полностью противоречат этому мнению: в среднем для современных океанических осадков отношение U/Co_{org} возрастает от резко восстановительных к окислительным условиям. Такая картина — значительное обогащение ОВ ураном при переходе от восстановительных к окислительным условиям среды — свидетельствует явно не о сорбционном, а о совершенно ином возможном механизме накопления U.

Причиной негативного отношения к возможности биогенного прижизненного накопления U и других элементов является обычно более высокая, чем возможна для исходного ОВ, концентрация в нем этих химических элементов, а также слабая изученность вопросов об их накоплении живыми организмами и о дальнейшей их судьбе при осаждении и разложении ОВ на стадии диагенеза и последующих этапах преобразования ОВ. Обсуждение вопроса о возможном механизме накопления органи-

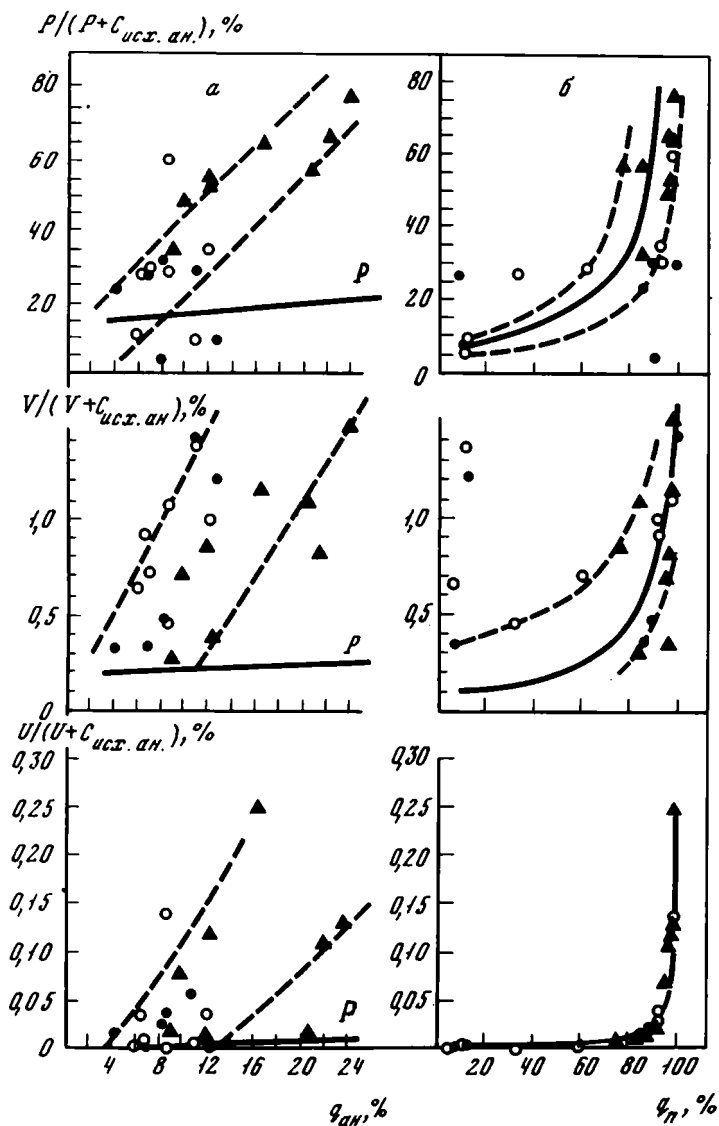


Р и с. 1. Зависимость содержаний P , V и U в породе от содержания в ней C_{org} (а), а также содержаний P , V и U в ОВ от концентрации C_{org} в породе (б). Формация фосфория
1 — фосфориты; 2 — глинистые породы; 3 — карбонатно-глинистые породы

ческим веществом химических элементов ведется обычно или в самом общем виде, не позволяющем количественно оценивать роль различных процессов и факторов, или формально — путем установления коэффициентов корреляции их с C_{org} , что может свидетельствовать лишь о наличии связей, но ничего не говорит о возможном механизме накопления.

Нами сделана попытка рассмотреть накопление ряда элементов — P , V , U , Cr , Cu и дать количественный анализ процессов накопления и диагенетического превращения ОВ в осадках. Материалом послужили геохимические данные по формации Фосфория [Бушинский, 1969], по мезозою Западной Сибири (С.М. Катченкова, И.А. Зеличенко) и по современным осадкам [Батулин, 1975].

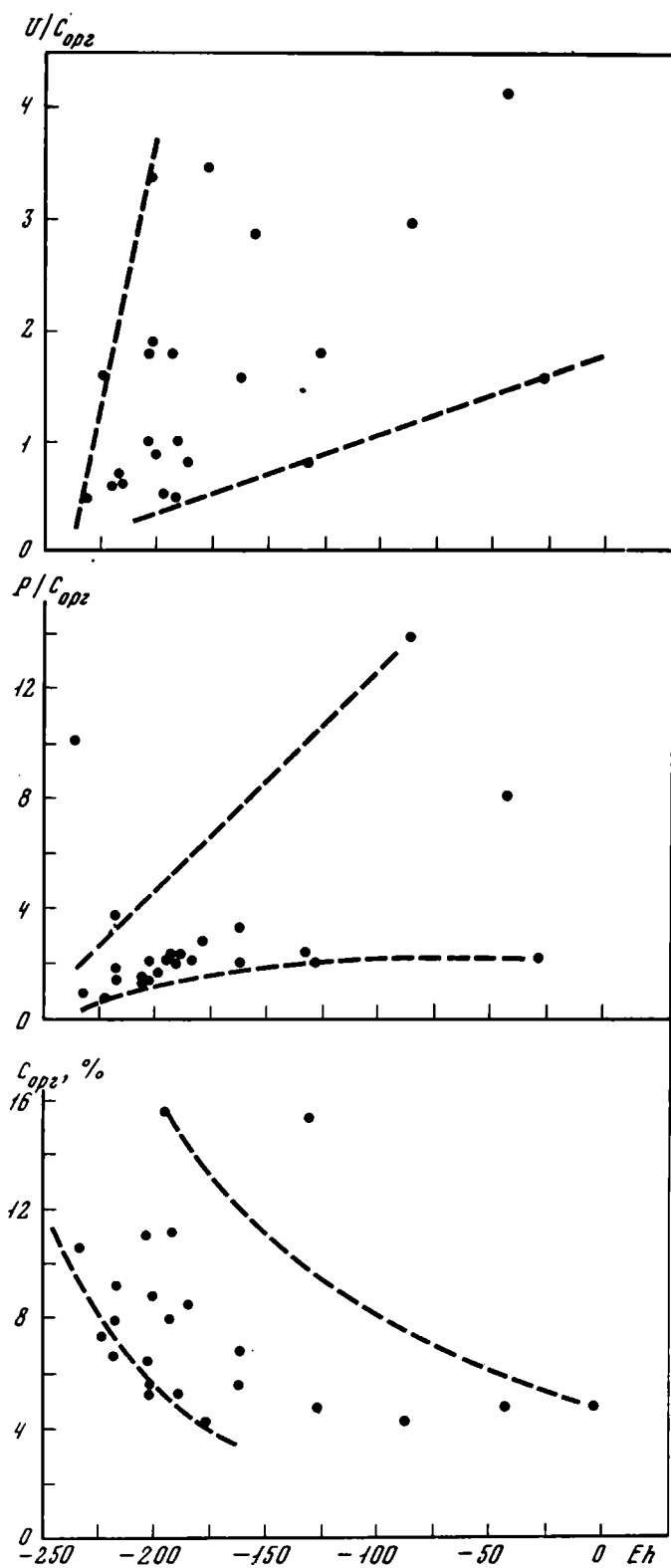
По совокупности этих данных в отложениях формации Фосфория между C_{org} , P и V связь не установлена; между C_{org} и U слабо проявляется, по крайней мере в фосфоритах, даже обратная связь (рис. 1). Казалось бы, говорить о накоплении P , V и U совместно с биогенным ОВ в данном случае не приходится, но это не совсем



Р и с. 2. Зависимость содержания P, V и U в ОБ от величины анаэробного (а) и суммарного (аэробного + анаэробного) (б) расхода ОБ. P — теоретические расчетные кривые возрастания концентраций P, V и U в ОБ в зависимости от его диагенетического расхода

так. Нами уже отмечалось ранее интересное явление — возрастание концентрации U в ОБ при снижении в породах содержания $C_{орг}$, т.е. при переходе от восстановительных к окислительным фациям [Неручев, 1974]. То же самое следует и из работы Н.Г. Батурина [1975] по современным осадкам. В рассматриваемом нами случае наблюдается эта же закономерность — при снижении концентрации $C_{орг}$ содержание U, V и P в расчете на ОБ явно возрастает (рис. 1, б). Возрастание в ОБ концентраций наиболее стойких к окислению компонентов (битумоидов, углеводородов) при прогрессирующем окислении ОБ широко известно как закономерность В.А. Успенского — Н.Б. Вассоевича. По-видимому, аналогично при окислении ОБ происходит также его относительное обогащение P, V, U и рядом других элементов (см. рис. 1, б), первоначально уже содержавшихся в исходном ОБ в незначительных количествах.

Связь между концентрациями в ОБ P, V и U и размером анаэробных диагенетических потерь ОБ, оцененных по известной методике Н.М. Страхова, выглядит еще



Р и с. 3. Обогащение органического вещества ураном и фосфором в процессе окисления. Диатомовые илы Атлантического океана [Батурин, 1975]

более четко (рис. 2, а). Ясно видно, что диагенетическое окисление ОВ сопровождается прогрессирующим "шлаковым" накоплением в нем ряда химических элементов, как это имеет место, например, при сжигании и постепенном озолении ОВ. Можно полагать поэтому, что в осадок поступало сравнительно однородное ОВ с определенным и довольно низким уровнем концентрации этих химических элементов, который был обусловлен преимущественно их прижизненным биогенным накоплением и в меньшей мере, вероятно, сорбцией. Пропорционально интенсивности диагенетического окисления их концентрация в остаточном ОВ заметно возрастала.

Об аналогичном возрастании концентраций U и P в ОВ при росте интенсивности окислительных процессов можно судить и непосредственно по материалам изучения современных осадков (рис. 3). Например, в однородных сероводородных диатомовых илах с единым типом ОВ и другими близкими условиями при изменении Eh от -230 до -27 мв и соответствующем снижении концентрации $C_{орг}$ от 14–15 до 4–5% ОВ обогащается U и P в несколько раз (см. рис. 3). Ничем иным, как эффектом остаточного накопления U и P при "сгорании" ОВ, это явление объяснить невозможно.

Содержание наиболее стойких к окислению органических компонентов (таких, как углеводороды), как и содержание U, достигает максимума в сильно окисленном рассеянном ОВ глубоководных красных океанских глин, характеризующихся максимальными величинами Eh от +400 до +500 мв, что иллюстрируется данными по современным осадкам [Батурин, 1975]:

Eh, мв	U/ $C_{орг} \cdot 10^{-4}$ (среднее)	Количество данных
-200	1,58	10
от -200 до -100	1,86	17
от -100 - 0	3,18	15
от +300 до +400	15,8	3
от +400 до +500 и более	14,5	25

В наименее окисленных разностях ископаемого ОВ мелководных осадков формации Фосфория концентрация P составляет 2,5% (см. рис. 2, а). Это не намного выше, чем в ОВ современных диатомовых водорослей (1,4%), и того же порядка, как в поверхностной взвеси ОВ в Индийском океане (2,5–5%) [Богданов и др., 1971].

Концентрация U в наименее окисленных разностях ископаемого ОВ формации Фосфория составляет около $3 \cdot 10^{-3}\%$, что выше, чем в ОВ современного океанического планктона, но того же порядка, как, например, в харовых водорослях оз. Иссык-Куль, где концентрация U в воде выше океанической [Ковальский, Воротницкая, 1965]. Таким образом, величина концентрации этих элементов в наименее окисленных разностях ископаемого ОВ вполне объяснима с позиции прижизненного биогенного накопления. Дальнейшее возрастание концентрации при интенсивном диагенетическом окислении ОВ вполне понятно, при наличии стойких металлоорганических соединений они могут увеличиваться согласно расчетам в 50–100 раз и более. Имеются прямые экспериментальные данные о том, что ряд химических элементов — U, Cr, Se при отмирании организмов и разложении органического материала не возвращаются обратно в воду, а остаются в ОВ [Поликарпов, 1964; Гуськова, 1972].

Наблюдаемое возрастание концентрации P, V и U в ОВ происходит вследствие их остаточного накопления при росте диагенетического расхода ОВ значительно более интенсивно, чем этого можно было бы ожидать по расчетным данным, характеризующим потери ОВ в анаэробную фазу диагенеза (см. рис. 2, а). Но это вполне понятно: пока нами учтены не полные окислительные потери ОВ, а лишь только заведомо меньшая их часть, имевшая место в анаэробную фазу. Количественная оценка аэробных потерь ОВ для древних осадков до сих пор не производилась. Поскольку мы выяснили, что пропорционально окислению ОВ концентрации некоторых прижизненно накопленных биогенных элементов в нем должны возрасти и действительно воз-

растают (см. рис. 2, а), для ориентировочного определения суммарных окислительных потерь ОВ можно предложить следующий простой путь:

$$q_{\text{полн}} = \frac{100 (U_{\text{кон}} - U_{\text{исх}})}{U_{\text{кон}}},$$

где $q_{\text{полн}}$ — суммарный (аэробный + анаэробный) расход ОВ в % от исходной массы; $U_{\text{исх}}$ — минимальная концентрация U в наименее окисленных разностях ОВ (расход ≈ 0); $U_{\text{кон}}$ — концентрация U в изучаемой окисленной разности ОВ.

Аэробный окислительный расход ОВ ($q_{\text{аэр}}$) определяется как разность между полным ($q_{\text{полн}}$) и анаэробным ($q_{\text{ан}}$), оцениваемым по известной методике Н.М. Страхова, т.е. $q_{\text{аэр}} = q_{\text{полн}} - q_{\text{ан}}$, или $C_{\text{ред.аэр}} = C_{\text{ред.полн}} - C_{\text{ред.ан}}$. Определение окислительного расхода ОВ по U нами дано лишь в качестве примера; для этой цели можно использовать и другие биогенно накапливаемые элементы — V, Cr, Ni, Cu. Использовать для этой цели Co (и, вероятно, некоторые другие элементы), по-видимому, нельзя, так как при отмирании организмов и разложении их ОВ Co становится растворимым и в значительной мере снова возвращается в воду [Поликарпов, 1964].

Связь между концентрацией U в ОВ и величиной полного окислительного расхода, вычисленной по урану, имеет, естественно, идеальный характер (см. рис. 2, б). Связь между величиной полного окислительного расхода и концентрациями в ОВ V и P по вполне понятным причинам выглядит несколько хуже, но от расчетной теоретической отклоняется незначительно (см. рис. 2, б).

Надо заметить, что для фосфоритоносных прибрежных фаций определенный нами суммарный окислительный расход до 80–90% от исходной массы ОВ вполне реален; он и в аналогичных современных условиях оценивается теми же величинами. Окисление огромных масс исходного планктоногенного ОВ в формации Фосфория при замедленном темпе осадконакопления, согласно расчетам, вполне могло обусловить остаточное накопление повышенных концентраций ряда биогенных элементов в породах: V — до 0,15%; U — до 0,055%; P — до 8–12%, т.е. промышленных концентраций.

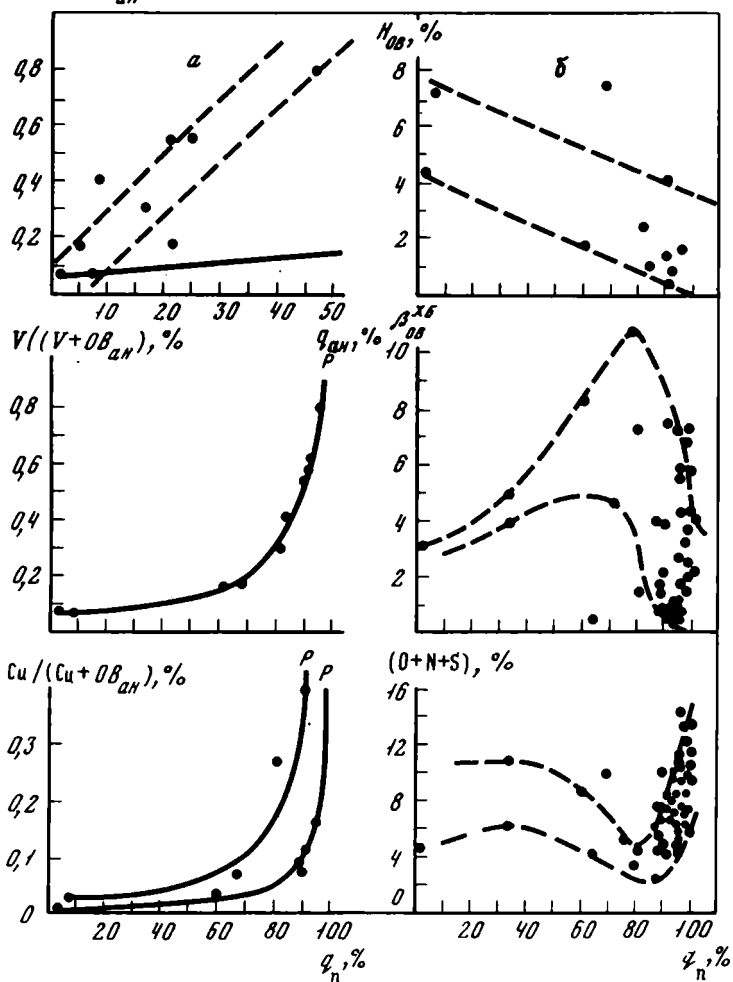
Одновременно здесь фиксируются повышенные концентрации ряда других элементов, связанных с ОВ: I, Ca, B, Mo, Ni, Sr, Cr, Cu. Это также вполне объяснимо с позиций биогенного накопления, хотя источник поступления в воды бассейна по-прежнему остается неясным, поскольку накопившееся количество P в позднепермское время только в этом районе превышает имеющийся резерв в океане в 5–9 раз, а U — в 7 раз [Бушинский, 1969].

Аналогичные результаты дало изучение материалов по мезозою Западной Сибири. Здесь по приведенным данным также не проявляется связь между остаточным $C_{\text{орг}}$ и V, Cr и Cu. Но связь между концентрациями V, Cu и Cr в ОВ и размерами его диагенетических потерь проявляется хорошо (рис. 4, а).

Интенсивность окисления ОВ определяет не только остаточное накопление в нем ряда биогенных элементов, но и особенности состава окислявшегося ОВ (рис. 4, б). При значительном возрастании интенсивности окисления в ОВ снижается содержание водорода. Рост интенсивности окисления ОВ до 70–80% сопровождается относительным накоплением битумоида и в его составе масляной фракции (что соответствует точке зрения В.А. Успенского и С.Г. Неручева), а дальнейшее предельное окисление ОВ (до 95–99%) — потерей битумоида и его нарастающей окисленностью (что соответствует позиции К.Ф. Родионовой). Таким образом, считавшиеся противоречивыми взгляды указанных исследователей в свете этих данных получают объяснение: справедливы обе точки зрения, но только для определенных условий окисления ОВ, интенсивность которого может быть оценена предлагаемым способом.

Определение суммарных окислительных потерь ОВ помогает понять и другие вопросы. Например, известно, что концентрации $C_{\text{орг}}$ и V растут в ряду песчаники — алевролиты — глины [Конторович и др., 1971]. Вместе с тем оказывается, что концентрации V в ОВ возрастают в обратном направлении, чему соответствует возрастание суммарных окислительных потерь ОВ, например, от 80% в глинистых осадках тюменской свиты Западной Сибири до 90% и более в песчаных. Содержания $C_{\text{орг}}$ и V в глинистых осадках той же тюменской свиты увеличиваются от прибрежной час-

$$V/(V+OB_{ан}), \%$$



Р и с 4. Содержание V и Cu в ОБ в зависимости от величины диагенетического окисления ОБ (а) и особенности состава ОБ в зависимости от величины его диагенетического окисления (б). Мезозой Западной Сибири

ти в глубь бассейна, а концентрации V в ОБ — в обратном направлении, чему соответствует рост окислительных потерь от 60% в центральной до 94% в прибрежной зонах бассейна. Полученные данные вполне согласуются с фациально-палеогеографической обстановкой, а определенные размеры окислительных потерь ОБ — с оцениваемыми для современных бассейнов.

Возможность определения суммарных окислительных потерь ОБ позволяет подойти к оценке биопродуктивности древних бассейнов. Наконец, по концентрации биофильных микроэлементов в исходном ОБ и величинам их коэффициентов накопления представляется принципиально возможным решение вопроса о содержании ряда жизненно важных для организмов, в том числе мутагенных, элементов в водах древних бассейнов.

Эффект остаточного накопления ряда биофильных микроэлементов при потере массы РОВ может быть использован для анализа не только диагенетических, но и катагенетических процессов. Как известно, потеря массы ОБ углей в ходе катагенеза (до начала метагенеза) составляет не менее 50%. В соответствии с этим концентрация V в ОБ углей, по данным Л.А. Гуляевой [Гуляева, Иткина, 1974], возрастает более чем вдвое. Это дает возможность обоснования нового и независимого метода оценки потерь ОБ на выделение летучих продуктов в процессе катагенеза.

Литература

- Батурин Н.Г.** Уран в современном морском осадкообразовании. М.: Атомиздат, 1975.
- Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Романкевич Е.А.** Органическое вещество взвесей и донных осадков морей и океанов. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1971.
- Бушинский Г.И.** Формация Фосфория. М.: Наука, 1969.
- Гольдшмидт В.М., Петерс К.** К геохимии германия. — В кн.: Геохимия редких элементов. Л.; М.: ГОНТИ, 1938.
- Гуляева Л.А., Иткина Е.С.** Микроэлементы углей, горючих сланцев и их битуминозных компонентов. М.: Наука, 1974.
- Гуляева Л.А., Пунанов С.А.** Микроэлементы в осадочных породах, пластовых водах, организмах и нефтях. — Докл. АН СССР, 1974, т. 218, № 1.
- Гуськова В.Н.** Уран. Радиационно-гигиеническая характеристика. М.: Атомиздат, 1972.
- Ковальский В.В., Воротницкая И.Е.** Биогенная миграция урана в озере Иссык-Куль. — Геохимия, 1965, № 6.
- Конторович А.Э., Бергман Е.Л., Богородская Л.И. и др.** Геохимия юрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности. М.: Наука, 1971.
- Манская С.М., Дроздова Т.В.** Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964.
- Неручев С.Г.** Эпохи интенсивного накопления планктона в истории Земли и их причины. — В кн.: Микрофоссилии протерозоя и раннего палеозоя. Л.: Наука, 1974.
- Поликарпов Г.Г.** Радиоэкология морских организмов. М.: Атомиздат, 1964.
- Плуман И.И.** Ураноносность черных аргиллитов волжского яруса Западно-Сибирской плиты как критерий геохимических условий осадконакопления. — Геохимия, 1971, № 9.
- Zubovic P., Stadnichenko T., Sheffcy N.B.** Geochemistry of minor elements in coals of the Northern Great Plains coal province. — Geol. Surv. Bull., 1961, N 11777-A.

ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ И АМИНОКИСЛОТЫ КАК ОТРАЖЕНИЕ ГЕНЕЗИСА И УРОВНЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

В последние годы с помощью современных аналитических методов обнаружены аминокислоты в различных природных объектах и значительно расширены представления о составе и свойствах гуминовых кислот (ГК). Наименее изучены эти соединения в осадочных породах.

Выполненные исследования имели целью рассмотреть зависимость между характером гуминовых кислот, аминокислотного состава и генезисом РОВ осадочных пород.

Гуминовые кислоты представляют собой сложный полимерный комплекс соединений, объединенных некоторыми общими принципами строения, но существенно различающихся в зависимости от их природы. Поэтому ранее предложенные структурные модели оказывались противоречивыми и не могли объяснить ряда важнейших свойств гуминовых кислот [Драгунов и др., 1948; Кухаренко, 1955, 1960; Касаточкин, 1956; Касаточкин, Ларина, 1967; Кононова, 1963; Thiele, Kettner, 1953].

До начала 60-х годов основным источником гуминовых кислот считался лигнин. Эти представления были опровергнуты работами Н.М. Караваева [Караваев, Будяк, 1960; Караваев и др., 1964] и японских исследователей [Ishiwatari, Hanya, 1965; Ishiwatari et al., 1966; Ishiwatari, 1969; Kumada, 1965; Otsuki, Hanya, 1967], доказавших присутствие в озерных осадках гуминовых кислот алифатической природы. Получены данные о роли различных компонентов тканей растений в формировании ГК [Burges et al., 1964; Hurst, Burges, 1967; Mutatker, Wagner, 1967; Freytag, 1967]. Становится очевидным, что модель строения ГК различного генезиса не может быть универсальной, и пути их природного синтеза достаточно широки [Манская, Дроздова, 1964; Орлов, 1973].

В современных осадках ГК являются основным компонентом ОВ и служат объектом изучения его ранних диагенетических преобразований [Watanabe et al., 1973; Nissenbaum et al., 1972; Yves, 1973; Aizenshtat et al., 1973; и др.]. В осадочных породах содержание ГК, как и в углях, варьирует и падает с глубиной погружения вплоть до исчезновения при переходе в нерастворимое состояние на длиннопламенной стадии углефикации РОВ в зоне мезокатагенеза (МК₁ — по шкале Н.Б. Вассоевича).

Несмотря на то, что многими советскими авторами [Успенский, Радченко, 1955; Петрова и др., 1958; Родионова и др., 1967; и др.] проводились исследования ГК осадочных пород в различных целях, уровень их изученности ниже достигнутого для углей и почв. Одна из первых попыток систематизации сведений по гуминовым кислотам осадочных пород принадлежит К.Ф. Родионовой [1969]. Последующие исследования Т.Ю. Пентиной [1973] позволили показать особенности ГК ОВ разного исходного состава и различных условий формирования. Характер гуминовых веществ рассматривается в качестве одного из надежных параметров генетической типизации ОВ [Четверикова и др., 1972].

При кларковых содержаниях РОВ в породах выделение ГК в количествах, достаточных для последующего изучения, сопряжено с экспериментальными трудностями получения низкозольных препаратов. Возможной причиной прочной связи ГК с минеральными компонентами является тенденция к образованию комплексных соединений — хелатов. Последние подвижны и активно участвуют в постдиагенетических преобразованиях пород. Допускается также возможность формирования сорбционных комплексов с участием мостиков из обменных катионов Са, Mg, Al [Александрова, 1962; Кононова, 1963]. Природа связей в подобных органоминеральных комплексах еще недостаточно изучена [Шаркина, 1976]. Лабильность ГК также осложняет их изучение. Способность к агрегации и полимеризации приводит к широ-

ким колебаниям молекулярных весов — от 300—500 до 200 000 ед. [Flaig, Beutelspacher, 1954; Flaig et al., 1960; Ishiwatari, 1969; Rashid, King; и др.].

Конкретных данных о роли ГК в нефтегазообразовательных процессах пока нет. Можно лишь предполагать, что в зонах нефте- и газообразования ГК разрушаются, формируя элементы, соответствующие их генетическим особенностям. Не менее важно исследование ГК современных осадков как в плане познания диагенетических преобразований ОБ, так и в качестве структур, предвещающих образование керогена (Yves, 1973; и др.).

Исследования аминокислотного состава различных природных объектов, выполненные за последние годы как в нашей стране (Дроздова, 1969—1976 гг.), так и за рубежом [Abelson, 1961; Degens, Hunt, 1964; Kvenvolden et al., 1970; и др.], показывают, что количественное распределение аминокислот дает ценный материал для характеристики исходного ОБ и степени его преобразования.

Соответственно путям формирования различают свободные и связанные аминокислоты. К свободным относятся растворенные в природных водах и непрочно сорбированные на поверхности минеральных компонентов аминокислоты. Для выделения связанных аминокислот требуется жесткий щелочной или кислотный гидролиз.

По мнению большинства исследователей, аминокислоты в осадках являются продуктами биохимических преобразований белкового материала в диагенезе [Дегенс, 1967; и др.]. Соотношение аминокислот в осадках определяется рядом факторов. Основными из них являются: условия диагенеза, активность местной микрофлоры, привнос аллохтонного ОБ континентального генезиса и т.д. В донных морских отложениях содержание аминокислот протеинового генезиса обычно снижается с глубиной погружения [Rittenberg, Emery, 1963; Aizenshtat et al., 1973; Brown et al., 1972]. При этом может происходить как преобразование аминокислот из L- в D-формы, так и генерация новых аминокислот непротеинового генезиса (например, β -аланина и γ -аминобутириновой кислоты при декарбоксилировании глутаминовой и аспарагиновой кислот).

В последние годы [Bada et al., 1970] был предложен метод датировки абсолютно го возраста морских донных отложений по соотношению L- и D-форм аминокислот. Метод Бада был использован для датировки (отобранных по программе JOIDES) "немых" отложений Мексиканского залива и Западной Атлантики и в ряде случаев дал положительные результаты [Aizenshtat et al., 1973].

В древних осадочных отложениях свободные аминокислоты практически отсутствуют [Degens, 1964]. Связанные аминокислоты обнаружены в осадочных породах самого различного возраста, включающих ископаемые фаунистические остатки, и даже в докембрии [Abelson, 1956; 1963; Barghoorn, Meinschein, 1965; Rucker, 1965; и др.]. Присутствие аминокислот было установлено и в дисперсном ОБ осадочных пород [Дроздова и др., 1964; Дроздова, 1968, 1972]. Однако имеющиеся данные пока отрывочны и не всегда могут быть геохимически обоснованы. В ряде случаев обнаруженные аминокислоты, вероятно, являются результатом контаминации [Дроздова, 1968, 1972].

По мнению Абельсона [Abelson, 1963], термальная стабильность аминокислот определяет их химическую устойчивость в течение геологического времени. Весьма вероятно, что это положение справедливо, так как в древних осадочных породах отмечается сохранность аминокислот с более высокой температурой плавления. Следовательно, количество и набор аминокислот могут служить косвенным показателем геотермической превращенности ОБ. Вместе с тем нельзя полностью принимать положение об аминокислотах как геологическом термометре, поскольку степень их сохранности определяется прежде всего условиями в диагенезе.

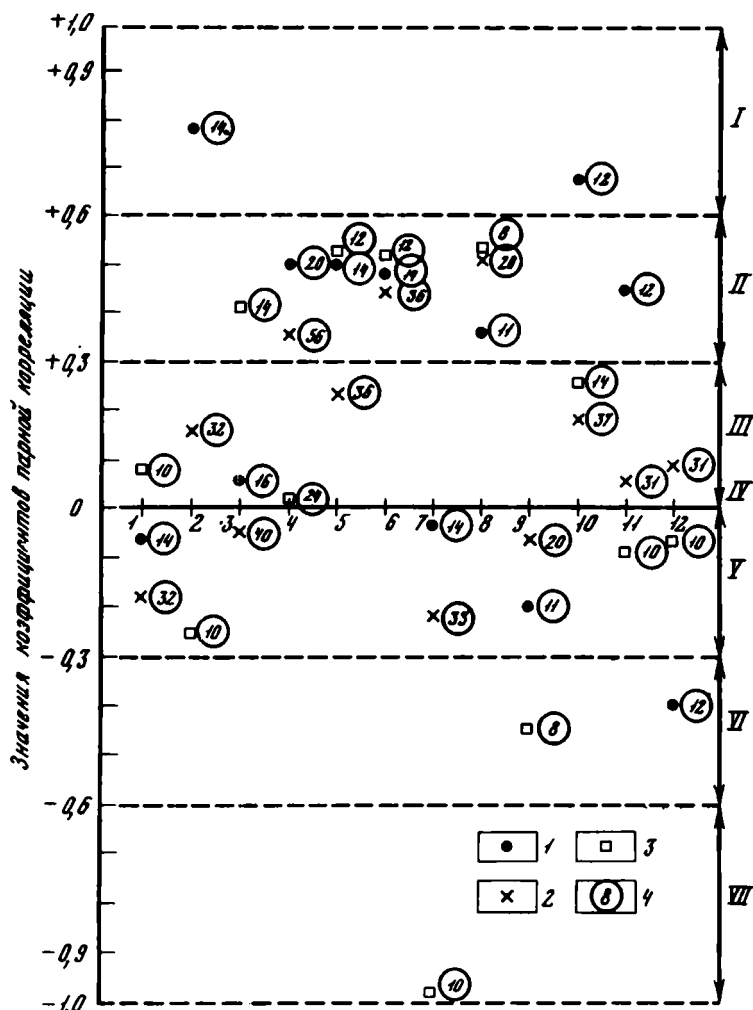
Отсутствие свободных аминокислот в древних отложениях и возможность их фиксации только в продуктах жесткого гидролиза показывают, что наиболее устойчивые аминокислоты сохраняются в составе высокомолекулярного небелкового полимера, которым является РОВ.

Аминокислоты, входящие в состав меланоидинов, гуминовых кислот и, таким образом, в структуру керогена, ввиду сложности этих соединений оказываются недоступными для микроорганизмов и обнаруживаются только при физико-химичес-

ком разрушении ОВ. Наличие связанных аминокислот в осадочных породах следует рассматривать как доказательство прошедшей реакции меланоидинообразования. Вторым необходимым компонентом реакции [Maillard, 1913], как известно, являются углеводы, полностью разрушающиеся в процессе превращений ОВ в осадочных породах.

Таким образом, присутствие аминокислот, их набор и общее содержание отражают роль деструктурированных белково-углеводных компонентов в исходном ОВ и степень его сохранности. Известно, что доля участия белково-углеводного материала в ОВ обратно пропорциональна его нефтегенерационной способности [Радченко, Успенский, 1972; Uspenski, Radchenko, 1973].

Поэтому аминокислотный состав может рассматриваться в качестве одного из негативных параметров при оценке потенциальных нефтеобразующих свойств РОВ.



Р и с. 1. Корреляционные зависимости физико-химических параметров состава гуминовых кислот РОВ смешанных типов мезозойских отложений севера Сибири

1-3 - генетические типы РОВ; 1 - гумусовое, 2 - сапропелево-гумусовое, 3 - гумусово-сапропелевое; 4 - число сопоставляемых пар. Сопоставляемые параметры (1-12): 1 - % ГК в ОВ/ N^+ , 2 - % ГК в ОВ/ (C/N), 3 - % ГК в ОВ/% гидролизующего материала, 4 - % ГК в ОВ/ Σ аминокислот, 5 - C^r/I_{413} , 6 - (C/H)/ I_{413} , 7 - (C/H)/порог коагуляции, 8 - % гидролизующего материала/ N^+ , 9 - % гидролизующего материала/ (C/N), 10 - % гидролизующего материала/ Σ аминокислот, 11 - Σ аминокислот/ N^+ , 12 - Σ аминокислот/ (C/N). I - интенсивно выраженная положительная связь; II - средняя связь; III - слабая связь; IV - сопоставляемые параметры состава; V - слабая обратная связь; VI - средняя обратная связь; VII - интенсивно выраженная обратная связь

Кроме того, вероятно, что исследования аминокислот также перспективны для датировки возраста немых морских осадочных толщ [Bada et al., 1970; Aizenshtat et al., 1973].

Материалы и методы

Объектом изучения служили гуминовые кислоты и аминокислоты РОВ мезозойских отложений севера Средней Сибири — территории площадью около 400 тыс. км². Рассматриваемые отложения, мощностью до 8 тыс.м, формировались в относительно широком диапазоне фациальных обстановок: от морских до лагунно-континентальных, что определило вариации генезиса РОВ.

Необходимую основу для познания гуминовых кислот и аминокислот составило глубокое генетическое изучение РОВ, включающее комплекс петрографических, химических и физико-химических методов [Данюшевская, 1975]. Генетическая диагностика ОБ базировалась на параллельном изучении керогена и характера распределения ОБ непосредственно в шлифах осадочных пород.

Изученный материал охватывал гуминовые кислоты 140 образцов глинистых и песчаных пород РОВ изученного генезиса (Г, С, С—Г, Г—С) в зонах прото- и мезокатагенеза (от ПК₁ до МК₁ включительно, по шкале Н.Б. Вассоевича).

В качестве объекта генетических сопоставлений были изучены гуминовые кислоты и аминокислотный состав микрокомпонентов углей и РОВ (витринитов и альгинитов) тех же регионов (см. табл. 1) Гуминовые кислоты извлекались общепринятыми в битуминологической практике методами [Успенский и др., 1966]. Характеристика их состава включала технический и элементный анализ (микрометодами) [Климова, 1967], определения оптической плотности, порога коагуляции (в BaCl₂) и количества гидролизующего в 6н HCl материала. В последнем методом хроматографии на бумаге [Хайс, 1962] по специально разработанной методике, с учетом веса пятен, количественно определялся аминокислотный состав. Контрольные определения осуществлялись на аминокислотном анализаторе фирмы "Хитахи".

В целях подтверждения эмпирически наблюдаемых зависимостей весь экспериментальный материал был подвергнут статистической обработке. На первом этапе были рассчитаны парные ранговые коэффициенты корреляции по девяти основным физико-химическим параметрам состава гуминовых кислот, составившим серии пар (рис. 1). Для выявления возможных региональных отклонений в характере наблюдаемых зависимостей расчеты выполнялись раздельно по регионам, с учетом литологического типа пород и генезиса РОВ. Далее в целях межрегионального сопоставления коэффициентов корреляции было выполнено их преобразование по Фишеру [Большев, Смирнов, 1965; Дюерфель, 1969] с последующей оценкой сопоставимости полученных значений по величинами χ^2 -квадрат [Миллер, Кан, 1965].

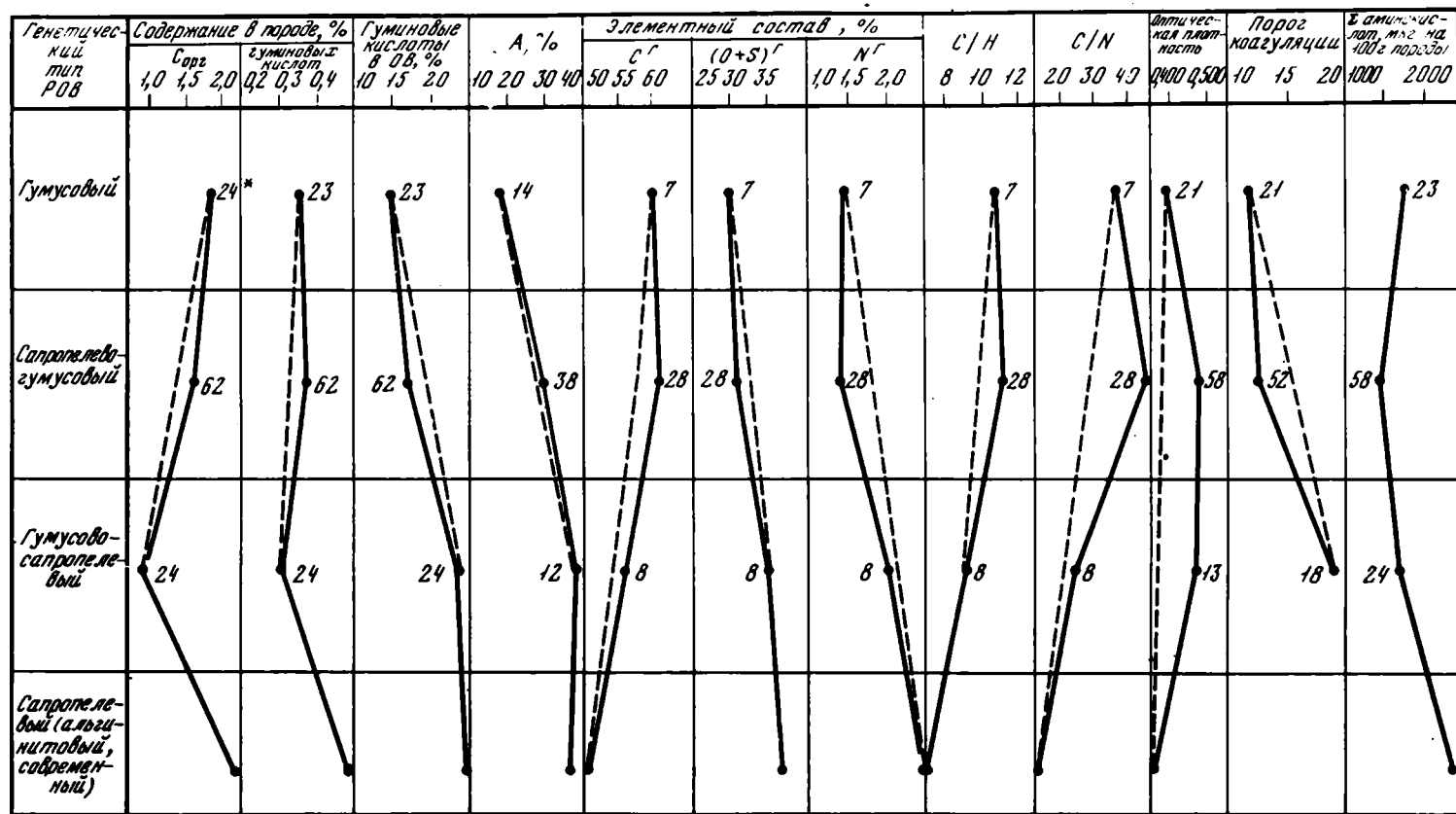
Обсуждение результатов

Выполненные расчеты позволили выявить связи различного характера и интенсивности между основными параметрами состава гуминовых кислот. Наблюдаемые зависимости хорошо выдерживаются в региональном плане¹. Наиболее четко геохимические связи прослеживаются на генетической основе.

Полученные данные (см. рис. 1) позволяют утверждать наличие только для гумусового ОБ интенсивных положительных связей ($r = 0,8$) между содержанием ГК в ОБ и их элементным составом C/N. Очевидны связи средней интенсивности между содержанием гуминовых кислот в ОБ (коэффициентом гумификации) и количеством аминокислот для РОВ гумусового (Г) и смешанного (С-Г, сапропелево-гумусового) типов ($r = 0,5-0,6$).

Выполненная математическая обработка показала, что для ГК всех типов РОВ содержания азота, количество гидролизующего материала и аминокислот коррелиру-

¹ При трех степенях свободы и 95% доверительной вероятности значения сопоставимы при $\chi < 6,0$, что наблюдалось для 81,5% случаев.



*Число анализируемых образцов

Р и с. 2. Генетические изменения состава гуминовых кислот РОВ мезозойских отложений севера Сибири

Таблица 1
Схема генетической классификации

Категория	Кислоты	Исходный органический материал преобладающий подчиненный	Стадия углефикации	Эталон	C _{орг} , %	K _{гум/пор}	K _{гум/ОВ}
I	Гуминовые	Высшие растения (древесина <i>Ginkgo-ales Coniferales</i>)	Б—Д	Витриниты РОВ и угля	58—64	2,4—7,8	3,2—9,4
II	Сапрогуминовые	Высшие растения Фитогенный сапропелевый	Б—Д	РОВ С—Г	1,6	0,4	17,5
	Гумесапроиновые	Фитогенный сапропелевый Высшие растения	Б—Д	РОВ Г—С	1,0	0,3	24,1
		Зоогенный сапропелевый Высшие растения	Б—Д	РОВ Г—С	1,7	0,2	8,8
III	Сапроиновые	Планктонные и синезеленые водоросли	Б	Горючие сланцы	14,0—36,0	0,7—1,5	1,4—8,4
		Синезеленые водоросли	Современные	РОВ	6,0	4,3	39,3

* К — кислые; Н — нейтральные; О — основные.

ются между собой, находясь в зависимости от коэффициента гумификации ОВ. Наиболее сильные связи наблюдаются для гуминовых кислот РОВ гумусового типа, более слабые — для смешанных типов РОВ.

Различия в интенсивности корреляции сопоставляемых параметров для РОВ разного генезиса свидетельствуют о принадлежности гуминовых кислот к генетической структуре молекулы РОВ.

В ряду от Г к Г-С типу РОВ и от лагунно-континентальных условий к морским в молекулах ГК возрастает роль алифатических структур и боковых цепей, несущих гидрофильные группы. Способность к образованию хелатов [Кононова, 1972] в значительной мере определяется наличием в молекуле ГК гидрофильных групп, расположенных в боковых радикалах. Соответственно эта способность должна быть выше у ГК глинистых пород РОВ Г-С типа, что и наблюдается по фактическим данным. Поэтому мы полагаем, что высокая трудноразрушаемая зольность является их отличительным геохимическим признаком. Подобные ГК образуют органо-минеральный комплекс.

Возникновение прочных связей между молекулами гуминовых кислот и минеральными компонентами, вероятно, носит характер молекулярной адсорбции, возникающей еще в седиментогенезе на границе соприкосновения двух фаз — образующихся гуминовых кислот и осадка. О правильности подобного представления свидетельствует то, что молекулы ГК, агрегируя, образуют форму виноградной кисти, не компактной, а имеющей рыхлое губчатое строение с множеством внутренних пор [Flaig et al., 1960]. Это определяет их гидрофильность и сорбционную способность. В процессе молекулярной адсорбции ГК не проникают в межплоскостное пространство кристаллической решетки глинистых минералов, вероятно, ввиду

Основные характеристические параметры кислот									
А, %	Элементный состав, %			С/Н	Порог коагуляции	Гидролизуемый материал, %	Соотношение групп аминокислот*		
	С ^Г	Н ^Г	Н ^Г				К/Н	К/ (Н+О)	Н/О
0,5	64,0	5,0	1,0	13,0	12	41–55	0,58	0,47	4,4
21,5	62,5	5,2	1,5	12,0	13	3–98	0,60	0,47	3,8
32,5	55,0	5,6	2,1	10,0	19		0,71	0,54	3,0
12,8	66,5	5,6	2,5	12,0	—	—	0,72	0,66	11,3
28–32	58–67	8,4–10,0	1,4	6,9–7,0	6–25	77–93	0,77	0,60	3,5
5,6	51,2	7,2	5,0	7,1	25	55	0,40	0,30	3,0

несоответствия размеров молекул ГК (80–100 Å) и межплоскостного расстояния глинистых минералов (7–17 Å). Подобные представления подтверждаются данными рентгенодифрактометрии, показывающими, что ГК почв не проникают в межслоевое пространство и поглощаются на внешних поверхностях монтмориллонита [Пивоварова, Орлов, 1974]. Последующие постдиагенетические преобразования будут способствовать упрочению связей минеральной части пород и полимеризующихся органических составляющих.

Можно предположить, что это — один из возможных путей образования высокоминерализованного РОВ сорбированного характера, широко распространенного в глинистых морских отложениях Арктики.

Второй этап математической обработки — осреднение на генетической основе всех фактических данных по составу ГК, позволившее выявить тенденции их генетических изменений (рис. 2). Показано, что при снижении роли витринитового и росте альгинитового материала в РОВ в ряду от Г до Г–С наблюдается определенная тенденция изменения состава гуминовых кислот, выраженная ростом алифатичности, содержания азота, гидролизуемого материала и кислородных соединений, боковых радикалов с гидрофильными группами и соответственно адсорбционной способности ГК (см. рис. 2).

Характер наблюдаемых изменений полностью отвечает показанным автором ранее генетическим изменениям состава битумоидов [Данюшевская и др., 1973]. Выявленные закономерности относятся к РОВ, гумусовый материал которого образован главным образом микрокомпонентами группы витринита, а сапропелевый — имеет преимущественно альгинитовый характер.

Изученные ГК индивидуальных и смешанных форм ОВ образуют три основные генетические категории (табл. 1).

I категория — собственно гуминовые кислоты, образованные за счет продуктов деструкции высших растений. В качестве характеристических для данной категории рассматриваются параметры ГК микрокомпонентов (витринитов) РОВ и гумусовых углей мезозойских отложений севера Сибири. Подобные кислоты предлагается именовать гуминовыми.

II категория — смешанные, образованные за счет разной доли участия гумусового (витринитового) и сапропелевого материала — соответственно сапрогуминовые либо гумосапроиновые кислоты. В последних следует различать липидное или гумоидное начало. В качестве характеристических рассматриваются параметры, полученные для кислот РОВ смешанных типов.

III категория — кислоты, образованные из сапропелевого (альгинитового) материала. Характеристические данные получены на образцах-эталопах современных и древних сапропелитов, образованных синезелеными водорослями. Подобные кислоты предлагается называть сапроиновыми.

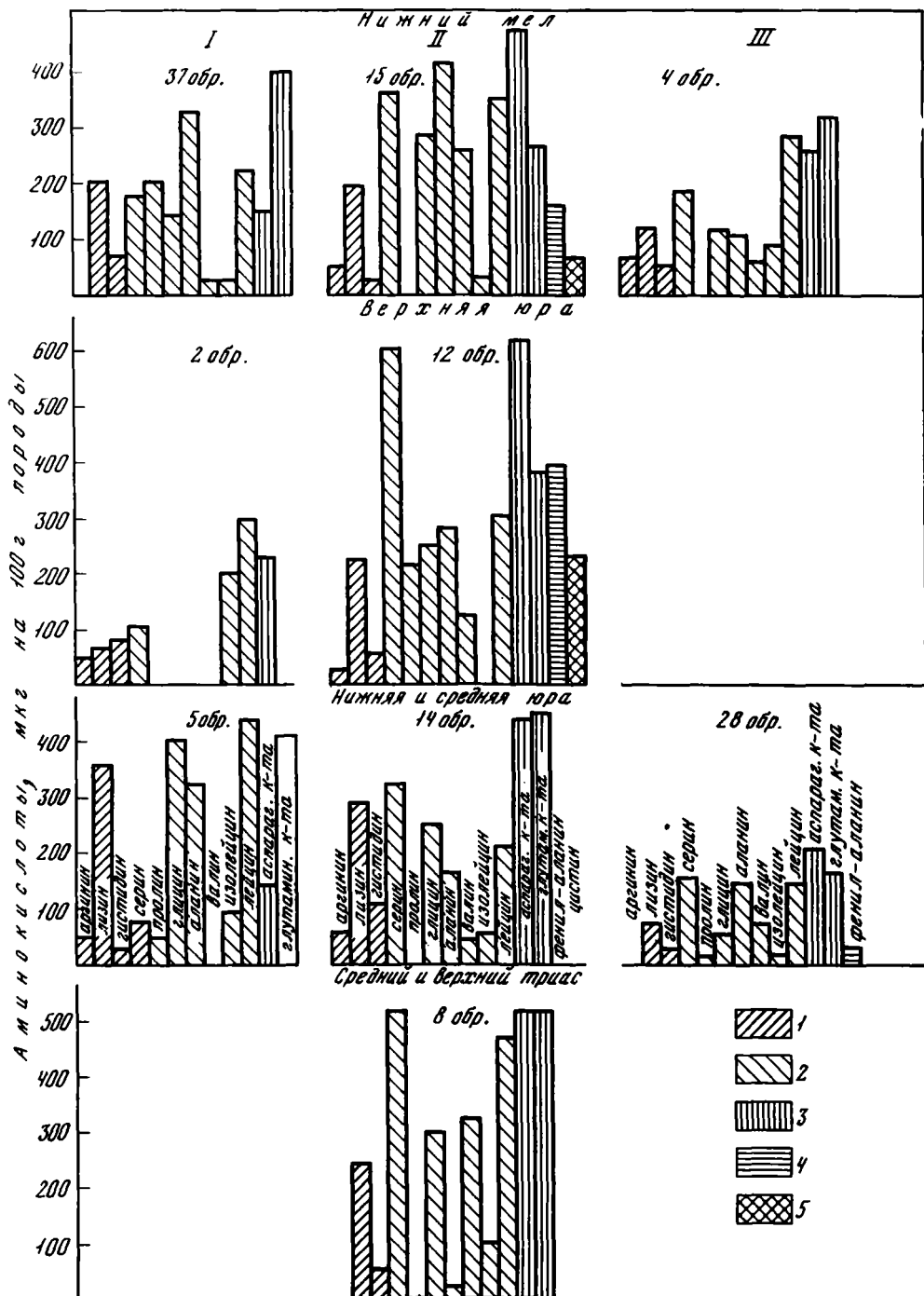
Выполненные Т.Ю. Пентиной [1973] исследования позволили ей выделить четыре группы ГК, три из которых генетически довольно близки к показанным нами. Рассматриваемая Т.Ю. Пентиной IV группа — оксигуминовых кислот не обнаружена в мезозойских отложениях севера Средней Сибири. Тенденция генетических изменений ГК в ряду от витринитового типа РОВ к альгинитовому отвечает показанным Т.Ю. Пентиной изменениям состава в ряду гуминовые — смешанные — сапропелевые кислоты. Таким образом, несмотря на абсолютные различия путей и объектов исследования, полученные представления в значительной степени согласуются. Естественно, содержания ГК и границы их обнаружения могут существенно варьировать в зависимости от региональных геологических особенностей отложений, но общие закономерности выдерживаются, что свидетельствует о правильности и действенности генетического подхода к познанию неуглеводородных компонентов РОВ.

Пока остается неясным вопрос о значении молекулярного веса гуминовых кислот, варьирующего, по разным авторам, от 300 до 200 000 ед. Можно предположить, что молекулярный вес также окажется функцией генезиса, так как способность к агрегации и формированию крупных молекул-полимеров определяется строением исходных мономеров. Соответственно молекулярные веса ГК сапропелевого генезиса могут оказаться в массе выше за счет большей роли боковых алифатических цепей и радикалов в каждой структурной единице.

Таким образом, в настоящее время следует считать установленным, что ГК в осадочных породах являются чутким индикатором фациальных условий формирования РОВ и имеют характеристики, соответствующие его генезису. В свете новых данных, полученных различными авторами по современным и древним осадкам, по-видимому, назрела необходимость дать соответствующие наименования ГК различного генезиса. Представления о генетических различиях состава ГК существенно дополняются сведениями об аминокислотах.

Аминокислотный состав РОВ мезозойских отложений севера Средней Сибири

Информация об аминокислотном составе впервые была получена нами в 1970 г. при исследовании РОВ мезозойских отложений Хатангской впадины [Данюшевская и др., 1973]. Фактические материалы давали основание считать, что генетическая специфика и уровень преобразования РОВ находят отражение в наборе и содержании связанных аминокислот. Свободные аминокислоты не были обнаружены. Дальнейшие исследования позволили выявить различия аминокислотного состава РОВ по всему северу Средней Сибири (рис. 3). Было показано, что содержания аминокислот относительно слабо варьируют по разрезам мезозоя, но снижаются с глубиной погружения и ростом степени катагенеза РОВ. Границей возможности обнаружения аминокислот являются современные глубины около 2500 м, отвечающие зоне мезокатагенеза (МК₁) и длиннопламенной стадии метаморфизма РОВ. В отложениях мезозоя обнаружено от 2 до 14 аминокислот протеинового генезиса,



Соотношение групп аминокислот в индивидуальных

Генетический тип РОВ	Исходный материал	Число изученных образцов	C _{орг} , %*
Гумусовый	Витринит, уголь, древесина (<i>Ginkgoales Coniferales</i>), РОВ	1	64,00
		1	58,10
		23	1,82
Сапропелево-гумусовый	Альгинитовый и витринитовый	58	1,62
Гумусово-сапропелевый	Витринитовый и альгинитовый	24	0,99
	Витринитовый и зоогенный	18	1,73
Сапропелевый	Альгинитовый (древние сланцы)	2	25,10
	Альгинитовый (современные синезеленые водоросли)	1	5,96

* Пересчетный коэффициент на ОВ для всех образцов, за исключением современного ила, — 1,3; в последнем — 1,82, что отвечает степени преобразования до уровня пелогена.

суммарное содержание которых колеблется от 2 000–5 000 мкг на 100 г породы в отложениях Хатангской впадины, снижается до 1 000–1 800 мкг в Усть-Енисейской впадине и составляет 700–1 700 мкг в отложениях Лено-Анабарского прогиба. Таким образом, в региональном плане наиболее обогащены аминокислоты отложения Хатангской впадины. Сочетание физико-химических, палеонтологических и петрографических данных показывает приуроченность наиболее высоких содержаний аминокислот к горизонтам, отвечающим обмелению морского бассейна и обогащению фауной [Данюшевская и др., 1973]. Это дает основание предполагать, что основным источником аминокислот в этом регионе послужили продукты деструкции зоогенных протеинов. Дальнейшее сопоставление аминокислотного состава РОВ Г–С фито- и зоогенного характера показывает количественные и качественные различия между ними. Так, содержание аминокислот почти вдвое выше для пород, содержащих РОВ Г–С типа (зоогенное — 3173 мкг против 1706) в нем шире набор аминокислот (14), чаще присутствуют сернистые — серин, изолейцин и реже обнаруживаются аминокислоты — возможные продукты контаминации, в частности цистин. Еще более существенно различия выступают при рассмотрении соотношений между группами аминокислот, которые весьма индивидуальны (табл. 2). Для РОВ Г–С типа содержание кислых и нейтральных аминокислот по отношению к основным в 3–4 раза выше, и распределение их иное. Вероятно, наблюдаемые особенности аминокислотного состава обусловлены не только генетическим фактором, но и лучшей сохранностью зоогенных аминокислот за счет запечатывания раковин [Дроздова, 1968; Rucker, 1965; и др.]. Существенные различия аминокислотного состава наблюдаются и для индивидуальных образцов гуминовых кислот-эталонов, извлеченных из витринитов и сапропелитов (рис. 4, см. также табл. 1–2). Витриниты содержат почти в 30 раз больше аминокислот, чем богхед и горючие сланцы. В последних отсутствуют ароматические аминокислоты. По-видимому, в гумолитах (витринитах) генезис аминокислот связан с растительными протеинами, а гомогенная масса угля обеспечила их лучшую сохранность.

Обнаруженные в РОВ гумусового и преобладающе гумусового генезиса аминокислоты, по-видимому, также являются главным образом продуктами деструкции протеинов высших растений. О справедливости подобного предположения свидетельствует присутствие ароматической аминокислоты — фенилаланина только в песчаных и песчано-алевритовых породах, содержащих РОВ Г, С–Г типов.

Суммарное содержание аминокислот		Соотношение групп, мкг на 1г ОВ			Распределение на сумму аминокислот, %		
мкг на 100 г породы	мкг на 1 г ОВ	кислые/нейтральные	кислые/основные	нейтральные/основные	кислые	нейтральные	основные
30 054	361	0,58	2,4	4,1	32,0	54,0	13,2
12 406	164	0,58	2,5	4,4	32,2	55,2	12,6
1985	839	0,59	2,6	4,4	32,4	55,1	12,5
1508	716	0,60	2,3	3,8	32,2	53,5	14,3
1706	1326	0,71	2,1	3,0	34,9	48,8	16,3
3173	1411	0,72	8,1	11,3	39,8	55,3	4,9
401	12	0,77	2,8	3,5	37,5	48,3	14,2
12 702	1171	0,40	1,2	3,0	23,1	57,9	19,0

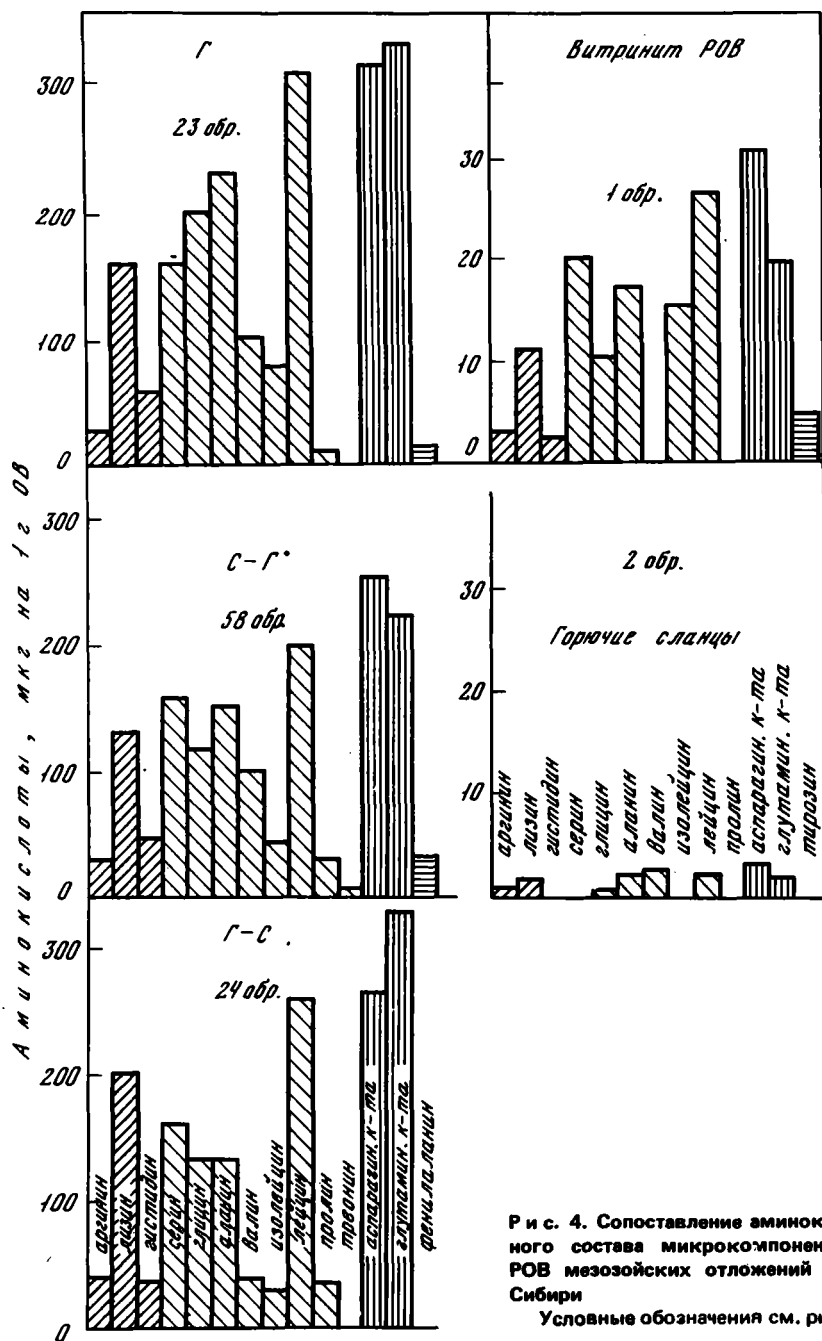
Как известно [Гринштейн, Виниц, 1965], одной из форм классификации аминокислот является их деление по количеству аминных, карбоксильных, ароматических групп, отражающее не только состав, но и исходный органический материал. Аминокислоты, обнаруженные в мезозойских отложениях, имеют белковый генезис, но, несомненно, присутствуют в форме прочно связанного с другими компонентами РОВ небелкового полимера, так как для их извлечения необходим жесткий гидролиз. Подтверждением внутримолекулярной связи служат закономерные изменения их состава — рост содержания кислых и снижение нейтральных аминокислот в генетическом ряду от гумусового типа РОВ к сапропелевому (см. табл. 1, 2). Наблюдаемая закономерность полностью отвечает характеру изменений гуминовых кислот и битумоидов, росту алифатических и гетероциклических структур в рассматриваемом ряду. Таким образом, эта первая закономерность показывает, что обнаруженные аминокислоты являются частью молекулярной генетической структуры РОВ.

Т.В. Дроздова [1968] считает, что в большинстве случаев аминокислоты в осадочных породах являются вторичными образованиями либо результатом процессов контаминации. Последнее в особенности относится к таким аминокислотам, как метионин, цистин, орнитин, тирозин, почти не встреченным в изученных нами отложениях. Это обстоятельство подтверждает справедливость рассмотрения обнаруженных аминокислот в качестве "биомаркеров".

Вторая закономерность изменения состава выражается в различиях между соотношением аминокислот по группам для РОВ Г—С типа альгинитового и зоогенного характера (см. табл. 2). Эти различия также, по-видимому, являются отражением генетической специфичности исходного ОВ. На основе полученных данных можно представить граничные значения величин, характеризующих соотношения между группами аминокислот для РОВ различного генезиса.

Помимо генетического фактора, существенное влияние на аминокислотный состав оказывает уровень преобразования ОВ. Различия, обусловленные этим фактором, выражаются не только общим падением содержания аминокислот, но и сдвигом в соотношениях между их группами. Это видно из сравнения аминокислотного состава современных и древних сапропелитов, образованных за счет одной и той же альгоформы — синезеленых водорослей (см. рис. 4).

Таким образом, мы предполагаем, что аминокислоты, обнаруженные в продуктах гидролиза РОВ углефикации, не выше D_3 (стадия мезокатагенеза $МК_1$), еще

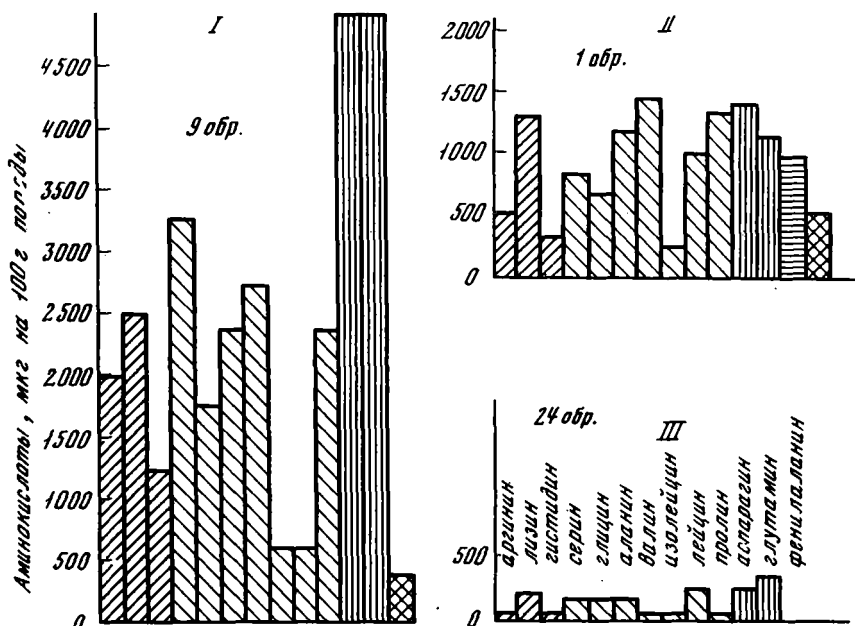


Р и с. 4. Сопоставление аминокислотного состава микрокомпонентов и РОВ мезозойских отложений севера Сибири

Условные обозначения см. рис. 3

отражают его генезис. Соответственно, в породах, испытавших более глубокие катагенетические преобразования, как и полагает Т.В. Дроздова, аминокислоты являются вторичными образованиями и не отражают состава исходного органического материала.

Представления о путях образования и сохранения аминокислот в составе ОВ древних отложений пока остаются неясными. Вероятно, в осадке происходит деструкция белков ОВ любого генезиса, с разворачиванием полипептидных цепей. Затем возможны их агрегация и вторичный синтез отдельных агрегатов при взаимодействии свободных функциональных групп [Дроздова, 1968]. Присутствующие в составе ОВ углеводные компоненты участвуют в реакции меланоидинообразо-



Р и с. 5. Сопоставление аминокислотного состава РОВ современных и мезозойских отложений советской Арктики

I, II — илы арктических морей; III — мезозойские отложения. Остальные условные обозначения см. рис. 3

вания. Последующее погружение осадка благоприятствовало полимеризации и формированию соединений типа гетерополиконденсата, которым является молекула РОВ. Термолиз, испытываемый при погружениях РОВ, приведет к утрате части аминокислот и сохранению наиболее стабильных. Как известно, термическая устойчивость аминокислот различна, что дает основание использовать их в качестве палеотермометров [Abelson, 1963]. До сих пор все сопоставления по термической устойчивости аминокислот базировались на данных по их разложению в жидкой фазе. Между тем, аминокислоты, являющиеся частью молекулы РОВ, в процессе катагенеза испытывали термическую деструкцию вне водной среды. Поэтому мы считаем возможным оценивать интенсивность температурных воздействий, испытанных РОВ, непосредственно по температурам разложения обнаруженных аминокислот. В отложениях мезозоя нами встречен относительно большой набор (10–14) наиболее устойчивых аминокислот с температурами разложения в интервале от 200 (глутаминовая кислота, аланин) до 315°C (валин). Присутствие аланина и глутаминовой кислоты по всему разрезу дает основание утверждать, что интенсивность температурных воздействий на ОВ не превышала 180°C. Эти сведения согласуются с определениями уровня углефикационных преобразований ОВ [Данюшевская, 1975]. Наряду с этим обнаружение максимально 14 из 22 возможных аминокислот основного "протеинового" набора показывает, что РОВ испытало определенный цикл преобразований и потеряло 1/3 аминокислот. Об этом же свидетельствуют количественные различия содержания аминокислот в отложениях мезозоя и современных осадках (рис. 5). Например, в илах Карского и Баренцева морей содержание аминокислот в 10–30 раз выше, чем в древних отложениях. Количество аминокислот в сапропелите современных отложений также в 50–100 раз выше, чем в древних, и соотношение в их составе иное, меньше кислых, больше нейтральных и основных.

Таким образом, можно считать, что различия аминокислотного состава, наблюдаемые в мезозойских отложениях севера Сибири, в стратиграфическом и региональном плане отражают специфику генезиса и уровень преобразования исходного органического материала.

Выполненные исследования позволили сформулировать основные геохимические закономерности, определяющие характеристики гуминовых кислот и аминокислот в осадочной толще мезозоя севера Средней Сибири.

Выводы

1. Показано, что генетические изменения состава неуглеводородных (гуминовые кислоты, аминокислоты) компонентов в ряду от гумусового (витринитового) к сапропелевому (альгинитовому) типу РОВ подчиняются единой геохимической закономерности, выражаемой снижением ароматических и ростом алифатических и гетероциклических соединений.

Для гуминовых кислот осадочных пород, при кларковых содержаниях РОВ, в зоне прото- и мезокатагенеза МК₁ наблюдается увеличение зольности, содержания азота, гидролизуемого материала и кислородных соединений, боковых радикалов с гидрофильными группами и кислых аминокислот. В указанном ряду нарастают адсорбционная способность гуминовых кислот и соответственно прочность формируемых ими органо-минеральных комплексов.

2. Гуминовые кислоты и аминокислоты являются частью генетической структуры молекулы РОВ. Доказательством этого положения, помимо корреляции параметров состава, служат закономерности изменения аминокислот. В генетическом ряду от гумусового типа РОВ к сапропелевому увеличивается содержание кислых — аспарагиновой и глутаминовой кислот и исчезают ароматические (фенилаланин).

3. Отмечена приуроченность большего набора (8–15) и содержания связанных аминокислот к обогащенным фауной горизонтам отложений мелководных морских бассейнов мезозоя. По-видимому, фаунистические остатки обеспечили наилучшие условия сохранности аминокислот.

4. Выделены три генетические категории гуминовых кислот: 1) собственно гуминовые, образованные за счет деструкции высших растений; 2) смешанные — сапрогуминовые, гумосапроиновые и 3) сапроиновые, образованные деструкцией альгинитового материала. Показаны их характеристические параметры и тенденции изменения состава, происходящие при переходе от одной категории к другой. Дана классификационная схема для гуминовых кислот осадочных пород, содержащих кларковые количества РОВ.

5. Аминокислотный состав может рассматриваться в качестве одного из показателей роли белково-углеводной (гумоидной) составляющей РОВ и соответственно служить для оценки его нефтегенерационного потенциала.

6. Различия аминокислот современных и мезозойских отложений Арктики, а также РОВ различного генезиса показывают возможность использования аминокислотного состава в качестве источника информации о генезисе и уровне преобразования органического материала.

Литература

Александрова Л.Н. Современные представления о природе гумусовых веществ и их органо-минеральных производных. — В кн.: Проблемы почвоведения. М.: Изд-во АН СССР, 1962.

Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1965.

Гринштейн Дж., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов: Пер. с англ. М.: Мир, 1965.

Данюшевская А.И. Геохимия органического вещества мезозойских отложений севера Средней Сибири: Автореф. докт. дис. Л., 1975.

Данюшевская А.И., Дроздова И.Н., Матвеева В.А., Юдовский Е.Г. Генезис и геохимические особенности рассеянного органического вещества (РОВ) мезозойских

отложений Хатангской впадины. — В кн.: Состав и происхождение органического вещества осадочных толщ Арктики. Л., НИИГА, 1973.

Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. М.: Мир, 1967.

Доверфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969.

Драгунов С.С., Желоховцева М.Н., Стрелкова Е.И. Сравнительное исследование почвенных и торфяных гуминовых кислот. — Почвоведение, 1948, № 7.

Дроздова Т.В. Аминокислоты в органических остатках осадочных пород. М.: Наука, 1968. (Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР; Вып. XII.).

Дроздова Т.В. Хитин и его превращение в природных процессах. Образование ме-

- паноидинов. — Успехи соврем. биол., 1959, т. 47, № 3.
- Дроздова Т.В.* Геохимические условия сохранности аминокислот и порфириновых структур в осадочных отложениях. — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972.
- Дроздова Т.В., Якубович К.И., Константинов Н.Ф.* Об органическом веществе из флюоритовых руд Покрово-Киреевского месторождения в Приазовье. — Геохимия, 1964, № 6.
- Карвазов Н.М., Будяк Н.Ф.* Исследование так называемых гуминовых кислот пресноводных сапропелей. — Докл. АН СССР, 1960, т. 132, № 1.
- Карвазов Н.М., Венер Р.А., Королева К.И.* О составе и химической природе сапропелевых кислот. — Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 4.
- Касаточкин В.И.* Рентгенографические и электронно-микроскопические исследования каменных углей разных степеней метаморфизма. — Тр. Лабор. геол. угля АН СССР, 1956, вып. VI.
- Касаточкин В.И., Ларина Н.К.* Ионный обмен и строение гуминовых кислот. — Почвоведение, 1967, № 9.
- Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967.
- Кононова М.М.* Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
- Кононова М.М.* Проблема органического вещества почвы на современном этапе. — В кн.: Органическое вещество целинных и освоенных почв. М.: Наука, 1972.
- Кухаренко Т.А.* Структура и свойства гуминовых кислот ископаемых углей. — Тр. ИГи АН СССР, 1955, вып. V.
- Кухаренко Т.А.* Химия и генезис ископаемых углей. М.: Гостоптехиздат, 1960.
- Манская С.М., Дроздова Т.В., Тобелко К.И.* Образование меланоидинов из хитина. — Докл. АН СССР, 1954, № 3.
- Манская С.М., Дроздова Т.В.* Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964.
- Миллер Р., Кан Дж.* Статистический анализ в геологических науках. М.: Мир, 1965.
- Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв: Автореф. докт. дис. М., 1973.
- Пентина Т.Ю.* Гуминовые кислоты осадочных пород: Автореф. канд. дис. М., 1973.
- Петрова Ю.Н., Карпова И.П., Касаткина И.П.* Органическое вещество пород верхнего палеозоя Волго-Уральской области. — Тр. ВНИГРИ, 1958, т. 117.
- Пивоварова И.А., Орлов Д.С.* Взаимодействие гумусовых веществ с глинистыми минералами. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Изд-во МГУ, 1974. (IV Всесоюз. семинар: Тез. докл.).
- Радченко О.А., Успенский В.А.* Об основах классификации органического вещества сапропелевого типа. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Изд-во МГУ, 1972. (III Всесоюз. семинар: Тез. докл.).
- Родионова К.Ф.* Гуминовые кислоты осадочных пород. — Тр. ВНИГНИ, 1969, вып. LXVIII.
- Родионова К.Ф., Четверикова О.П., Чуткешвили С.Е., Пентина Т.Ю.* К характеристике гуминовых кислот и остаточного органического вещества осадочных пород методом ЭПР. — Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 5.
- Успенский В.А., Радченко О.А.* О генетических типах гуминовых кислот. — Тр. ВНИГРИ, 1955, вып. 83.
- Успенский В.А., Родионова К.Ф., Горская А.И., Шишкова А.П.* Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. Л.: Недра, 1966.
- Хайс И.* Хроматография на бумаге. М.: ИЛ, 1962.
- Четверикова О.П., Пентина Т.Ю., Викторова И.С., Дубовик В.И.* Методы исследования и состав небитуминозной части рассеянного органического вещества: — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Изд-во МГУ, 1972. (III Всесоюз. семинар: Тез. докл.).
- Шаркина З.В.* Строение и свойства органоминеральных соединений. Киев: Наукова думка, 1976.
- Abelson P.* Paleobiochemistry. — Sci. Amer., 1956, vol. 195, N 1.
- Abelson P.* Paleogeochimistry. — Intern. Biochem. Congr. Moscow, 1961, vol. III, N 3.
- Abelson P.* Geochemistry of amino acids. — In: Organic Geochemistry Intern. Ser. Monogr. Earth. Sci. 16. Pergamon, 1963.
- Aizenshtat Z., Baedeker M., Kaplan J.* Distribution and diagenesis of organic compounds in JOIDES sediment from Gulf of Mexico and western Atlantic. — Geochim. et cosmochim. Acta, 1973, vol. 37.
- Bada J., Luverdyk B., Mayhard J.* Marine sediments: dating by racemization of amino acids. — Science, 1970, vol. 170.
- Barghoorn E., Meinschein W.* Paleobiology of a Precambrian shale. — Science, 1965, vol. 118, N 3669.
- Brown F., Baedeker M., Nissenbaum A., Kaplan J.* Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia — III. Changes in organic constituents of sediment. Geochim. et cosmochim. Acta, 1972, vol. 36.
- Burges N., Hurst H., Walkden B.* The phenolic constituents of humic acid and their relation to the lignin of plant cover. — Geochim. et cosmochim. Acta, 1964, vol. 28, N 10.
- Degens E.* Diagenesis of organic matter. Amsterdam; Elsevier, 1964.
- Degens E., Hunt J.* Thermal stability of amino compounds in recent and ancient sediments, humic acids and kerogen concentrates. — Intern. Meet. Organ. Proc. Geochem. Paris, Sept. 1964.
- Drozдова Т.В.* Geochemistry of amino acids and carbohydrates in old and recent sediments. — Adv. Org. Geochem. Paris, 1974.

- Flaig W., Beutelspacher H.* Phisikalische chemie der Huminsäuren — Landbouwk. Tijdschr. Bd. 66, 1954.
- Flaig W., Saalbach E., Schobinger U.* Zur Kenntniss der Huminsäuren. XIX Mitt. — Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenk. 1960, Bd. 88.
- Freytag H.* Glucose — decomposition and newformed humic substances. — Symp. Humus et Planta. Praha, 1967.
- Hurst H., Burges N.* Lignin and humic acids. — In: Soil biochemistry. London; New York, 1967.
- Ishiwatari R.* Fractionation and characterization of humic acid from a lake sediment. — Geochem. J., 1969, vol. 2, N 175.
- Ishiwatari R., Hanya T.* Infrared spectroscopic characteristics of humic substances extracted from some recent sediments. — J. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 86.
- Ishiwatari R., Kosaka M., Hanya T.* Compositional and optical characteristics of humic substances extracted from recent lake sediments. — J. Chem. Soc. Japan, 1966, vol. 87.
- Kumada K.* Studies on the colour of humic acids. Pt I. On the concepts of humic substances and humification. — Soil. Sci. and Plant. Nutr., 1965, vol. 11.
- Kvenvolden K., Peterson E., Brown F.* Racemisation of amino acids in sediments from Saanich Inlet, British Columbia. — Science, 1970, vol. 169.
- Maillard L.* Formation de matieres himiques per action de polypeptides sur les sucres. — C. Acad. sci. Paris, 1913, vol. 156.
- Mutatker V., Wagner G.* Humification of carbon-14 labelled glucose in soils of Sanborn field. — Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1967, vol. 31, N 1.
- Nissenbaum A., Baedecker M., Kaplan J.* Organic geochemistry of Dead Sea sediments. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1972, vol. 36.
- Otsuki A., Hanya T.* Some precursors of humic acid in Recent lake sediment suggested by infra-red spectra. — Geochim. et cosmochim. Acta, 1967, vol. 31, N 7.
- Rashid M., King L.* Molecular weight distribution measurements of humic and fulvic acid fractions from marine clays on the Scotian shelf. — Geochim. et cosmochim. Acta, 1969, vol. 33, N 1.
- Ritterberg S., Emery K.* Biogeochemistry of sediments in Experimental Mohole. — J. Sediment. Petrol., 1963, vol. 33, N 1.
- Rucker J.* Amino acids in calcareous marine skeletons. — Canad. J. Zool., 1965, vol. 43, N 2.
- Thiele H., Kettner H.* Über Huminsäuren-kolloid. — Zeitschr., 1953, Bd. B.
- Uspenski V.A., Radchenko O.A.* Sur les elements principaux de la structure chimique des substances organiques fossilisees de type divers (sous l'aspect du problème de la genése du petrole). Les Actes de 6me congr. inter. org. geochim. Paris, 1973.
- Watanabe H., Kondo T., Mizuno A.* Humic substances in the surface bottom sediments of the eastern part of the East China Sea. — J. Geol. Soc. Japan, 1973, vol. 79, N 1.
- Yves H.A.* Contribution a l'etude de l'humus marin et de ses relations avec les kerogenes. These. doct. ing. Univ. Nancy, 1973, vol. 59.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА РАЗНОВОЗРАСТНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ПОЧВ

Изучение природы и свойств почвенного органического вещества (ОВ), сохранение или трансформация его в ископаемом состоянии, т.е. превращение во времени и в результате диагенеза, открывает пути к реконструкции палеогеографических условий древних эпох почвообразования, а также помогает подойти к вопросу о генезисе ОВ и его роли в формировании современного почвенного покрова и всей осадочной толщи.

Нами была сделана попытка подойти к решению проблемы диагенетического преобразования ОВ путем исследования свойств гуминовых кислот в голоценовых почвах Куршской косы (Литовская ССР), которые 300–5000 лет назад погребены в песчаных дюнах, а также в верхнеплейстоценовых ископаемых почвах разного возраста (брянского межстадиала — 25 000–30 000 лет назад и микულიнско-эмского межледникового > 70 000 лет назад), погребенных в карбонатных лёссах Русской равнины (рис. 1, 2).

Определенный интерес представляют погребенные почвы Куршской косы. Образование почв на косе началось после ее выхода из-под уровня Балтийского моря 5000 лет назад и в результате периодического дюнообразования неоднократно прерывалось. В исследуемом обнажении вскрываются четыре погребенные дерново-подзолистые почвы. Радиометрические датировки и данные Б.К. Гуделиса [1960] показывают, что: 1) нижняя почва (разрез 100) формировалась на первом этапе эолодинамики, 5000–4000 лет назад (4390 ± 110 лет назад, МГУ-35); 2) две выше лежащие (разрезы 101, 102) — в суббореальную фазу активизации эоловых процессов, 2600–4000 лет назад; 3) верхняя погребенная почва (разрез 103) начала формироваться в начале субатлантического периода (2450 ± 120 лет назад, МГУ-42/1) и была погребена около 300 лет назад. Таким образом, верхняя почва формировалась значительно дольше (более 2000 лет), чем нижележащие (по несколько сотен лет каждая). Палеоботанические данные говорят о некотором различии во флористическом составе сосново-березово-широколиственных лесов на этих разновозрастных почвах. Однако малая рефлекторность и сенсорность песчаных почв по отношению к изменениям условий внешней среды [Соколов, Таргульян, 1976] определили значительное сходство в формировании почвенных профилей. Исследованные почвы образовались в условиях сходного древнего дюнного рельефа, который четко прослеживается в конфигурации ископаемых почв на пологом развезаемом склоне. Они погребены в хорошо аэрируемом и водопроницаемом дюнном песке, что обуславливает высокие скорости педометаморфических процессов, в том числе и процессов превращения гумуса.

В последние годы многие исследователи при изучении ОВ современных и иско-

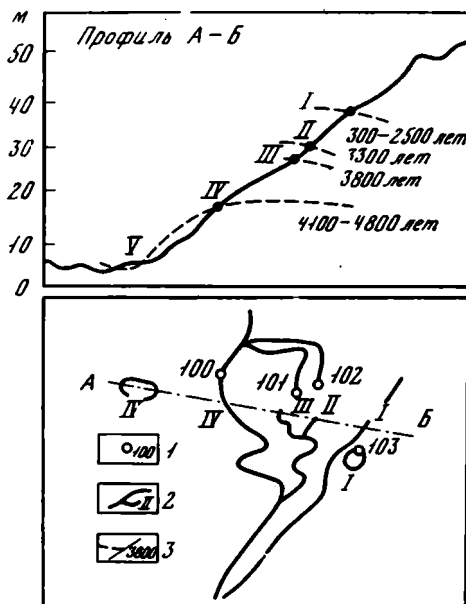
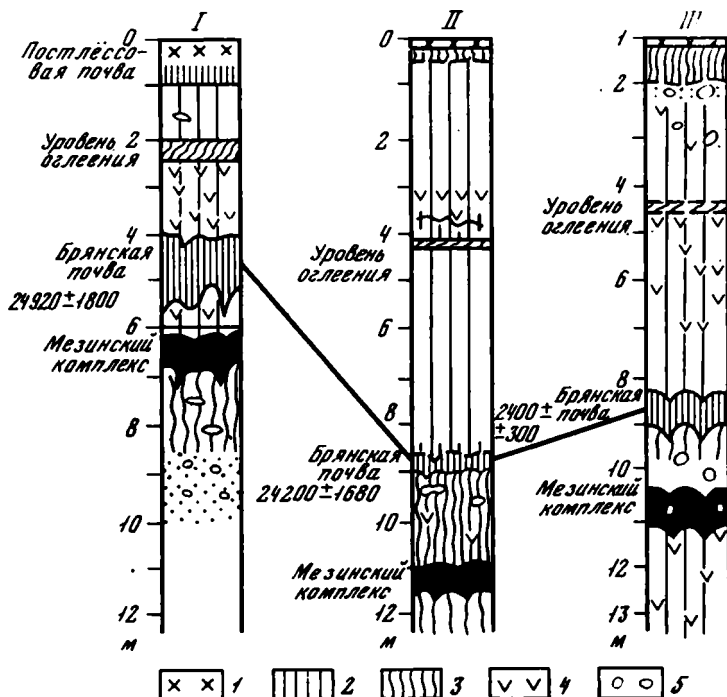


Рис. 1. План и профиль участка западного склона дюн "Вингекопс" Куршской косы (по данным А.Г. Гаеля, Э. Репшаса и полевым зарисовкам)

1 — почвенные разрезы; 2, 3 — выходы на поверхность погребенных почв: 2 — в плане, 3 — на профиле (цифры — возраст почв)



Р и с. 2. Стратиграфические колонки верхнелейстоценовых отложений Русской равнины (составлена А.А. Величко и Т.Д. Морозовой)

1 — современная почва; 2 — лёссовые отложения; 3 — иллювиальный горизонт; 4 — примазки окиси железа; 5 — карбонатные включения

паемых осадков выделяют специфические и неспецифические (липиды, углеводы, белки и т.д.) составляющие. Причем центральное место занимают специфические соединения: гумин, гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты. Особая роль ГК определяется, по мнению Д.С. Орлова, их термодинамической и биохимической устойчивостью и многообразием функций. Вместе с тем ГК являются резервуаром, обменным фондом неспецифических соединений [Орлов, 1974]. Вполне очевидным на сегодняшний день является мнение о невозможности выделения природных ГК в нативном виде. Тем не менее показана возможность и необходимость исследования денатурированных ГК.

Для детального исследования ГК погребенных почв была применена современная комплексная методика, включающая определение элементного состава, кислотных функциональных групп, содержание углеводов, спектральные свойства в видимой и инфракрасной областях спектра, рентгенографические исследования и молекулярно-весовое распределение (МВР) ГК методом гель-фильтрации [Орлов, 1974].

Исследование элементного состава ГК показало (табл. 1) существенные различия в их химическом строении в настоящее время.

При переходе от более молодых к более зрелым почвам содержание углерода увеличивается на 7,4 атомн. %, на столько же (7,1%) уменьшается содержание Н; падает содержание общего N, а О остается примерно на одном уровне.

Изменение отношения Н/С, указывающее на уменьшение участия атома водорода в молекуле ГК от разреза 103 к разрезу 101, свидетельствует, в соответствии с работами В.И. Касаточкина [1953], М.М. Кононовой [1963], о возрастании доли циклически полимеризованного углерода и снижении доли алифатических цепей. Уменьшение содержания водорода, при примерно постоянном количестве кислорода, позволяет предположить, что потеря Н происходит в основном не в результате дегидратации, а при окислении кислородом воздуха алифатических углеводородных группировок. Это находит отражение на диаграмме атомных отношений Н/С—О/С, где изменение в свойствах ГК отвечает процессу деметоксилирования.

Таблица 1
Элементный состав и степень окисленности ГК (в атомн. %)

№ разреза	C	H	O	N	H/C	O/C	Степень окисленности
103	40,8	37,5	19,6	2,1	0,92	0,48	+0,04
102	44,1	33,9	20,2	1,8	0,77	0,46	+0,15
100	45,2	33,2	20,5	1,1	0,74	0,45	+0,16
101	48,2	30,4	20,4	1,0	0,63	0,42	+0,21

Таблица 2
Содержание кислых функциональных групп (в мг-экв на 100 г)

№ разреза	COOH	ОН	Сумма	№ разреза	COOH	ОН	Сумма
103	318	221	539	101	453	285	738
102	366	242	608	100	431	225	656

Обращает на себя внимание характер изменения элементного состава и степени окисленности ГК. Высокая степень окисленности ГК более зрелых образцов, не свойственная никаким почвам дневной поверхности рассматриваемой территории, и в то же время невысокое ее значение для ГК более молодой погребенной почвы могут служить одним из доказательств диагенетических преобразований ОВ при погребении.

Определение карбоксильных и фенолгидроксильных групп выявило заметный рост содержания карбоксильных групп при постоянном уровне фенольных гидроксидов (табл. 2).

Исследованиями А.Н. Александровой [1970; и др.] было показано, что при новообразовании гуминовых кислот происходит увеличение карбоксильных групп и незначительный рост фенольных гидроксидов.

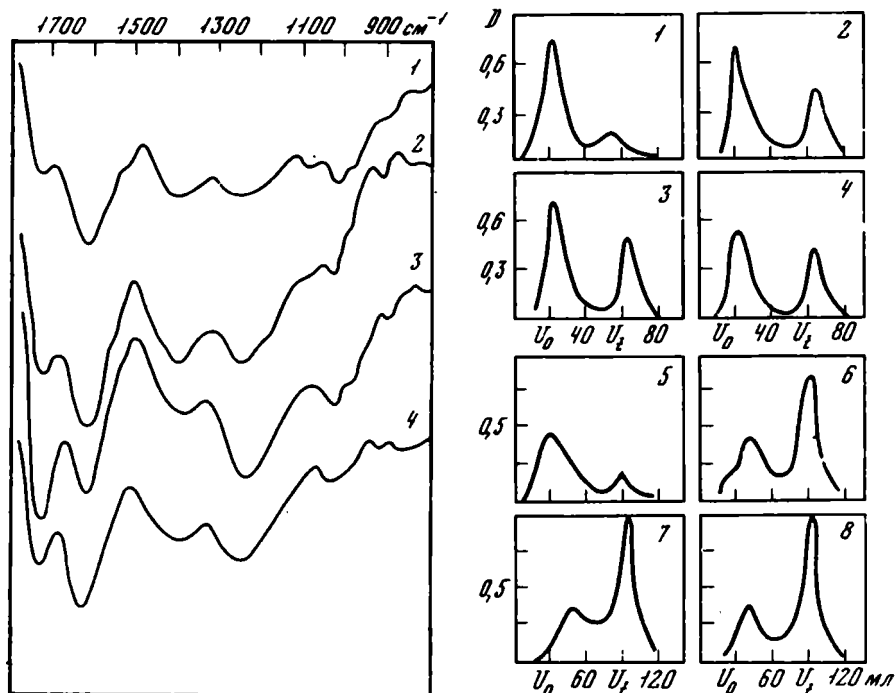
Препараты ГК были проанализированы также на содержание углеводов [Юхнин и др., 1973]:

№ разреза	Содержание углеводов (в % к веществу)
103	10,61
102	5,36
101	3,22
100	6,17

В настоящее время можно считать доказанной конституционную роль углеводов в гуминовых кислотах [Орлов, 1974]. На основании полученных материалов, показывающих явное снижение содержания углеводов в процессе старения гуминовых кислот, можно предполагать, что окисление углеводов, находящихся на разветвленных частях молекулы ГК, приводит к увеличению числа карбоксильных групп.

Интегральными характеристиками, отражающими наиболее существенные детали изменения строения вещества, являются спектральные свойства ГК как в видимой, так и в инфракрасной областях спектра. С увеличением возраста образцов от разреза 103 к разрезу 100 отмечается увеличение оптической плотности растворов гумата натрия от 0,09 до 0,13.

Убедительную информацию об изменении в строении гуминовых кислот дают ИК-спектры (рис. 3). Инфракрасной спектроскопией подтвердились замеченные в ходе химического анализа различия в строении ГК. Увеличение числа карбоксильных групп и ароматичности фиксируется увеличением поглощения в областях 1715 см^{-1} [поглощение $\text{C}=\text{O}$ (двойная связь) карбоксильных групп] и 1615 см^{-1}



Р и с. 3. ИК- спектры гуминовых кислот погребенных почв Куршской косы (призма NaCl)
1—4 — разрезы: 1 — 103, 2 — 102, 3 — 101, 4 — 100

Р и с. 4. Элюиционные кривые ГК погребенных почв Куршской косы
1—4 — Г-50 (разрезы 103, 102, 101 и 100 соответственно); 5—8 — Г-150 (разрезы те же)

(поглощение $C=C$ связи ароматических колец). Причем поглощение $C=O$ карбоксильных групп уменьшается в ряду почв разрезов 101—102—103, что хорошо согласуется с данными химического анализа.

Отмеченное уменьшение содержания N в ГК регистрируется исчезновением поглощения в области 1535 см^{-1} , связанного в первую очередь с периферическими азотсодержащими группировками. Рост поглощения в области 1240 см^{-1} обусловлен как увеличением числа карбоксильных групп, так и наличием фенолов и ароматических эфиров. Причем особенно ярко выражено увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1240 см^{-1} для разреза 101. Серия полос слабой интенсивности в области $1090\text{—}1020\text{ см}^{-1}$ объясняется влиянием многочисленных минеральных компонентов, присутствующих в гумусовых кислотах в виде примесей и находящихся с ними в соединении [Орлов, 1974].

Качественная характеристика структурных различий получена в результате рентгеноструктурного анализа порошков ГК. Сужение и усиление рефлекса при $3,5\text{ Å}$ с увеличением возраста служит показателем большей упорядоченности структуры ГК. ГК сравнительно недавно погребенной почвы характеризуются диффузным рефлексом, указывающим на преобладание в составе ГК неупорядоченных цепей с периодом $4,5\text{—}4,8\text{ Å}$, сближение которых затруднено.

Для более полной характеристики объектов было проведено МВР ГК методом гель-фильтрации на гелях трех марок: Г-25, Г-50 и Г-150 (рис. 4). На геле Г-25 практически все ГК выходят во внешнем объеме, средневесовой вес более $5000\text{—}6000$.

МВР на геле Г-50 дает четкое деление ГК на две фракции. ГК из разреза 103 практически все выходят во внешнем объеме геля $MW > 10000$ и лишь в незначительном количестве подвергаются фракционированию. МВР гуминовых кислот из разрезов почвы 102, 101, 100 имеет однотипный характер. У них также большая часть выходит во внешнем объеме, но зато сильно увеличивается доля низкомолекуляр-

ной фракции. (Ее молекулярный вес лежит ниже, чем у второй фракции ГК из разреза 103).

МВР на геле Г-150 позволило выяснить характер поведения высокомолекулярной фракции. При переходе от разреза 103 к разрезу 104 четко заметна тенденция уменьшения МВ этой фракции. Отмечается также резкое увеличение выхода второй фракции.

Основываясь на изложенном экспериментальном материале, можно предложить следующую схему превращений ГК в условиях погребенного голоценового профиля при достаточном увлажнении и аэрации песчаных дюн. Достигнув климатического состояния в условиях дневного почвенного покрова, ГК в погребенном состоянии подвергаются трансформации. В первую очередь, видимо, происходит отщепление и окисление углеводородных и углеводных цепей, приводящее к увеличению карбоксильных групп и росту степени окисленности. Одновременно часть алифатических звеньев может участвовать в реакциях конденсации. Уменьшение доли разветвленных структур в составе ГК приводит к росту их уплотненности и уменьшению молекулярного веса, что в сумме отражается на светопоглощении растворов ГК.

Таким образом, ГК ископаемых голоценовых почв претерпевают ряд диагенетических преобразований, в целом приводящих к их усложнению благодаря специфике нанос, в котором они погребены.

ОВ ископаемых верхнеплейстоценовых почв было нами изучено на примере разрезов севера Русской равнины [Морозова, Чичагова, 1968]. Ископаемые почвы брянского времени (25 000–30 000 лет назад) развивались в условиях короткого межстадиала, при наличии криогенных процессов. ОВ этих почв сходно с ОВ длительно-мерзлотных таежных почв Средней Сибири и характеризуется фульватным составом гумуса, причем в группе ГК преобладает фракция, связанная с Са, а соотношение $C_{ГК}/C_{ФК} < 1$. ГК ископаемых почв брянского времени отличается слабой уплотненностью и большей устойчивостью к электролитам. По-видимому, эти почвы были весьма близки к современным длительно-мерзлотным таежным почвам Средней Сибири и развивались по типу дерновых при активном участии криогенных процессов.

Анализ межледниковых ископаемых почв микулинского возраста (мезинский почвенный комплекс) показал сходство характера их почвообразования с современными почвами рассматриваемой территории [Величко, Морозова, 1972]. В их распространении также наблюдается широтная зональность, свойственная второй фазе развития этих почв.

Все исследуемые межледниковые почвы вторично карбонатны с поверхности благодаря притоку карбонатных растворов из вышележащей лёссовой толщи, а кроме того, часто нарушены вторичными криогенными процессами.

Анализ группового состава гумуса гумусовых горизонтов разных типов почв этого времени показал преобладание черных ГК в форме гуматов кальция даже в ископаемой почве подзолистого типа (результат диагенетической пропитки почв карбонатными растворами); соотношение $C_{ГК}/C_{ФК}$ закономерно изменяется в зональном аспекте. Негидролизуемый остаток высок во всех почвах этого времени (разрез Араповичи) благодаря переходу в результате диагенеза подвижных форм гумуса в устойчивые.

Результаты определения оптической плотности ГК из гумусового горизонта ископаемой почвы этого времени (разрез Араповичи) говорят об их высокой уплотненности. Высокая оптическая плотность, приближающаяся к значениям ее в современном черноземе, соответствует низкому порогу коагуляции ГК этих почв и свидетельствует о большой сложности их молекул.

В результате погребения в толще карбонатных лёссов ОВ ископаемых верхнеплейстоценовых почв испытывает следующие изменения: 1) уменьшается содержание гидролизующихся соединений; 2) исчезают подвижные формы ГК; 3) увеличивается содержание ГК, связанных с Са; 4) увеличивается негидролизуемый остаток; 5) возрастает оптическая плотность и понижается порог коагуляции.

Однако общая направленность изменений ОВ верхнеплейстоценовых ископаемых почв не исключает специфику изменений его как в межстадиальных почвах

брянского возраста, так и межледниковых почвах микулинского возраста. Если в первых направленность этих процессов определяется коротким межстадиалом с преобладанием криогенных процессов, то во-вторых — длительным межледниковьем с условиями, аналогичными современным.

Таким образом, ОВ голоценовых погребенных почв претерпевает ряд диагенетических преобразований, связанных как со временем, так и с условиями погребения в песчаных дюнах. ОВ ископаемых верхнеплейстоценовых почв, несмотря на их более древний возраст, в большей мере отражает характер древнего почвообразования в связи с лучшей их консервацией в толще карбонатных лёссов.

Детальные исследования структурных особенностей ГК дают дополнительную информацию о превращении ОВ, изучение которого может быть успешным лишь при учете всех свойств ископаемых почв и вмещающих их толщ.

Л и т е р а т у р а

Александрова Л.Н. Гумусовые вещества почвы. — Зап. Ленингр. с.-х. ин-та, 1970, т. 142.

Величко А.А., Морозова Т.Д. Лёссы, погребенные почвы и криогенные явления на Русской равнине. М.: Наука, 1972.

Гуделис Б.К. Геология и история развития приморских дюн на косе Куршю-Нерия. — Тр. Ин-та геол. АН ЭССР, 1960, т. V.

Касаточкин В.И. О строении карбонизированных веществ. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1953, № 10.

Кононова М.М. Органическое вещество почвы. М.: Изд-во АН СССР, 1963.

Морозова Т.Д., Чичегова О.А. Исследование гумуса ископаемых почв и их значение для палеогеографии. — Почвоведение, 1968, № 6.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почвы. М.: Изд-во МГУ, 1974.

Соколов И.А., Таргульян В.О. Взаимодействие почвы и среды: почва-память и почва-момент. — В кн.: Изучение и освоение природной среды. М.: Наука, 1976.

Юхнин А.А., Заславский Е.М., Аммосова Я.М. Определение углеводов в почвах и почвенных компонентах. — Докл. высш. школы. Биол. науки, 1973, № 5.

ФАЦИАЛЬНЫЕ ОБСТАНОВКИ СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА И ФОССИЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОСАДКАХ (на примере палеозойских отложений Русской платформы)

Осадочно-миграционная теория нефтегазообразования, основные положения которой были сформулированы Н.Б. Вассоевичем, заняла подобающее ей место в геохимии органического вещества (ОВ) и взята на вооружение практикой геолого-поисковых работ на нефть и газ.

Важным аспектом теории является вопрос о связи между обстановками седиментации и количеством, а также составом ОВ, фоссилизированного в специфических условиях древних платформ, о роли фациальных обстановок в формировании нефтегазоматеринских отложений и создании их генерационного потенциала. Эту проблему мы рассмотрим на примере разнофациальных палеозойских отложений Русской платформы (континентальных и морских).

Континентальные фации представлены преимущественно терригенными породами (верейский и визейский комплексы), прибрежно-морские — терригенными (кембрийская, среднедевонская и визейская толщи), мелководно-морские фации — терригенными (кембрийская и среднедевонская серии), чаще же — карбонатными породами. Относительно глубоководным фациям соответствуют преимущественно карбонатные и глинисто-карбонатные породы [Нефтегазоносные и перспективные комплексы..., 1970а,б].

Концентрация фоссилизированного ОВ в породах прибрежно-морских фаций раннепалеозойских, девонских и каменноугольных бассейнов (за исключением визейских водоемов гумидной климатической зоны) колеблется от 0,01 до 0,3%, спорадически возрастая до 1,0% (среднедевонские отложения западного борта Московской синеклизы, кыновские породы на юго-западной периферии Башкирского свода). В широко распространенных на Русской платформе карбонатных мелководно-морских отложениях при столь же низком фоне концентраций ОВ встречаются породы с содержанием ОВ 3–5%. Относительно глубоководным (100–200 м от уровня моря) карбонатным и глинисто-карбонатным породам центральных частей морских водоемов наиболее свойственны концентрации 2–10%. Континентальные фации в докаменноугольных бассейнах седиментации ОВ практически не содержат ($C_{орг}$ менее 0,05%). Континентальные субаквальные (озерные и болотные) визейские отложения в зоне гумидного климата обогащены ОВ: его концентрация колеблется от 0,3 до 15% (при фоновых содержаниях POB 4–8%) и до 80% в углях. В условиях аридного или семиаридного климата (например, верейский бассейн) в континентальных субаквальных отложениях концентрация ОВ не превышает 0,2% ($C_{орг}$ — 0,01–0,13%).

Существенно различной была в разнофациальных зонах палеозойских бассейнов и стабильность накопления ОВ. За исключением узко локальных участков прибрежно-морских, мелководных и лагунных зон в раннепалеозойских и девонских бассейнах формировались толщи, в составе которых находится не более 10% (от мощности) пород с концентрацией ОВ более 0,3%. Единичные относительно обогащенные ОВ прослои (в зоне развития сланцев содержащие до 40% ОВ) контактируют с породами, практически лишенными ОВ ($C_{орг}$ менее 0,1%). В относительно глубоководных фациях доля обогащенных ОВ пород возрастает до 40–80% (от мощности), контрастность концентраций ОВ в переслаивающихся породах уменьшается. В конце девона локально, а в начале карбона регионально прибрежно-морские фации становятся зонами стабильного накопления ОВ: доля обогащенных им пород достигает 70%, а в озерных и болотных фациях до 90% от мощности формирующегося литолого-стратиграфического комплекса. Таким образом, эпиконтинентальным палеозойским бассейнам Русской платформы был свойствен тот "центростремительный" тип накопления ОВ, который, по мнению Н.М. Страхова (1962) характерен для таких относительно небольших внутриконтинентальных бассейнов, как Черное, Балтийское, Белое и некоторые другие моря.

Фациальные обстановки седиментогенеза оказывают существенное влияние на плотность запасов ОВ (количество ОВ в тоннах в толще пород с основанием 1 км^2 и высотой, равной мощности данного литолого-стратиграфического комплекса). В отложениях раннепалеозойских и девонских бассейнов, а также более молодых бассейнов аридной климатической зоны эта величина возрастает от континентальных фаций (крайне малая величина в нижнепалеозойских и среднедевонских отложениях, $1 \cdot 10^2 \text{ т/км}^2$ — в верейском и тульском горизонтах) к прибрежно-морским ($2 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^4 \text{ т/км}^2$) мелководным ($2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6 \text{ т/км}^2$) и относительно глубоководным ($2 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^7 \text{ т/км}^2$) фациям. В седиментационных бассейнах визейского и более молодого возраста в зоне гумидного климата осадки с максимальной плотностью ОВ ($1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^7 \text{ т/км}^2$) связаны с озерными, болотными и прибрежно-континентальными фациями, с минимальной — с мелководно-морскими. В относительно глубоководных фациях сопряженных с ними морских водоемов плотность запасов ОВ и его тип близки к таковым соответствующих фаций бассейнов аридного климата, что свидетельствует о наличии в этих центральных частях бассейнов собственного, в значительной степени не зависящего от терригенного сноса источников ОВ.

Запасы ОВ в отложениях рассматриваемых бассейнов Русской платформы при примерно равновеликих площадях распространения и мощностях сопоставляемых толщ (например, в пределах Волго-Уральской провинции) соотносятся следующим образом. В отложениях бассейнов семиаридной зоны (эйфельском и франско-турнейском) основные запасы ОВ ($2 \cdot 10^{11} - 5 \cdot 10^{12} \text{ т/км}^2$) связаны с относительно глубоководными фациями, в мелководных и прибрежных фациях сосредоточено $1 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^{10} \text{ т/км}^2$ ОВ. В условиях гумидного климата в отложениях визейских бассейнов основные запасы ОВ сконцентрированы в озерных и болотных фациях ($1 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{12} \text{ т/км}^2$) и относительно глубоководных морских отложениях ($4 \cdot 10^{11} \text{ т/км}^2$), наименьшие — в мелководно-морских и субаэральных континентальных фациях.

Литотипы отложений, сформированных в рассматриваемых бассейнах, сами по себе особой роли в накоплении ОВ не играли, и классический ряд концентраций глины — глинистые известняки — известняки — песчано-алевроитовые породы здесь несколько трансформирован, о чем ранее упоминали Н.М. Страхов и К.Ф. Родионова. Максимальные концентрации ОВ (до 20%) и наибольшие его запасы в морских отложениях связаны с карбонатными и глинисто-карбонатными породами, сформировавшимися в центральных относительно глубоководных зонах бассейнов, в значительно меньшей степени с глинами. В нижнепалеозойских и среднедевонских толщах песчано-алевроитовые породы действительно чаще всего почти не содержат ОВ ($C_{орг}$ менее 0,05%), однако уже в девоне в прибрежных зонах с этими породами локально связаны концентрации, значительно большие, чем в глинах ($C_{орг}$ колеблется соответственно от 0,3 до 5,0% и от 0,3 до 1,0%).

В озерных и болотных фациях средневизейской толщи концентрация ОВ в глинистых алевролитах, алевролитах и песчаниках колеблется в примерно одинаково широких пределах (0,3—30,0%). Глинистые породы отступают на второй план, карбонатные — на третий. Подобное нарушение связи концентрации ОВ с петрографическим типом вмещающей породы является, по мнению Н.М. Страхова [1962] и многих других исследователей, специфичным для подобных фаций. В прибрежных и мелководно-морских фациях эйфельского, верейского, живетского и некоторых других бассейнов все типы пород в равной мере бедны ОВ ($C_{орг}$ менее 0,2%), что опять-таки характерно для внутриконтинентальных бассейнов в зоне аридного и семиаридного климата [Страхов, 1962] (Конторович, Полякова, 1974 г.; и др.).

Отсутствие строгой и однозначной связи между литотипами и количеством ОВ было зафиксировано нами и на примере современных и молодых осадков Черного и Азовского морей и некоторых участков Тихого океана. Так, в существенно известковом иле, состоящем из карбонатных зерен алевроитовой размерности с малой примесью кварцевого материала, поднятом со дна вблизи побережья Перу на глубине 44 м от уровня океана, содержание ОВ было около 1% ($C_{орг} = 0,64\%$). В глинисто-карбонатном иле того же района на глубинах 50 и 190 м обнаружено до 3,6%

Сорг. В карбонатно-глинистом слабомелкоалевритистом осадке Днепровского лимана заключено до 3%, в слюдистом карбонатно-глинистом иле дельты Дуная — 1,5% ОВ. В мелководной карбонатной глине у восточного побережья Каспийского моря количество ОВ не более 0,2%. Эти примеры, в совокупности с массовыми данными по распределению ОВ в палеозойских бассейнах, еще раз показывают, что осадкам и породам близкого петрографического типа свойствен широкий диапазон содержаний ОВ, в значительной степени зависящий от фациальной принадлежности породы. Связь "петрографический тип — содержание ОВ" в значительной мере зависит от комплекса палеофаций, характерных для данной рассматриваемой толщи. Чем большую площадь в палеозойских морских бассейнах занимают относительно глубоководные фации (глубина моря до 200 м), тем больше трансформируется ряд в сторону карбонатных пород (среднефранский бассейн). Напротив, чем больше площадь распространения мелководных фаций, тем четче вырисовывается аккумуляционная роль пелитовых пород (нижне- и верхнефранские, фаменские и другие отложения). Широкое распространение субаквальных и континентальных прибрежно-морских осадков в бассейнах гумидного климата способствовало выравниванию средних концентраций ОВ в пелитовых и обломочных породах и резкому снижению их в карбонатных породах.

Несколько более строгая связь в рассматриваемых толщах устанавливается между петрографическими типами пород и морфологией включений ОВ. Карбонатные породы палеозойского разреза, как правило, содержат дисперсно-колломорфное и детритно-водорослевое ОВ. Менее характерны: углисто- и экзинто-детритная разновидности¹. В глинистых породах встречаются почти все разновидности ОВ в различных сочетаниях, но все же больше свойственны дисперсные разновидности. Вместе с алевритовой примесью появляется и быстро возрастает роль детритного ОВ: экзинитовый или водорослевый детрит в раннепалеозойских и девонских бассейнах, детрит высшей растительности и обе названные выше формы. — в карбоне и перми. Детритные формы господствуют в песчано-алевритовых породах.

Различный облик включений в значительной мере отражает особенности состава ОВ и принадлежность его к тому или иному фациально-генетическому типу, поэтому карбонатные породы в основном содержат сапропелевое ОВ, песчано-алевритовые — гумусовое или сапропелевое детритное и экзинитовое окисленное ОВ, глинистые — то и другое, но чаще сапропелевое или гумусово-сапропелевое.

Литотип является функцией фациальных обстановок интенсивности и состава терригенного сноса. Эти же факторы косвенно влияют на состав захороняющегося в осадках ОВ. Например, в мелководно-морских условиях вблизи засушливого восточного берега Каспийского моря в каспийское время в терригенных осадках fossilizировалось преимущественно детритное ОВ пелитовой размерности, первоначально инертное, судя по парагенезису, с обильными гидроокислами, попавшими в осадки благодаря перемыву красноцветных неогеновых толщ [Вебер, 1973]. Планктонногенное ОВ оказалось нацело редуцированным при взаимодействии с минеральными окислителями и не оставило отчетливо выраженных включений. При ослаблении терригенного сноса на рассматриваемом участке моря стали формироваться карбонатные осадки со столь же малой концентрацией ОВ, но уже представленные водорослевым микродетритом. Аналогичные включения ОВ нами установлены в церейских (среднекаменноугольных) терригенно-карбонатных отложениях востока Русской платформы [Ларская, 1976].

В зоне апвеллинга почти во всем диапазоне глубин океанического бассейна по соседству с засушливым перуанским побережьем в осадках преобладают дисперсное и дисперсно-колломорфное ОВ сапропелевого типа автохтонного генезиса. И лишь в зоне Перуанского течения в осадок попадает принесенное издалека детритное углефицированное ОВ. В глубоководных карбонатно-глинистых осадках Черного моря встречено также только дисперсное ОВ. В алеврито-глинистых осадках Днепровского лимана на глубине 15 м обнаружена тонкая органо-минеральная смесь, на фоне которой присутствуют неясно оформленные сгустки ОВ разной

¹ Название морфологических разновидностей дано по Е.С. Ларской [1975].

концентрации, красные и черные частицы алевроитовой размерности по облику и оптическим параметрам напоминающие обломки витренизированных и фюзенизированных частиц. В дельте Дуная на глубине 7 м отлагается карбонатно-глинистый ил с микропрожилками дисперсного ОБ. Вместе с тем в осадках довольно много черных фюзенизированных микрочастиц мелкоалевритовой и пелитовой размерности, скорее всего аллотигенных.

Анализ распределения ОБ в осадках палеозойских бассейнов позволил сделать вывод о том, что при отсутствии мощных подводных течений углефицированное терригенное ОБ относится от берега на расстояние не более 100 км, экзинитовые частицы — на 100–300 км, водорослевый детрит — примерно на такое же расстояние. Аналогичным образом терригенное детритное ОБ почти не проникает в центральные части Черного и Каспийского морей, и здесь в осадках преобладают дисперсные разности ОБ.

Морфологическое разнообразие включений ОБ в значительной степени зависело от уровня развития биосферы, а также от климатической зональности. Так, в раннепалеозойских и среднедевонских бассейнах поступления ОБ с суши ввиду слабого развития в ее пределах биосферы было ограничено, и ОБ осадков имело сугубо автохтонный генезис и принадлежало к сапропелевому типу [Основные закономерности..., 1972]. Однако и в этом случае в отложениях прибрежно-морских фаций преобладали водорослевый детрит и обломки спор, в мелководных фациях на известном удалении от берега (до 300 км) фоссилизировались преимущественно водорослевый детрит и, в меньшей степени, дисперсные формы. В относительно глубоководных центральных зонах эпиконтинентальных раннепалеозойских водоемов в осадках фоссилизировалось преимущественно колломорфное сапропелевое ОБ в виде микросгустков и микропрожилок.

В конце девона в мелководно-морских и прибрежных фациях на отдельных участках вокруг Воронежской, Балтийской и Башкирской суши в осадках накапливался микро- и макродетрит, генетически связанный скорее всего с остатками псилофитовой флоры, иногда фюзенизированный и потерявший ряд оптических свойств и характерные для сапропелевого вещества параметры состава. В основной массе этого вещества не более 3,5–4,5% водорода. В породах, находящихся на стадиях прото- и мезокатагенеза, на долю хлороформенного битумоида в составе фюзенизированного ОБ приходится не более 1–2%.

Роль детритных форм, связанных с высшей растительностью, становится значительной только начиная с карбона, что согласуется с общепринятым представлением о полном заселении в этот период живыми организмами континентов. Вместе с тем в визейское время в болотных фациях восточной половины Русской платформы чаще всего накапливалось гумусовое дисперсное ОБ (частицы менее 0,005 мм) и гумусовое колломорфное ОБ в частицах микро- и макроразмеров, видимо, генетически связанное с водорослями и перенесшими транспортировку экзинитовыми частицами. Скопление бластоидов водорослей и лейптинтового материала дало начало маломощным прослойкам липтобиолитовых углей и сланцев, достаточно характерных для еловских отложений Камско-Кинельской впадины. Витренизированный и нечасто встречающийся фюзенизированный детрит иногда отличаются хорошей сохранностью клеточных структур.

В озерных фациях радаевского и бобриковского горизонтов той же части Русской платформы первое место занимает колломорфное ОБ, которое, судя по составу, относится к сапропелевому ОБ и связано с полной или частичной деградацией водорослевых тканей. В визейских терригенных отложениях Русской платформы такое ОБ в совокупности с экзинитовыми компонентами и играет большую роль, составляя нередко более 50% от общей массы ОБ, что придает ОБ, казалось бы, гумусовому по категории исходного материала, черты и свойства сапропелевого типа. Последнее накладывает большой отпечаток на характер преобразования ОБ и связанную с этими толщами нефтегазоносность.

Содержащееся в субаквальных и субаэральных фациях зоны аридного климата ОБ обычно находится в сорбированном или крайне диспергированном состоянии.

Таким образом, литофации палеозойского разреза Русской платформы с седиментационного этапа характеризуются достаточно специфическими для них типами и разновидностями включений ОВ, которым соответствует изначальная разница в составе и соотношении отдельных фракций ОВ, определяющая в значительной степени направленность и масштабы дальнейших его трансформаций. Действительно, в современных осадках роль гуминовых кислот в коллекции изученных нами образцов максимальна (70%) в ОВ, находящемся в виде бурых микропрожилков с колломорфной осевой зоной (Перуанский шельф, глубина моря 200 м), значительна (40%) в ОВ детритного, в том числе колломорфно-детритного облика (гумидный климат, прибрежно-морские фации) и снижается до 27–30% при возрастании степени дисперсности ОВ (глубоководные зоны Чужого моря). Напротив, часть ОВ, остающаяся после извлечения битумоидов и гуминовых кислот, играет наименьшую роль в ОВ коллоидного облика и максимальную — при существенно дисперсном ОВ. При этом нерастворимое ОВ и гуминовые кислоты (ГК) относительно глубоководных фаций на 1–3% богаче водородом, чем соответствующие фракции ОВ детритного происхождения (прафузинит и правитринит).

Не менее существенны и различия в исходной битуминозности ОВ осадков разной фациальной принадлежности. В большинстве случаев дисперсно-колломорфное ОВ современных осадков относительно глубоководных фаций наиболее богато восстановленными битумоидами: $\beta_{\text{ХЛ}}$ — его составляет 4–7%, тогда как в прибрежных осадках с существенно аллотигенным детритным ОВ эти значения не превышают 1–2%, в карбонатных мелководных осадках с водорослевым микродетритом — 1,5–2,5%. Соотношение кислых и нейтральных битумоидных компонентов минимально в ОВ дисперсно-колломорфных разновидностей. Вместе с тем доля масляной фракции в составе хлороформенного битумоида (ХБ(А)) этого типа ОВ относительно невелика и колеблется от 10 до 20% (для сравнения: в карбонатных породах с водорослевым детритом — около 30%, с аллотигенным углефицированным детритом — 5–10%) [Геохимия..., 1973]. Углеводородный коэффициент (доля УВ в составе ОВ) остается наиболее высоким (0,4–1,5%) в осадках с ОВ колломорфной разновидности, в водорослевом микродетрите $\beta_{\text{УВ}}$ не более 0,4%. В случае аллотигенного углистого детрита — 0,1–0,3%.

ОВ девонских доманиковых фаций морфологически подобно дисперсно-колломорфным разновидностям относительно глубоководных и глубоководных отложений у перуанского побережья. Основная дебитуминизированная масса ОВ в интервале погружения пород 1500–3000 м имеет в составе 6–7% водорода ($\text{H/C}_{\text{ат}} = 0,93–1,00$) и в щелочной спиртопиридиновый раствор почти не переходит [Основные закономерности..., 1972]. Для ОВ этих фаций характерен высокий битумоидный коэффициент — около 20%, при значительном доминанте восстановленных битумоидов ($\beta_{\text{ХЛ}} = 6–15\%$; К/Н меньше единицы). Доля сингенетических УВ в ХБ(А) рассматриваемого типа относительно невелика — 10–20%, среди них значительную, иногда доминирующую роль играют циклические нафтено-ароматические (НА) УВ [отношение метаново-нафтеновых (МН) УВ к нафтено-ароматическим, МН/НА, менее единицы]. В составе ароматических УВ, судя по данным масс-спектрометрии, динафенбензолы, нафталины, флуорены, фенантрены и пирены играют примерно одинаковую роль с небольшим максимумом в области фенантренов. Значительную роль играют тиосоединения, а среди них — бензтиофены. В составе МН фракции на долю парафинов приходится не более 35%, моно-, би- и трициклические нафены составляют примерно по 5–15% от фракции. Примерно такую же роль играют пента- и гексанафены, некоторый максимум обнаружен в области тетраанафенов. В составе жидких n-парафинов максимум охватывает область молекул с $\text{C}_{15–20}$.

В изопарафинах отношение пристан/фитан близко или чуть больше единицы. Интересно, что в современных осадках Перуанского шельфа с близкими по облику включениями ОВ это отношение варьирует от 1,6 до 0,97 [Геохимия..., 1973]. Спецификой карбонатных доманиковых фаций с их исходно богатым восстановленными битумоидами ОВ является широкое развитие внутриформационного перемещения битумоидов начиная с глубин 500 м.

ОВ прибрежно-морских и мелководных фаций терригенного пашийского горизонта верхнего девона, представленное водорослевым и лейптинитовым (экзинитовым) детритом в интервале 1500–3500 м, обладает следующими параметрами: $\beta_{\text{ХЛ}}$ от 1,5 до 2,5%; К/Н от 1 до 3; в пиридиновый экстракт переходит от 10–30% ОВ, в щелочной спирто-пиридиновый 15–40%. При значительной роли экзинитовых компонентов гидролизат представлен, по данным О.П. Четвериковой [Основные закономерности..., 1972], сапро-гуминами. При преобладании фюзенизированного водорослевого и псилофитового детрита, по данным наших сопоставлений, роль водорода снижается до 4,3–4,7% (с 5,3–7,0%), что свидетельствует о присутствии в гидролизате гуминов. ХБ (А) характеризуется относительно низким содержанием УВ (до 25%) и асфальтенов (до 15%), соответственно высокой смолистостью. Сравнительно небольшие трансформации основной массы ОВ, малое возрастание $\beta_{\text{ХЛ}}$ (от 1 до 2%) в указанном интервале глубин говорят об известной косности этого вида ОВ. Характерно и слабое развитие внутрiformационной миграции вплоть до глубин 2000 м.

Фюзенизированный и витренизированный микро- и макродетрит, свойственный русловым, озерным и прибрежно-морским отложениям бобриковского горизонта карбона, обладает всеми особенностями состава гумусового ОВ: содержание Н до 4%; Н/С_{ат} около 0,7, на долю гуминов (в гидролизате) приходится до 35%; $\beta_{\text{ХЛ}}$ = 0,8–1,8% в интервале глубин 1–3 км; К/Н не менее 5. Примесь экзинитового материала существенно поднимает долю водорода в ОВ (до 6–7%) и роль ХБ (А) (до 3–5%). Элементный состав последнего характеризуется соотношением Н/С_{ат} — 1,3–1,5 и О/С_{ат} более 0,13. Последнее указывает на значительную степень окисленности битумоида.

В отличие от битумоидов доманиковых фаций среди УВ, генетически связанных с детритным гумусовым ОВ бобриковского горизонта, явно преобладают МН структуры (МН/НА равно 4–16). На долю асфальтенов и асфальтогенных кислот приходится около 30% ХБ (А). МН фракция УВ из пород, относимых к перечисленным выше литофациям, содержит 40–50% парафинов (на 10–20% относительно фракции больше, чем в битумоиде доманиковых отложений) и характеризуется максимумом в области моно- и бинафтенных и более резко выраженным, чем в доманике, максимумом в области пента- и гексанафтенных. Среди низкомолекулярных n-парафинов четкий максимум приурочен к C₁₉, а не к C_{15–20}, как в доманике, среди высокомолекулярных — к C_{25–30}. Подобный сдвиг в более высокомолекулярную область в гумусовом ОВ уже неоднократно отмечался К.Ф. Родионовой, и М.С. Телковой, коллективами исследователей ВНИГРИ и СНИИГГиМС. В отличие от доманиковых фаций соотношение пристан/фитан обычно не поднимается выше 0,5.

Состав ароматических УВ также значительно отличается от такового доманиковых в детритных разностях гумусового ОВ русловых и прибрежно-морских фаций: за редким исключением почти нет тиосоединений, резко выражены максимумы в области ацетанафтенных и фенантрена. Почти нет тетралинов и динафтенбензолов.

В русловых и болотных фациях при господстве привнесенного в виде тончайшей взвеси дисперсного ОВ (диаметр частиц менее 0,005 мм) в составе основной массы ОВ еще меньше доля Н и ниже отношение Н/С_{ат} (максимум 0,65); $\beta_{\text{ХЛ}}$ менее 1% (на глубинах 1000–3000 м). В элементном составе доля С и Н ниже, чем в детритном гумусовом ОВ примерно на 2–3% и 1% соответственно, а роль гетероатомов на 2–6% выше на одной и той же ступени катагенного преобразования. Н/С_{ат} во всем диапазоне глубин не более 1,4. В составе ХБ (А) не более 12–18% УВ и более 40% асфальтенов и асфальтогенных кислот. В отличие от детритного ОВ русловых и прибрежно-морских фаций зоны гумидного климата в составе УВ дисперсного гумусового ОВ менее значительно преобладание матаново-нафтенных соединений и МН/НА колеблется от 1 до 2.

ОВ терригенных пород фаций, связанных с морскими течениями (верейский горизонт карбона) представлено фюзенизированным микродетритом мелкоалевритовой размерности. В составе основной дебитуминизированной массы ОВ и в гидролизате, по данным О.П. Четвериковой [Основные закономерности..., 1972], не более

4,5% Н и $H/C_{ат}$ 0,76—0,86, что однозначно свидетельствует о принадлежности этого ОВ к гумусовому типу. Характерной чертой вещества является слабая катагенетическая превращенность как основной массы, так и битумоидов. Последние составляют не более 1% от ОВ практически до глубин 3 км. К/Н варьирует здесь же от 2 до 6. Для ХБ (А) характерна относительно большая роль Н (9,5—12,0%) и $H/C_{ат}$ 1,5—1,8, что отражает значительно большую алифатичность по сравнению с ХБ (А) детрита высшей растительности и позволяет предполагать существенно иной генезис микродетрита верейских отложений, например, фюзенизацию при транспортировке обрывков бластоидов водорослей и экзинитовых частиц. Алифатичность битумоида выражена в высоких величинах отношения МН/НА (4—14). Вместе с тем сумма УВ в составе ХБ (А) не более 15%, или 0,15% от ОВ, т.е. почти столько же, сколько в примерно аналогичных фациях древнекаспийских отложений юго-восточной части Каспия. ХБ (А) наиболее окислен по сравнению со всеми рассмотренными выше: гетероэлементов не менее 10% (10—22%), а $O/C_{ат}$ колеблется от 0,1 до 0,4 (для сравнения: в битумоидах доманиковых фаций отношение $O/C_{ат}$ не превышает 0,1).

Структурно-групповой состав МН фракции УВ, по данным масс-спектрометрии, весьма сходен с составом аналогичной фракции гумусового детритного вещества бобриковских отложений, хотя максимум в области монотрициклических наftenов выражен более отчетливо.

Однонаправленных изменений состава битумоидов, как говорилось выше, при возрастании глубины залегания не зафиксировано. Эпигенетичный битумоид, обнаруженный почти во всем интервале глубин 1—3 км, по составу сильно отличается от битумоида детритного ОВ верейского горизонта и скорее всего генетически с ним не связан.

За пределами зоны действия подводных течений в карбонатных породах мелко-водных фаций ОВ представлено преимущественно водорослевым микродетритом [Ларская, Котельникова, 1976] с существенно иными параметрами состава: $\beta_{хл}$ возрастает до 2—3%; К/Н снижается до 1—2; $H/C_{ат}$ в ХБ (А) варьирует от 1,5 до 1,6; $O/C_{ат}$ не более 0,2. Доля УВ поднимается до 25%, но преобладание МН фракции становится менее резким (МН/НА 2—4).

Подобное ОВ было обнаружено нами и в древнекаспийских осадках юго-восточной части Каспия (разрез скв. 2/67). По данным Н.И. Фокиной [Вебер, 1973], в рассматриваемых алевритистых и глинисто-карбонатных осадках изобилуют бентосные и планктонно-бентосные диатомовые водоросли. Даже при небольшой концентрации их в ОВ в осадках начинается интенсивное восстановление гидроокислов железа с образованием пирита. При содержании водорослевого микродетрита более 0,5% гидроокислы исчезают, однако количество пирита больше не возрастает даже при значительном увеличении концентрации ОВ. Доля восстановленных битумоидов в составе рассматриваемого ОВ не более 5%, в них менее 15% масел. Возможно, что невысокий битумоидный коэффициент обусловлен связью липидных компонентов ОВ с белками и углеводами, т.е. наличием липопротеинов и цереброзидов, и что рассматриваемые микрочастицы являются обломками разного рода бластоидов водорослей, в том числе хлоропластами [Успенский, 1970].

Водорослевый детрит специфичен для многих карбонатных толщ с относительно небольшим содержанием ОВ. Представляется, что его нефтегазогенерационные свойства должны быть объектом исследования.

Итак, подтверждается и детализируется поддерживаемый многими исследователями постулат о решающем влиянии фациальных обстановок на количество и состав фоссилирующего ОВ, а исследование морфологии его включений открывает широкие возможности для сопоставлений состава ОВ одно- и разнофациальных толщ древних и современных осадков, а также для различных геолого-геохимических построений и реконструкций. Последнее особенно важно на настоящем этапе, когда геохимия ОВ от детального изучения единичных источников УВ (образцов нефтематеринской породы) переходит к столь же детальному изучению генерационных возможностей нефтегазоматеринских толщ.

Используя данные о количестве и составе ОВ и его фракций и показанные выше взаимоотношения между этими параметрами и литофациями, автор попытается оце-

нить нефтегазогенерационный потенциал некоторых нефтегазоматеринских толщ Русской платформы, выразив его через наиболее сопоставимую величину — плотность на 1 км^2 современного содержания хлороформенного битумоида с поправками на коэффициент эмиграции (0,3) и условный коэффициент аккумуляции (около 0,5). Оказалось, что мелководно-морским терригенно-карбонатным и терригенным отложениям раннепалеозойских и девонских бассейнов в главной фазе нефтеобразования (ГФН) свойственна величина плотности $1 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^2 \text{ т/км}^2$ (50–80 т УВ на 1 км^2). В относительно глубоководных фациях этих бассейнов плотность возрастает до $1 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6 \text{ т/км}^2$ в нижнепалеозойских и до $6 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6 \text{ т/км}^2$ в среднефранских. В континентальных озерных и болотных фациях визейских седиментационных бассейнов с экзинитовым и гумусовым концентрированным ОВ рассматриваемая величина достигает значений $2 \cdot 10^6 \text{ т/км}^2$ и т.д. Достоверность проведенных расчетов была проверена сопоставлением с плотностями геологических запасов нефти и газа.

Л и т е р а т у р а

- Вебер В.В.* Нефтеносные свиты и их современные аналоги. М.: Недра, 1973. (Труды ВНИГНИ; Вып. 128).
- Геохимия органического вещества морских осадков у берегов Перу./К.Ф. Родионова, Е.А. Романкевич, Т.Н. Дюжикова, М.С. Телкова. М., 1973. (Тр. ВНИГНИ; Вып. 138).
- Ларская Е.С.* Размеры и форма включений рассеянного органического вещества как функция исходного состава и условий fossilization. — Тр. ВНИГНИ, 1975а, вып. 175.
- Ларская Е.С.* Исследования рассеянного органического вещества в шлифах под микроскопом. — Геол. нефти и газа, 1975б, № 4.
- Ларская Е.С., Котельникова Э.Д.* Методика построения литолого-геохимических карт (на примере верейских отложений Урало-Поволжья). — Тр. ВНИГНИ, 1976, вып. 191.
- Нефтегазоносные и перспективные комплексы центральных и восточных районов Русской платформы/А.И. Ляшенко, С.М. Аронова, И.Г. Нассанова и др. Л.: Недра, 1970. Т. II. Девонские отложения Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. (Тр. ВНИГНИ; Вып. 75).
- Нефтегазоносные и перспективные комплексы центральных и восточных районов Русской платформы / С.В. Семихатова, А.А. Рыжова, Э.Д. Котельникова и др. Л.: Недра, 1970. Т. III. Каменноугольные отложения Волго-Уральской нефтегазоносной области. (Труды ВНИГНИ; Вып. 76).
- Родионова К.Ф.* К вопросу о значении фациальных условий для нефтегазообразования. — Тр. ВНИГНИ, 1959, вып. 17.
- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. II.
- Основные закономерности в изменении состава органического вещества осадочных пород отдельных нефтегазоносных областей СССР/ К.Ф. Родионова, О.П. Четверикова, В.В. Ильинская, Ю.И. Корчагина. М.: Недра, 1972. (Тр. ВНИГНИ; Вып. 85).
- Успенский В.А.* Введение в геохимию нефти. Л.: Недра, 1970.

О ПРОЦЕССАХ ИЗМЕНЕНИЯ БИОМОЛЕКУЛ ПРИ ФОССИЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Наличие органического вещества (ОВ) практически в любых осадочных породах, независимо от времени и фациальных условий их образования, свидетельствует о важной роли живого вещества в процессах осадочного породообразования. На связь осадочных пород с живым веществом, биосферой указывал еще В.И. Вернадский: "Под биосферой *лежит стратисфера — область осадочных пород*. Это создание биосферы..." [1934, с. 60]. Действительно, синтезируемые живыми организмами биосоединения, попадая в осадок, определяют во многом геохимическую обстановку седименто- и диагенеза, изменяются сами и вызывают изменения минеральной составляющей осадка. Следовательно, это "*процесс биогеохимический, обусловленный прямо или косвенно жизнедеятельностью организмов*" [Вернадский, 1960, с. 175].

Живое вещество вовлекает в биогеохимические циклы (биологические круговороты) очень многие элементы, в первую очередь углерод — материальную основу органических соединений живых организмов, или биомолекул.

Начальный период геохимической истории биомолекул охватывает зоны седименто- и диагенеза и представляет, как отмечает В.А. Успенский [1977], первый и самостоятельный этап в естественной истории ОВ, захороняющегося в осадках. Основные этапы геохимической эволюции ОВ, в том числе в процессах фоссилизации, подробно рассмотрены В.А. Успенским [1970, 1977].

Данная работа посвящена анализу биохимических и химических процессов изменения биомолекул при фоссилизации, т.е. молекулярно-биогеохимическим аспектам фоссилизации ОВ.

Молекулярная биогеохимия рассматривает состав и трансформацию биомолекул и продуктов их преобразований в различных геохимических зонах при формировании ОВ седиментитов и обязанных ему горючих ископаемых [Вассоевич и др., 1977]. Молекулярную биогеохимию можно определить как раздел общей биогеохимии, изучающий на молекулярном уровне прямое и косвенное участие живого вещества в цепи геологического круговорота углерода: атмосфера/гидросфера—биосфера—стратисфера.

Эта цепь представляет собой открытую систему, в которой происходит обмен веществом, энергией и информацией. Синтез органических соединений осуществляется в основном хлорофиллоносными зелеными растениями за счет CO_2 (атмосферы или гидросферы) и H_2O благодаря энергии излучения Солнца. Ассимилированная энергия в виде свободной энергии органических соединений является движущей силой всех процессов, происходящих с участием биомолекул. Как отмечал В.И. Вернадский [1934, с. 82], "энергия, поглощенная живым веществом, играет исключительную роль в геохимических круговых процессах". Это в полной мере относится к процессам, происходящим в осадке. Из жизненного цикла (автотрофы—гетеротрофы—консументы—гетеротрофы—редуценты) уходит в осадок ничтожная часть ОВ — средний коэффициент фоссилизации, по В.А. Успенскому [1970], составляет всего 0,8%. Однако, захороняясь и преобразуясь в осадочных толщах, это ОВ образует все скопления каустобиолитов; в значительно большем количестве оно рассеяно в породах.

Согласно А.Б. Ронову [1976], фоссилизация ОВ, как и карбонатообразование, подчиняются закономерностям глобальной геохимии углерода и представляет собой проявление общего закона накопления углерода в осадочной оболочке Земли. Как отмечает А.Б. Ронов, "накопление органического и карбонатного углерода происходило за счет одного и того же источника и подчинялось общему закону распределения. Карбонатные породы и остаточное органическое вещество являются, следовательно, двумя производными единого процесса выноса на поверхность глубинной углекислоты" [1976, с. 1268].

При изучении существования и изменения органических соединений как важного этапа в геохимической истории углерода "нужно... принимать во внимание особые *химические* свойства углерода, между которыми наиболее характерным является устойчивость его органических природных соединений в термодинамических земных условиях. Они изменяются в них лишь очень медленно... В термодинамических и химических условиях земной коры все природные углеродистые соединения устойчивы, если защитить их от влияния жизни. Соединения, образующие живое вещество — белки, жиры, углеводы, остаются неприкосновенными и изменяются лишь крайне медленно, не утрачивая своего строения при условии изолированности от явлений жизни. Гниение и брожение в биосфере, изменение живого вещества после смерти суть биохимические явления" [Вернадский, 1934, с. 141].

Устойчивость органических соединений изначально связана с прочностью углерод-углеродных связей, которая определяет сохранность углеродного скелета, стереохимической конфигурации и другие особенности строения этих соединений. Биомолекулы имеют самый разнообразный состав, причем все их качественное разнообразие базируется на ограниченном числе основных структурных элементов. Таковы, например, длинные цепи CH_2 -групп, изопреновая и фенилпропановая единицы, некоторые моносахариды (глюкоза и др.), ограниченное число аминокислот и некоторые другие. Одновременно качественное разнообразие биомолекул сопровождается количественным преобладанием ряда определенных структур из многих теоретически возможных, что проявляется практически во всех как низко-, так и высокомолекулярных биосоединениях. Среди биомолекул количественно преобладают полифункциональные реакционноспособные органические соединения с активными кислородными функциями и непредельными связями.

Направленность изменений биомолекул вне синтезировавших их организмов связана с возможностью использования биомолекул в пищевых цепях живых организмов, а в конечном итоге с *биохимическим* разрушением первичной (автотрофной) и вторичной (животной) биопродукции вследствие деятельности сапрофитов-разрушителей (дрожжи, плесневые грибы, бактерии) и с *химическими* изменениями биомолекул в сторону образования соединений, устойчивых к данным термодинамическим условиям.

Основные изменения биомолекул в условиях седименто- и диагенеза начинаются в биосфере при обилии воды и относительно низких температурах. Состав биомассы, поступающей в осадок, и степень биохимического разрушения первичной и вторичной биопродукции регулируются различными экологическими факторами, определяющими специфику фоссилизации ОБ в разных фациальных условиях. В самом общем случае соотношение биохимических и химических процессов изменения биомолекул можно представить в виде параллельно и одновременно происходящих реакций, в которых одно и то же соединение может подвергаться как биохимическим, так и химическим преобразованиям. Так, например, в случае жиров (триглицериды кислот) можно предполагать их ферментативный и (или) минеральный (обусловленный pH среды) гидролиз, причем освобождающиеся жирные кислоты могут как вовлекаться в обмен веществ живых организмов, так и подвергаться многочисленным химическим процессам изменения. В итоге возникает сетка конкурирующих биохимических и химических реакций, функционирование которой, в отличие от строго организованной сетки метаболических реакций живых организмов, обусловлено всей конкретной совокупностью биотических и абиотических факторов данного бассейна осадконакопления.

Биохимические процессы

В самом общем случае путь первичной (автотрофной) биопродукции от живых растений до фоссилирующей биомассы связан с прохождением через многозвеньные пищевые цепи гетеротрофов—консументов и редуцентов (деструкторов). Сопровождающие этот процесс энергетические потери ограничивают число звеньев до четырех-пяти [Одум, 1975]. На каждом трофическом уровне биомасса уменьшается

ется примерно в 10 раз, поэтому значительное накопление ОВ в осадке может быть следствием условий, неблагоприятных для деятельности гетеротрофных организмов, например в толще торфяника или в условиях сероводородного заражения [Успенский, 1970]. Слабое развитие или отсутствие гетеротрофного потребления способствует сохранению первичной биопродукции, т.е. ее участию в процессах фоссилизации.

Изменение первичной биопродукции в пищевых цепях совершается по-разному в силу как внутренних причин — в связи с неодинаковой пищевой ценностью биомолекул, так и внешних — связанных с прохождением биомолекул через пищевые цепи различных типов и разной протяженности.

Пищевая ценность биомолекул различных классов обусловлена спецификой их катаболизма (ферментативного расщепления пищевых молекул), диалектически связанной с выполнением биомолекулами определенных физиологических функций в живых организмах.

В первую очередь разрушаются (ферментативный гидролиз) те биомолекулы (биополимеры и низкомолекулярные), продукты распада которых участвуют в основном обмене веществ, одностороннем для всех организмов. Это главным образом белки, углеводы, простые (триглицериды кислот) и сложные липиды (фосфолипиды, гликолипиды). Продукты распада — строительные блоки биополимеров, жирные кислоты и др. — вовлекаются в основной метаболизм на новом трофическом уровне, но могут и подвергаться химическим превращениям.

Другие биомолекулы — вторичные метаболиты (вторичные вещества) растений [Нейш, 1968; Либберт, 1976], выполняющие опорные, защитные и регуляторные функции, различаются устойчивостью к биохимическому разрушению. Опорные ткани (целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнины) растений могут разрушаться деструкторами благодаря определенным ферментам (целлюлаза, полифенолоксидазы и др.) до строительных блоков, которые или вовлекаются в обмен веществ организмов, или подвергаются химическим превращениям. Вещества, выполняющие защитные функции (суберины, кутины, спорополленины и воски растений) и функции регуляторов (некоторые липиды и различные терпеноиды, каротиноиды, стероиды), биохимически устойчивы в условиях образования осадка, но химически активные биомолекулы-регуляторы способны к химическим превращениям.

На каждом трофическом уровне происходит уменьшение количества пищевых молекул, и, как отмечает В.А. Успенский [1977, с. 6], "неусвояемые отходы питания гетеротрофов составляют основную массу захороняемого органического вещества и несравненно ближе характеризуют его состав, чем суммарная характеристика живого вещества в данном биоценозе". Остается добавить, что огромную роль в образовании указанных неусвояемых отходов играют и химические процессы изменения биомолекул.

Что касается зональности биохимических процессов, то на аэробные условия приходится ориентировочно не менее 90% потерь ОВ [Успенский, 1977]. Биохимическое разрушение биомолекул замедляется в анаэробной зоне и с ростом кислотности среды.

Химические процессы

В условиях седименто- и диагенеза идут те химические процессы изменения биомолекул, которые обусловлены геохимической средой бассейна осадконакопления. Это высокая обводненность, относительно низкие температуры (4–25°C), зональность по наличию свободного кислорода (аэробная и анаэробная зоны) и концентрации водородных ионов (pH).

В этих условиях химические изменения могут происходить за счет кислородных (азотных) функциональных групп и неопределенных связей биомолекул. В связи с этим принципиальной особенностью химических процессов на начальных этапах литогенеза является сохранение углеродного скелета исходных биомолекул [Вассоевич и др., 1976а], за исключением некоторых случаев, рассматриваемых ниже.

Общая направленность химических реакций такова, что появляются новообразования, устойчивые по отношению к условиям осадка благодаря потере молекулами активных центров (кислородных функциональных групп, непредельных связей).

В химических реакциях могут участвовать биомолекулы как низкомолекулярные, так и биополимеры, образованные на различных трофических уровнях (автотрофами и гетеротрофами) и уцелевшие при микробальной деструкции биомолекул.

В условиях седиментации и диагенеза к химическим преобразованиям устойчивы некоторые сугубо гидрофобные биомолекулы, выполнявшие в растениях защитные функции. Это низкомолекулярные терпены — сложные эфиры высших жирных кислот и высших спиртов (восковые эфиры), а также биополимеры липидно-липоидного характера — кутины, суберины, спорополленины. Эти соединения не подвергаются распаду (гидролизу) в рассматриваемых условиях, а функциональные группы в трехмерных макромолекулах этих полимеров экранированы и не могут вступать в химические взаимодействия.

Несмотря на различие начального звена — автотрофной биопродукции — в разных бассейнах седиментации, например только низшие растения (в некоторых озерах) или типичная высшая растительность (торфяники), и на обусловленный этим неодинаковый групповой состав биомолекул (преимущественно углеводно-белково-жировой или лигнинно-целлюлозный), химические процессы изменения биомолекул характеризует определенная общность.

Можно выделить три группы химических реакций, различающихся сущностью происходящих изменений биомолекул.

Гидролиз — распад биомолекул (биополимеров и некоторых низкомолекулярных) по гидролизуемым связям. Зависит от pH среды. Видимо, основное значение имеет кислотный гидролиз.

Гидролиз приводит к освобождению реакционноспособных соединений — строительных блоков таких биополимеров, как белки, полисахариды, лигнины, а также составляющих относительно низкомолекулярных биомолекул (триглицериды кислот, хлорофиллы и т.п.).

Может идти гидролиз сложноэфирных связей: триглицериды кислот → жирные кислоты + глицерин, хлорофиллы → [феофитины] → феофорбиды + фитол (фарнезол); пептидных связей: белки → полипептиды → аминокислоты; гликозидных связей: полисахариды → дисахариды → моносахариды.

Химическая стабилизация молекул за счет инактивации активных центров — комплекс химических реакций, не затрагивающих углеродный скелет молекул (не изменяющих число углеродных атомов в молекуле), которые ведут к образованию стабильных или менее активных соединений (к условиям седиментации и диагенеза).

Одними из самых важных реакций химической стабилизации, реально фиксируемых в различных осадках, являются следующие (на примере компонентов природных липидов и липоидов):

1) **окисление** свободным кислородом или окислителями, например альдегиды → жирные кислоты;

2) **гидратация** непредельных связей (присоединение молекулы воды), например непредельные жирные кислоты → оксикислоты (олеиновая → оксистерариновая кислота);

3) **дегидратация** внутримолекулярная (отщепление молекулы воды внутри данной молекулы), например γ (или δ -) оксикислоты → γ (или δ -) лактоны (внутренние циклические сложные эфиры);

4) **образование** нерастворимых в воде солей карбоновых кислот (Ca, Mg и другие соли), например связывание с глинистыми составляющими минеральной части осадка n-алкановых, изопреноидных (алифатических), пентациклических тритерпеноидных и других кислот;

5) процессы **диспропорционирования** водорода, например циклические моно- и дитерпеноиды → цикланы + арены. Процессы диспропорционирования водорода иногда сопровождаются расщеплением углерод-углеродных связей

(при изомеризации циклов, например α -пинен $\rightarrow$ п-цимол + п-ментан) и уменьшением числа углеродных атомов в углеродном скелете за счет отщепления метильных и карбоксильных групп, например в реакции типа абиетиновая кислота $\rightarrow$ ретен + фихтелит.

Эти случаи можно считать исключениями из общего принципа сохранения углеродного скелета исходных соединений в химических процессах, свойственных начальному этапу литогенеза. Следует также отметить, что элиминирование CH_3 -групп в виде CH_4 часто сопровождается ароматизацией конденсированных полициклических структур, содержащих гем-диметильные группы, а также метильные группы у четвертичных атомов углерода.

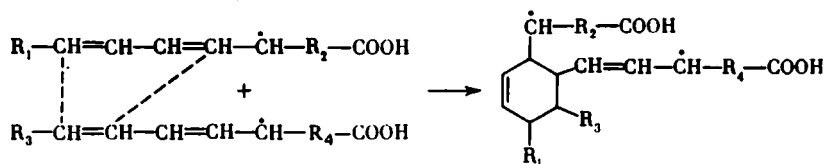
В целом процессы химической стабилизации переводят часть биомолекул в их диагенетические дериваты — ту стабильную форму, в которой возможна фоссилизация. Так, например, в анаэробных условиях насыщенные углеводороды (алканы и цикланы) и арены могут существовать в осадке неограниченное время; это касается и кислот, связанных с минеральной частью осадка. Другая часть биомолекул превращается в кислоты и оксикислоты, роль которых в качестве промежуточных продуктов химических реакций уплотнения очень значительна.

Образование геополимеров при взаимодействии молекул, имеющих активные центры: комплекс химических реакций, связанных с синтезом ювых углерод-углеродных и сложноэфирных связей и ведущих к появлению геополимеров — высокомолекулярных новообразований, возникших вне живых организмов и неадекватных биополимерам.

Укрупнение молекул начинается уже в реакциях межмолекулярной дегидратации (образование ангидридов, сложных эфиров и эстолидов — эфирокислот), приводящих в случае полифункциональных исходных кислот, оксикислот и спиртов к п о л и к о н д е н с а т а м трехмерной структуры, в которых исходные молекулы соединены сложноэфирными связями.

Непредельные соединения (например, полиеновые жирные кислоты) в окислительных условиях претерпевают п о л и м е р и з а ц и ю с образованием новых углерод-углеродных связей.

Реакция окислительной полимеризации полиеновых кислот в водной среде инициируется кислородом и может идти вначале по механизму Дильса—Альдера [Тютюнников, 1966], например:



Образующийся димер имеет много реакционноспособных групп (свободные радикалы, непредельные связи, карбоксилы), по которым может происходить дальнейшее укрупнение молекулы за счет реакций полимеризации и поликонденсации с другими реакционноспособными соединениями, что приводит к трехмерным высокополимерам. Циклизация по механизму Дильса — Альдера объясняет наличие гидроароматических колец в макромолекулах ОБ сапропелей, например куронгита [Кейн, 1970] и других геополимеров, образованных жирными кислотами (горючие сланцы и др.).

В сопряженных процессах полимеризации — поликонденсации участвуют и реакционноспособные продукты распада белков и углеводов (полипептиды, аминокислоты, моносахариды), которые связываются с активными центрами жирных кислот путем конденсации. В итоге образуются полимеризаты — гетерополиконденсаты, включающие в случае исходных жиров, белков и углеводов фрагменты жирных кислот, аминокислот и моносахаридов, что и наблюдается в составе макромолекул ОБ сапропелей, сапропелитов и горючих сланцев.

Приведенные химические реакции на примере биомолекул липидов и липоидов показывают огромную роль различных кислот в химических процессах, происходящих в осадке. Нативные жирные кислоты и особенно оксикислоты — продукты

гидратации непредельных жирных кислот представляют собой важный фактор, способствующий фоссилизации ОВ. Посредством кислот идет образование геополимерной, количественно основной формы фоссилизации изначально липидно-липоидного материала.

В случае исходного лигнино-целлюлозного материала кислотная форма также является основной формой фоссилизации. Продукты распада лигнина и целлюлозы — фенолы, хиноны, моносахариды, подвергаясь процессам поликонденсации, образуют меланоидины, затем гуминовые кислоты, представляющие собой главную форму фоссилизации изначально лигнино-целлюлозного материала.

Существенно то обстоятельство, что если продукты гидролиза биомолекул могут участвовать в биохимических процессах, то геополимеры и многие продукты химической стабилизации уже защищены от биохимического разрушения в условиях осадка, так как неадекватны биомолекулам. Именно подобные процессы ведут в основном к фоссилизации, уходу ОВ из цикла жизни.

Зональность химических процессов в преобразования биомолекул проявляется достаточно четко.

В верхней — аэробной зоне господствуют процессы гидролиза и окисления, гидратации и дегидратации, окислительной полимеризации и поликонденсации. Именно здесь идет образование геополимеров сапропелей, что следует из анализа условий фоссилизации современных сапропелей (балхашит и куронгит) и горючих сланцев (кукерситы). По-видимому, в аэробной зоне проходят основные преобразования жирных кислот.

В нижней — анаэробной зоне химическим изменениям подвергаются те соединения, которые сохранили активные центры при прохождении через аэробную зону. Для анаэробной зоны наиболее характерны реакции диспропорционирования водорода, часто ведущие к образованию углеводов. Типичным объектом диспропорционирования водорода становятся циклические изопреноиды.

В итоге зональность химических процессов определяет соотношение полимерной и низкомолекулярной (битумоидной) частей в образующемся керогене. Как отметил В.А. Успенский [1970, с. 94], "более окислительные условия должны способствовать образованию больших количеств нерастворимой части керогена, восстановительные условия — большему сохранению липидных веществ в виде растворимых битуминозных компонентов".

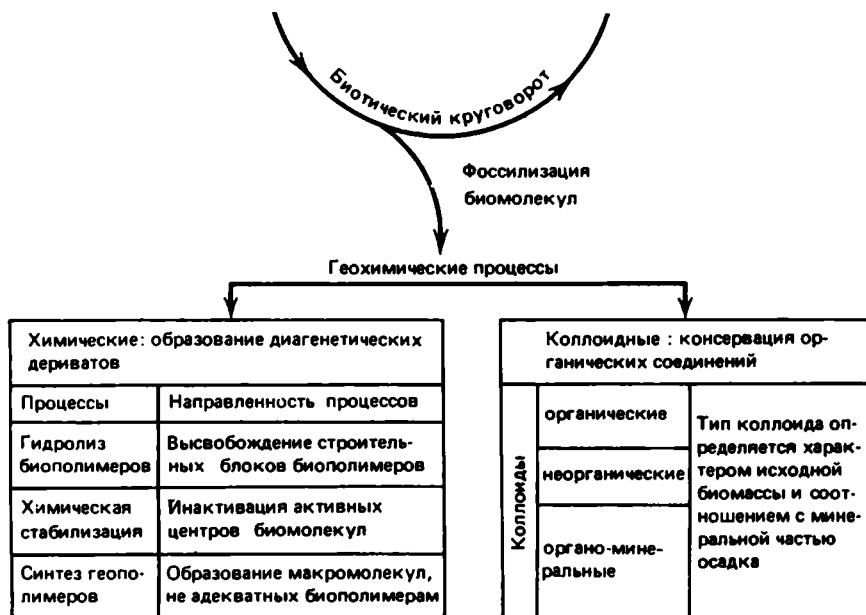
По-видимому, на образование геополимеров влияют скорость прохождения органическими соединениями аэробной зоны и глубина распространения этой зоны. Напротив, восстановительные условия способствуют формированию битумоидных компонентов керогена.

О длительности протекания процессов изменения биомолекул при фоссилизации

Биохимические процессы разложения биомолекул в осадках, как и все процессы жизнедеятельности, представляют собой быстро протекающие процессы. Свидетельством этого являются очень высокие (в масштабе геологического времени) скорости круговорота в биосфере основных биогенных элементов. Так, биологический круговорот углерода (CO_2 атмосферы/гидросферы $\rightarrow$ живое вещество $\rightarrow \text{CO}_2$ атмосферы) совершается всего за 300 лет, круговорот кислорода в биосфере (прохождение O_2 атмосферы через живое вещество) происходит всего за 2000 лет [Рабинович, 1951].

В масштабе геологического времени достаточно быстро происходят и химические процессы изменения биомолекул. Хотя химические взаимодействия органических соединений обычно протекают медленнее, чем неорганических [Карапетьянц, 1975], среди химических реакций преобразования биомолекул в рассматриваемых условиях много относительно легко протекающих, например цепные реакции полимеризации, реакции диспропорционирования водорода и др.

Вода, как среда химических реакций, представляет один из главных факторов, определяющих скорость реакций. Так, вода способствует протеканию реакций гид-



Основные процессы фоссилизации биомолекул

ратации (ее присоединение) и должна препятствовать реакциям, идущим с выделением воды, — дегидратации. Вода препятствует встрече реагирующих молекул, вследствие чего при высоких концентрациях биомолекул (при образовании сапропелей, торфов) химические процессы могут происходить активнее. Видимо, химическим процессам способствует агрегирование молекул органических соединений, например при коагуляции из водного раствора.

Образование гидрофильных коллоидов является важным фактором, влияющим на биохимические и химические процессы при фоссилизации (рисунок). Например, известно изолирующее влияние гидрофильных коллоидов, связанных с остатками тканей высших растений (гели набухания). Видимо, благодаря им в торфах и даже бурых углях сохраняются биомолекулы и их дериваты, содержащие неопредельные связи и активные кислородные функциональные группы (алкены, жирные кислоты и спирты и др.).

Вероятно, самым существенным обстоятельством, определяющим течение химических реакций, является то, что многие из них в рассматриваемых условиях практически не о б р а т и м ы (например, диспропорционирование водорода, полимеризация, образование нерастворимых солей) вследствие потери реагирующими веществами реакционных центров, образования труднорастворимых соединений, стерического экранирования реакционных центров в геополимерах и других причин.

Наблюдения над процессами фоссилизации ОБ, происходящими в разных фациальных условиях, свидетельствуют о быстром протекании биохимических и химических процессов изменения биомолекул.

Так, при характеристике процессов диагенеза торфов В.Е. Раковский [1971, с. 134] отмечает, что "продолжительность микробиологических процессов, текущих в верховой залежи под дерниной в торфогенном слое, составляет у верховых болот 5–10 лет, а у низинной залежи... продолжительность формирования свойств и состава низинного торфа исчисляется сотнями лет".

В условиях торфяников достаточно быстро идут и чисто химические процессы. Например, такая самопроизвольная реакция, как диспропорционирование водорода, в смоляных кислотах погребенной сосновой древесины из торфяников Белоруссии протекает таким образом, что в осмоле 500-летней давности сохраняется уже менее половины (46%) смоляных кислот, а в осмоле 3000-летней давности — всего

24,1% смоляных кислот, что отвечает течению реакции превращения абиетиновой кислоты в ретен и фихтелит (наблюдения А.И. Скригана, цит. по Б.А. Успенскому [1970]).

Быстрота протекания процессов фоссилизации ОВ при торфообразовании подтверждается и изучением состава погребенных торфов, в которых "превращения в последующие 50 тыс. лет после захоронения незначительны" [Раковский, 1977, с. 55].

Аналогичные выводы о длительности процессов фоссилизации ОВ получены при изучении современных альговых сапропелей (балхашит, куронгит). Как отмечал Г.Л. Стадников [1937, с. 108], основные процессы, происходящие при образовании балхашита, — "окисление, полимеризация непредельных кислот и коллоидное старение полимеров... во все эпохи протекали быстро и приводили за сравнительно короткий промежуток времени к вполне законченному образованию, свойства которого не менялись уже в течение нескольких геологических периодов". По заключению В.Ф. Кейна [1970, с. 200], "по строению 25-летний куронгит должен уже рассматриваться как молодой торбанит. Это является еще одним подтверждением того, что в процессе превращения водорослевых остатков в кероген большая часть основных химических реакций происходит в первые несколько лет. Геологический период захоронения служит только для того, чтобы довести до конца химические процессы, что выражается в увеличении физической прочности полимеров".

Действительно, в отличие от биохимических и химических процессов физико-химические — коллоидные процессы с участием органических коллоидов совершаются длительное геологическое время, о чем свидетельствуют изменения коллоидной структуры при углефикации.

Соотношение устойчивости биосоединений и процессов фоссилизации

Проведенный весьма краткий анализ изменения биомолекул на начальных этапах литогенеза показывает разнонаправленный характер биохимических и геохимических процессов.

Биохимические процессы, осуществляемые редуцентами, направлены на разрушение первичной и вторичной биопродукции, в основном биополимеров (углеводы, белки, лигнин). В результате подобные биосоединения или полностью минерализуются или в виде продуктов гидролиза участвуют в химических процессах.

Геохимические процессы по-существу выводят биомолекулы, которые уцелели от биохимического разрушения, из биотического круговорота и способствуют их фоссилизации путем перевода в устойчивую к условиям начальных этапов литогенеза форму (см. рисунок).

В связи с этим возможность фоссилизации биосоединений или их диагенетических дериватов связана с биохимической, химической и геохимической устойчивостью соединений [Гусева, Лейфман, 19766].

Биохимическая устойчивость обусловлена непригодностью к поеданию живыми организмами, малой способностью к ферментативному гидролизу и ферментативному окислению. В полной мере биохимически устойчивы многие защитные вещества растений липидно-липоидной природы (воски, смолы, кутины, суберины, спорополленины), продукты химической стабилизации и геополимеры, неадекватные исходным биомолекулам.

Химическая устойчивость может рассматриваться по отношению к гидролизу в различных средах (при разных pH), окислению свободным кислородом (при положительных значениях Eh) и соединениями-окислителями, приводящими к разрушению и(или) переводу в водорастворимое состояние полифункциональных соединений, которые могут снова участвовать в биохимических процессах (например, углеводы).

Геохимическая устойчивость оценивается возможностью сохранения в процессе фоссилизации углеродного скелета биомолекул или продуктов их

расщепления. Она обусловлена рассмотренными химическими процессами, ведущими к фоссилизации. Таким образом, биомолекулы и их дериваты, уцелевшие от разрушения в биохимических и химических процессах начальных этапов литогенеза, приобретают геохимическую устойчивость и фоссилируются. Геохимическая устойчивость подразумевает сохранение углеродных скелетов органических соединений неограниченное время в осадке, а затем в породе, вплоть до начала температурных воздействий на породу (катагенез).

Как отмечал Дж. Эглинтон [1974, с. 13–14], “прочные ковалентные связи углерода (C—C) часто остаются нетронутыми в течение всего периода накопления и диагенеза отложений; это приводит к мысли о том, что сохраняется хотя бы часть углеродного скелета липидной молекулы. Ясно, что протекают окисление, восстановление и другие реакции, однако изменившиеся молекулы все еще можно коррелировать с молекулами из биологических предшественников по углеродным скелетам. Такие соединения называют биологическими метками”.

Наследование углеродных скелетов и других особенностей строения исходных биомолекул в процессах фоссилизации позволяет говорить о преобразовании биомолекул в хемофоссилии, т.е. ископаемые биомолекулы и их опознаваемые фрагменты [Вассоевич и др., 1976а]. В условиях седименто- и диагенеза собственно биомолекулы (живого вещества) переходят в полуживое состояние (вне живого вещества), а затем в хемофоссилии.

Хемофоссилии наследуют биогеохимическую информацию об исходных организмах и условиях их преобразования. Биогеохимическая информация заключена в основных структурных элементах хемофоссилий — углеродном скелете, стереохимической конфигурации, функциональных группах.

Хемофоссилиям, образованным в зонах седименто- и диагенеза, свойственны полигенность и полихронность, которые отражают полистадийность процессов преобразования исходных биомолекул.

Соотношение хемофоссилий — низкомолекулярных соединений, био- и геополимеров, степень сохранности функциональных групп хемофоссилий определяют типом исходной растительности и условиями осадконакопления [Гусева, Лейфман, 1976а], а состав генетических групп хемофоссилий домезокатагенетических образований [Вассоевич и др., 1976б] является специфичным для конкретных условий фоссилизации (например, сапропелеобразование, оторфенение и др.).

Биогеохимическая информация, заключенная в хемофоссилиях, все шире используется в научных и прикладных целях, например для суждения о фациальной обстановке накопления и диагенеза осадков, об участии определенных организмов в составе фоссилизированного ОВ и т.п. Эволюционные изменения хемофоссилий в условиях мезокатагенеза вносят новое содержание в биогеохимическую информацию, что отражается в составе хемофоссилий нефти [Вассоевич и др., 1976а,б]. С этим связана возможность судить по составу хемофоссилий (н-алканы, изопренены, тритерпены, стераны и др.) о процессах формирования и изменения нефтей в природе [Забродина и др., 1978; Seifert, Moldowan, 1978; и др.].

Заключение

Рассмотренный материал показывает, что на молекулярном уровне можно проследить за характером изменения биомолекул в биохимических и химических процессах начальных этапов литогенеза.

Эти изменения весьма существенны, однако фоссилизированные органические соединения сохраняют углеродный скелет и другие особенности строения исходных биомолекул или их опознаваемых фрагментов, т.е. несут биогеохимическую информацию.

Углубление сведений о процессах фоссилизации органических соединений может значительно уточнить и расширить наши представления о процессах формирования горючих ископаемых.

Литература

- Вассоевич Н.Б., Гусева А.Н., Лейфман И.Е.* Биогеохимия нефти. — Геохимия, 1976а, № 7.
- Вассоевич Н.Б., Гусева А.Н., Лейфман И.Е.* Некоторые аспекты биогеохимии нефти. — В кн.: Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1976б.
- Вассоевич Н.Б., Гусева А.Н., Лейфман И.Е.* Молекулярная биогеохимия фоссилизации органического вещества. — В кн.: VII Международный конгресс по органической геохимии: Тез. докл. М., 1977, т. 1.
- Вернадский В.И.* Очерки геохимии. М. и др.: Горгеонефтеиздат, 1934.
- Вернадский В.И.* Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. V.
- Гусева А.Н., Лейфман И.Е.* Эволюция хеомфоссилий в процессе формирования горючих ископаемых. — В кн.: "Органическое вещество в современных и ископаемых осадках": М.: Изд-во МГУ, 1976а (V Всесоюз. семинар. Тез. докл.).
- Гусева А.Н., Лейфман И.Е.* Устойчивость биосоединений в различных процессах начальных этапов литогенеза. — В кн.: Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. М.: Изд-во МГУ, 1976б (V Всесоюз. семинар. Тез. докл.).
- Забродина М.Н., Арефьев О.А., Макушина В.М., Петров Ал.А.* Химические типы нефтей и превращение нефтей в природе. — Нефтехимия, 1978, т. 18, № 2.
- Карепетянц М.Х.* Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1975.
- Кейн Р.Ф.* Природа и строение куронгита. — В кн.: Разработка и использование запасов горючих сланцев. Таллин, 1970.
- Либберт Э.* Физиология растений. М.: Мир, 1976.
- Нейш А.С.* Основные пути биосинтеза фенолов. — В кн.: Биохимия фенольных соединений/Под ред. Дж. Харборна. М.: Мир, 1968.
- Одум Ю.* Основы экологии. М.: Мир, 1975.
- Рабинович Е.* Фотосинтез. М.: ИЛ, 1951, Т. 1.
- Раковский В.Е.* Химическая сущность процессов диагенеза торфа. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1971.
- Раковский В.Е.* Новые сведения о закономерностях процессов образования торфа и их роль в познании генезиса каустобиолитов. — Химия твердого топлива, 1977, № 3.
- Ронов А.Б.* Вулканизм, карбонатнакопление, жизнь (закономерности глобальной геохимии углерода). — Геохимия, 1976, № 8.
- Стадников Г.Л.* Происхождение углей и нефти. М.: Изд-во АН СССР, 1937.
- Тютюнников Б.Н.* Химия жиров. М.: Пищевая промышленность, 1966.
- Успенский В.А.* Введение в геохимию нефти. Л.: Недра, 1970.
- Успенский В.А.* Основные этапы геохимической эволюции рассеянного органического вещества. — В кн.: Рассеянное органическое вещество горных пород и методы его изучения. Новосибирск: Наука, 1977.
- Эглинтон Дж.* Органическая геохимия (подход химика-органика). — В кн.: Органическая геохимия/Пер. с англ. Л.: Недра, 1974.
- Seifert W.K., Moldowan J.M.* Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. — Geochim. et cosmochim. Acta, 1978, vol. 42, N 8.

СЕДИКАХИТЫ НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ КАТАГЕНЕЗА

Е.С. Корженевская, И.Н. Дроздова, А.В. Лапо

К ВОПРОСУ О "ВОССТАНОВЛЕННОСТИ" УГЛЕЙ (в аспекте фитерального анализа)

В 30-40-е годы на донецком (В.В. Видавский) и кузнецком (И.И. Аммосов) материале были установлены значительные различия свойств равноуглефицированных клареновых каменных углей. Было показано, в частности, что донецкие тонкопосчатые и штриховатые клареновые угли с тонкодисперсной примесью пирита и сингенетичной дисперсно распределенной глиной значительно отличаются по химико-технологическим свойствам и химическому составу от равноуглефицированных грубопосчатых клареновых углей с пониженным содержанием этих минеральных компонентов. Выявленные различия в свойствах углей оказались теми же, по которым в органической химии отличаются соединения различной степени восстановленности (или окисленности). С чисто химических позиций выделенные типы углей условно стали называть "восстановленным" (тип "в") и "маловосстановленным" (тип "а"). Позднее подобное же разделение было произведено и для бурых углей [Богданова, 1966]. При дальнейшем исследовании таких углей уже не только химическими, но и другими (в том числе петрографическими) методами сформировалась точка зрения, что различия их химического состава определяются условиями накопления и преобразования исходного углеобразующего материала [Видавский, Рябоконева, 1941; Аммосов, 1944, 1957; Боголюбова, Яблоков, 1951; Лифшиц, 1954; Волкова, Богданова, 1958; Аммосов и др., 1963; Сарбеева, 1967, 1968а, 1968б, 1975] и что в природе имеется такой же непрерывный ряд углей по степени восстановленности витринита, как и непрерывный ряд по углефикации. В связи с этим были выделены промежуточный "средневосстановленный" тип "б" и крайний "сильновосстановленный" тип "вв", а также переходные типы "аб", "бв" и т.д.

Характер растений-углеобразователей в то время во внимание не принимался, либо с позиций признания однообразия карбоновой растительности, либо с позиции отрицания самой возможности определения ботанической принадлежности компонентов в угле. Однако данные о влиянии состава исходного растительного материала на свойства витринита [Ергольская, 1933, 1940; Калинин, 1959; Корженевская, Голоушин, 1959; Травин, 1960; Ларищев, 1962, 1963, 1964; Иносова, 1963, 1964, 1969; Вальц и др., 1968; Корженевская, Алексеева, 1968; Корженевская, Лапо, 1971; Лапо, 1976] позволяют утверждать значительную роль этого фактора в формировании углей, различающихся по химико-технологическим свойствам.

К сожалению, до последнего времени при определении степени "восстановленности" углей используют только следующие микроскопические признаки, характеризующие вещество углей: 1) цвет (в проходящем и отраженном свете) витринита, причем часто даже в одном препарате угля, и как его функцию — отражательную способность; 2) структурность витринита (степень разложения); 3) содержание в угле минеральных компонентов — главным образом, пирита. Метод фитерального

анализа¹ при этом совершенно игнорируется, а условность термина, обозначающего понятие "восстановленный" уголь, оговоренная В.В. Видавским, вообще забыта.

По нашему мнению, ни один из перечисленных выше признаков не является сам по себе доказательством различной степени восстановленности углеобразующего фитогенного вещества. И.П. Шарпов [1977] рассматривает термин "восстановленность" угля как логическую ошибку — нарушение правила реализуемости. Несоблюдение этого правила приводит к формулировке неподдающихся проверке определений. Как справедливо заметил И.П. Шарпов, "восстановленность" углей определена авторами Геолого-углехимической карты Донбасса [Лифшиц, 1954] как отсутствие свободного кислорода в органическом материнском веществе угля; таким образом, это определение нельзя ни утвердить, ни опровергнуть. Поэтому, поскольку нет прямых доказательств тех или иных условий накопления и преобразования материнского вещества углей, следует давать определение типам равноуглефицированных углей, отличающихся по химическим показателям, через те признаки, которые могут быть ныне наблюдаемы и поддаются констатации.

Цвету витринита при определении степени "восстановленности" углей придает особенно большое значение Л.И. Сарбеева [1968а], предложившая для обозначения всех оранжево-красных компонентов группы витринита термин "восстановит". Однако этот термин не вошел в употребление и не используется сейчас даже его автором. Цвет витринита и его отражательная способность не могут служить индикатором геохимической обстановки прошлого так же, как и отсутствие или наличие растительной структуры. Известно широко распространенное явление разной структурности и окраски клеток и тканей в пределах единого растительного фрагмента. Выяснение причин различной структурности и цвета витринита требует детальных исследований в каждом конкретном случае.

Часто фиксируемая пониженная отражательная способность витринита в углях с дисперсным пиритом, возможно, объясняется недополировкой поверхности аншлифа. Наши измерения на микроинтерферометре МИИ-15 поверхности аншлифов львовско-волинских и донецких углей с мелкодисперсным пиритом показали, что класс поверхности витринита вблизи включений пирита — 12-й, а за пределами определенной зоны, измеряемой десятками микронов, — 13-й и 14-й (по ГОСТ 2789-75). Включения пирита выступают над поверхностью вмещающего их витринита на 0,2—0,8 мкм и более. Это иллюстрируется снимками включений пирита, сделанными на электронном сканирующем микроскопе [Фригге и др., 1975].

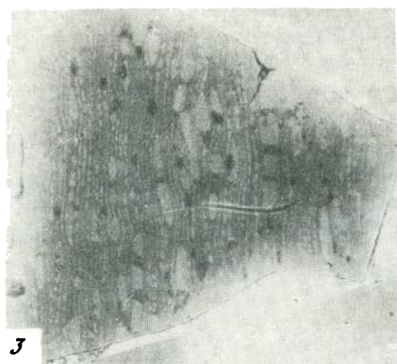
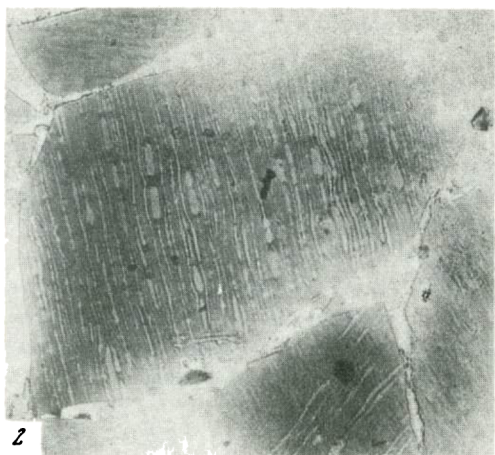
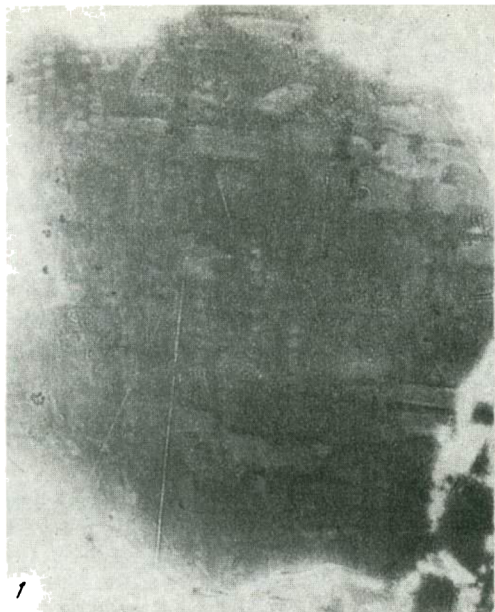
Содержание в углях пирита также не может являться индикатором восстановительной среды. Такая среда может существовать и при отсутствии сульфидов. Значительные скопления органики уже сами по себе создают восстановительную обстановку [Перельман, 1975]. В угольных пластах распределение пирита контролируется не "восстановленностью", а влиянием морских вод [Кизильштейн, 1975], конкретнее — содержанием в них ионов серы и железа. При отсутствии в среде реакционноспособного железа в осадках образуется не пирит, а свободный сероводород [Волков, 1976], т.е. и в этом случае обстановка является восстановительной, но без пирита.

Таким образом, существующие микроскопические методы определения "восстановленности" по веществу угля не являются достоверными и не доказывают различий окислительно-восстановительных условий среды углеобразования.

Мы считаем, что несходство микроскопических признаков витринита типов "а" и "в" может быть связано с различиями в их фитеральном составе. Рассмотрим это на примере донецких углей, по исходному растительному материалу которых к настоящему времени опубликовано значительное число работ [микрофотографии и список литературы см. "Петрология палеозойских углей СССР", 1975; Гинзбург и др., 1976; Лапо, 1977; Лапо, 1978].

Для выяснения влияния различий в исходном растительном материале на качество углей мы проанализировали фитеральный состав наиболее блестящего ингредиента

¹ Под фитеральным анализом мы понимаем определение тканевой и систематической принадлежности органических компонентов угля. Результаты этих исследований частично опубликованы [Дроздова и др., 1971].



Подпись см. на обороте

Характерные фитералы карбоновых углей Донецкого бассейна

1 — радиальный срез витренизированной древесины кордаитовых. Видны прямоугольные клетки сердцевинных лучей и окаймленные поры шестиугольной формы на стенках трахеид. В средней и левой верхней частях снимка в порах видны узкие косые щели. Уголь длиннопламенный, тип "в". х180.

2, 3 — тангентальные срезы витренизированной древесины кордаитовых. Видны окаймленные поры в разрезе в виде цепочек светлых штрихов и клетки сердцевинных лучей — светлые овалы. Уголь газовый, тип "а". х200.

4, 5 — витренизированная перидерма лепидодендроновых. Видны срединные пластинки в виде темных зигзагообразных линий и более светлые клеточные стенки. Уголь длиннопламенный, тип "а". х130.

6 — витренизированная перидерма лепидодендроновых. Видны срединные пластинки в виде светлых зигзагообразных линий и более темное заполнение клеток. Уголь жирный, тип "а" х180. Все микрофотографии сделаны в проходящем свете при одном никеле

та, вручную выделенного из трех равноуглефицированных пар типов "а" и "в" донецких углей марок Д, Г и Ж. Материал был предоставлен нам О.И. Гавриловой, ранее изучившей его химический состав [1962]. Преобладающими витренизированными фитерелами оказались древесина кордаитов и перидерма лепидодендроновых. Древесина кордаитов наблюдалась в радиальных и тангентальных срезах. На радиальных срезах (см. рисунок, 1) на радиальных стенках трахеид видны плотно прилегающие друг к другу многорядные окаймленные поры шестиугольной формы (араукариоидный тип поровости), причем в порах нередко различима узкая косая щель; иногда видны и клетки сердцевинных лучей. На тангентальных срезах (см. рисунок, 2, 3) видны цепочки клеток однорядных высоких сердцевинных лучей, причем поры на тангентальных стенках трахеид отсутствуют. На основании комплекса диагностических признаков витренизированная древесина определена как принадлежащая к голосеменным из порядка Cordaitales.

Перидерма лепидодендроновых — вторичная ткань, образовавшаяся за счет деления в тангентальном направлении клеток феллогена. На поперечных срезах видны правильные радиальные ряды характерных толстостенных клеток перидермы. При преобразовании в уголь в витренизированной перидерме *Lepidodendrales* радиальные срединные пластинки сохраняются лучше, чем тангентальные, и видны как непрерывные линии, зигзагообразно изгибающиеся вследствие сжатия и деформации клеток в процессе фоссилизации. В одних случаях они светлее, чем выполнения клеточных полостей, а в других — темнее (см. рисунок, 4—6).

Петрографическая и химическая характеристика и отражательная способность изученных образцов представлены в таблице. Во всех трех сравниваемых парах в блестящем ингредиенте угля типа "в" содержание витренизированной древесины кордаитовых оказалось выше, а содержание перидермы лепидодендроновых — ниже (вплоть до полного ее отсутствия). Таким образом, более "восстановленный" характер витринита типа "в" в данном случае может быть объяснен преобладанием в его составе витренизированной древесины кордаитов, по всей вероятности, смолоносной, тогда как менее "восстановленный" характер витринита типа "а" — преобладанием несуберинизированной коры лепидодендроновых, содержащей большое количество лигнифицированной механической ткани.

Такие же результаты были получены Паттейским (Patteisky, 1953), описавшим в рурских углях два типа витренов, различающихся по исходному материалу — кордаитовый и лепидофитовый, причем выход летучих веществ у кордаитового витрена оказался выше на 1—3%. И здесь более "восстановленный" витринит оказался генетически связанным с древесиной кордаитов. Различия донецких углей типов "а" и "в" по составу органов спороношения установлены К.И. Иносовой [1969]. Оказывается, таким образом, что как только предпринимается детальный анализ исходного растительного материала углей разных по "восстановленности" типов, исследователи неизбежно приходят к выводу о неидентичности исходного растительного материала, послужившего материнским веществом этих углей. Особенно показательной и интересной в этом отношении является недавно опубликованная работа А.М. Лаптевой с соавторами [1975]. До последнего времени спорово-пыльцевые комплексы среднекарбоновых донецких углей казались однотипными и не имеющими стратиграфического значения. В упомянутой же работе состав спорово-пыльцевых комплексов был проанализирован палеоэкологически и для каждого пласта по стратиграфическому разрезу было прослежено соотношение гигрофитных, гигро-мезофитных и мезофитных видов (коэффициент "гигрофитности"). Оказалось, что этот показатель, во-первых, имеет значение маркирующего признака и может быть использован в стратиграфии, во-вторых, характеризует фациальные условия формирования пластов и характер углеобразующей растительности, и, в-третьих, угли, характеризующиеся высоким коэффициентом "гигрофитности", по всем признакам соответствуют "маловосстановленным" типам, а при коэффициенте менее единицы им свойственны черты "восстановленных" углей. Таким образом, подойдя с других позиций к изучению углеобразующих танатоценозов, авторы опять-таки получили результаты, согласующиеся с нашими, а именно: преобладание лепидодендроновых в "маловосстановленных" углях.

Петрографическая и химическая характеристика изученных

Район	Пласт	Марка угля	Тип угля по "восстановленности"	Отражательная способность витринита, %	
				$R_{\max}^0$	$R_{\min}^0$
Лисичанский	I_5	Д	в	0,55	0,52
	I_6		а	0,63	0,59
Донецко-Макеевский	k_8	Г	в	0,85	0,79
	I_4		а	0,95	0,88
	k_8	Ж	в	0,78	0,69
	I_3		а	1,14	1,05

Таблица (окончание)

Район	Пласт	Марка угля	Тип угля по "восстановленности"		
				A^c	$S_{\text{общ}}^c$
Лисичанский	I_5	Д	в	2,2	2,1
	I_6		а	1,1	0,8
Донецко-Макеевский	k_8	Г	в	1,5	1,9
	I_4		а	0,3	0,6
	k_8	Ж	в	2,1	2,7
	I_3		а	0,6	0,6

* По данным О.И. Гавриловой [1962].

Различиями в исходном материале углей логичнее, чем степенью их "восстановленности", могут быть объяснены отмечаемая П.П. Шкуренко [1941] грубополосчатая структура углей типа "а" и тонкополосчатая и штриховатая – типа "в", а также и такие указываемые Л.И. Сарбеевой особенности, как более крупный размер фрагментов витринита и повышенное содержание микроспор в углях типа "а". В карбоновых углях Львовско-Волынского бассейна широкие полосы витрина также представляют собой перидерму лепидодендроновых [Гинзбург и др., 1976]. Об этом же свидетельствуют и различия спорово-пыльцевых спектров типов углей, разных по структуре и по "восстановленности" [Лаптева, 1961; Смит, 1968]. Комплексы из четкополосчатых углей характеризуются преобладанием спор лепидодендроновых.

образцов блестящего ингредиента карбоновых углей Донбасса

Петрографический состав, %						
Бесструктурный витринит	Неясноструктурный витринит	Структурный витринит			Ультракларен и кларен	Фюзен и семи-фюзен
		древесина кордаитовых	кора лепидодендроновых	неопределенной принадлежности		
20,0	39,4	1,6	Не обн.	17,0	22,0	Не обн.
5,0	13,0	Не обн.	16,5	16,8	46,0	2,9
35,3	21,2	21,1	1,2	5,7	13,0	2,5
27,0	24,0	2,0	6,0	23,0	9,0	9,0
31,0	29,0	1,8	Не обн.	17,8	18,4	2,0
38,0	30,9	0,3	6,0	19,0	5,5	0,3

Химическая характеристика*, %

S ^c _{пир}	V ^г	Выход первичной смолы	C ^г	H ^г	N ^г	Спекаемость по ИГИ
0,8	39,6	9,9	77,8	5,1	1,8	Отсутствует
0,1	32,5	4,7	78,1	4,9	1,8	"
0,6	37,3	14,0	82,8	5,4	1,7	28,6
Не обн.	28,9	5,9	83,2	5,1	2,0	12,5
0,8	34,6	Нет данных	85,7	5,3	1,7	39,5
Не обн.	27,7	8,3	86,6	5,0	1,9	13,5

Таким образом, в разобранных примерах донецкие угли, определяемые как различные по степени "восстановленности", на самом деле оказались сложными разными фитералами, и степень "восстановленности" здесь является показателем исключительно их химического состава, но не генетических преобразований исходной некромассы. По нашему мнению, при современном уровне знаний генетическая (истинная) восстановленность углей может определяться лишь по данным фациального анализа кровли угольных пластов или по другим геологическим (но не углепетрографическим) или геохимическим признакам. Такие исследования проводились в Донецком бассейне [Иносова, Феофилова, 1962; Власов, Иванов, 1968]. Предпринятая недавно попытка использовать физико-химический метод определения окислительно-восстановительной емкости донецких углей для характеристики

разных по "восстановленности" типов не увенчалась успехом [Методы формационного анализа, 1975]. Показателем "восстановленности" является так называемый приведенный окислительно-восстановительный потенциал (ΔEh), значение которого должно быть тем больше, чем выше содержание восстановленных компонентов в породе или в угле. Однако вопреки ожидаемому результату, оказалось, что угли разных по "восстановленности" типов дают близкие значения ΔEh , а среди слабо углефицированных (Д и Г) углей у типа "в" ΔEh оказался даже ниже, чем у типа "а". Возможно, более перспективным окажется метод электрохимического определения коэффициента восстановленности, предлагаемый А.А. Лапиным [1977], но и он позволяет давать прогноз только для толщины пластического слоя (у) углей и не пригоден для выхода летучих веществ, содержания общей серы и водорода.

Весь приведенный материал свидетельствует о необходимости разностороннего подхода к проблеме "восстановленности" углей. Для успешного ее решения в комплексе геологических, химических и петрографических исследований необходимо учитывать данные детального фиторального анализа углей.

Л и т е р а т у р а

- Аммосов И.И. Метод составления зональных карт метаморфизма углей. — Изв. АН СССР, ОТН, 1944, № 10/11.
- Аммосов И.И. Условия образования твердых горючих ископаемых и их генетическая классификация. — Энцикл. спр. "Горное дело". М.: Углетехиздат, 1957, т. 2.
- Аммосов И.И., Еремин И.В., Бабинкова Н.И. и др. Петрографические особенности и свойства углей. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
- Богданова М.В. Химические особенности и генезис бурых углей Казахстана. М.; Л.: Наука, 1966.
- Боголюбова Л.И., Яблоков В.С. Генетические типы углей среднего карбона юго-западной части Донбасса. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1951, № 6.
- Вальц И.Э., Крылова Н.М., Крапивенцева В.В. К вопросу о составе и свойствах углейфицированного вещества гумусовых углей. — Тр. ВСЕГЕИ, 1968, т. 132.
- Видальский В.В., Рябоконев Н.Я. Органическая масса донецких углей в связи с их коксующими свойствами. — Геол.-хим. карта Донецкого бассейна, 1941, вып. 5.
- Власов В.М., Иванов Г.А. К определению степени восстановленности углей по литологическим данным. — В кн.: Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород. Л.: Наука, 1968.
- Волков И.И. Некоторые геохимические проблемы микробиологических процессов диагенеза современных морских осадков. — В кн.: Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов. Пушино, 1976.
- Волкова И.Б., Богданова М.В. Химико-петрографическая характеристика генетических типов бурых углей Орского бассейна. — В кн.: Сборник статей молодых научных сотрудников ленинградских геологических учреждений АН СССР. Л.: Изд-во АН СССР, 1958.
- Гаврилова О.И. Химическая характеристика изменения витренов и фюзенов метаморфического ряда углей Донбасса. — Тр. ЛАГУ, 1962, вып. XVI.
- Гинзбург А.И. Лапо А.В., Петушова И.А. Рациональный комплекс петрографических и химических методов исследования углей и горючих сланцев. Л.: Недра, 1976.
- Дроздова И.Н., Корженевская Е.С., Лапо А.В. О фиторалах средне- и верхнекарбонных углей Донецкого бассейна. — В кн.: Осадконакопление и генезис углей карбона СССР. М.: Наука, 1971.
- Ергольская З.В. Микроскопическое строение некоторых юрских углей Кузнецкого бассейна. — Тр. Всесоюз. геол.-развед. объедин. НКТП СССР, 1933, вып. 340.
- Ергольская З.В. Природа углей Кузнецкого бассейна. — В кн.: Геология СССР. М.: Госгеолиздат, 1940, т. XVI. Кузнецкий бассейн.
- Иносова К.И. Петрографическая характеристика углей (Донецкий бассейн). — В кн.: Геология месторождений углей и горючих сланцев СССР. М.: Госгеолтехиздат, 1963, т. I.
- Иносова К.И. Исходный материал углей. — В кн.: Атлас углей нижнего карбона Донецкого бассейна. М.: Наука, 1964.
- Иносова К.И. Остатки органов спорношения в карбонных углях Донецкого бассейна и значение их для выяснения генезиса типов углей. — Литол. и полезн. ископ., 1969, № 3.
- Иносова К.И., Феофилова А.П. Связь типов углей с общими условиями осадконакопления в Донецком бассейне. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1962, № 7.
- Капиненко В.В. Генезис юрских углей Тувы. — В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
- Кизильштейн Л.Я. Генезис серы в углях. Ростов-на-Дону, 1975.
- Корженевская Е.С., Алексеева А.Б. Некоторые особенности петрографической и химической характеристики углей Алдан-Чульманского района. — Тр. ВСЕГЕИ, 1968, т. 132.
- Корженевская Е.С., Голоушин Н.С. Особенности химико-петрографической характе-

- ристики углей Ленского бассейна. — Тр. НИИГА, 1959, т. 107.
- Коржаченская Е.С., Лапо А.В.* Изучение углей методом глубокого разделения. — В кн.: Ископаемые угли Сибири и методы их изучения. Новосибирск: Наука, 1971.
- Лапин А.А.* Прямой электрохимический метод определения восстановленности. — Химия твердого топлива, 1977, № 5.
- Лапо А.В.* Новые данные о витрините и других микрокомпонентах ископаемых углей (на примере углей Украины и Сибири). — В кн.: Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1976.
- Лапо А.В.* Фитералы птеридоспермов в среднекарбонowych углях Северного Донбасса. — Литол. и полезн. ископ., 1977, № 3.
- Лептева А.М.* Зависимость спорового состава углей от фациальной принадлежности. — Геол. журн., 1961, т. 21, № 5. На укр. яз.
- Лептева А.М., Фесенко В.Л., Лебедева М.В.* Палиноэкологические исследования и их значение для стратиграфии и выяснения генезиса угольных пластов Донецкого бассейна. — В кн.: Геология и геохимия горючих ископаемых. Киев: Наукова думка, 1975, вып. 44.
- Ларищев А.А.* Классификация и некоторые петрографические особенности юрских углей Кузбаса. — В кн.: Материалы по минералогии, петрографии и полезным ископаемым Западной Сибири. Томск, 1962.
- Ларищев А.А.* О субериновой природе некоторых юрских углей Сибири и их классификации. — Изв. ВУЗов. Геол. и развед. 1963, № 2.
- Ларищев А.А.* Микрокомпоненты субериновой природы в юрских углях Сибири. — Бюл. МОИП. Отд. геол., 1964, т. 39, вып. 3.
- Лившиц М.М.* Генетическая классификация углей. — Геол.-углехим. карта Донецкого бассейна, 1954, вып. 8.
- Методы формационного анализа угленосных толщ. М.: Недра, 1975.
- Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975.
- Петрология палеозойских углей. М.: Недра, 1975.
- Сарбеева Л.И.* Разновидности (типы) витринита, определяющие спекающую способность углей. — В кн.: Научные основы производства кокса. М.: Metallургия, 1967.
- Сарбеева Л.И.* Об углепетрографической терминологии. — Труды ВСЕГЕИ, 1968а, т. 132.
- Сарбеева Л.И.* О восстановленности углей и типах витринита. — В кн.: Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород. Л.: Наука, 1968б.
- Сарбеева Л.И.* Фациальные и геохимические условия образования различно восстановленных углей. — В кн.: Метаморфизм углей и эпигенез вмещающих пород. М.: Недра, 1975.
- Смит А.Х.В.* Условия образования каменноугольных торфяников. — В кн.: Проблемы палеоклиматологии. М.: Мир, 1968.
- Травин А.Б.* О классификации и номенклатуре микрокомпонентов каменных углей для технологических целей. — Сов. геол. 1960, № 4.
- Фризге Й., Мюнцнер Х., Пикхарт В., Гюреуф В.* Влияние пирита на самовозгорание каменных углей. — Глюкауф, 1975, № 19.
- Шарапов И.П.* Логический анализ некоторых проблем геологии. М.: Недра, 1977.
- Шкуренко П.П.* Петрографическое строение донецких углей. — Геол.-хим. карта Донецкого бассейна, 1941, вып. 5.
- Lapo A.V.* Comparative characteristics of vitrinites of Carboniferous coals of the Ukraine and Jurassic coals of Siberia. — Fuel, 1978, vol. 57, N 3.
- Patteisky K.* Die Veränderungen der Steinkohlen beim Ablauf der Inkohlung. — Brennstoff-Chemie, 1953, Bd. 34, N 5—6, 7—8.

УГЛЕРОДИСТОЕ ВЕЩЕСТВО В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ОСАДОЧНО-МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД ДОКЕМБРИЯ

В последние годы благодаря работам академика А. В. Сидоренко было доказано, что докембрийский фундамент континентальной земной коры в основном сложен осадочно-метаморфическими породами. Всестороннее исследование этих пород невозможно без изучения углеродсодержащих отложений, так как все известные докембрийские регионы Земли обязательно имеют в своем составе породы (слои, пласты, пачки), содержащие в разных количествах углистое, углеродистое вещество, шунгит или графитистую, графитовую минерализацию.

В докембрии наиболее развиты разнообразные сланцы, а так как углеродистое вещество может присутствовать практически во всех видах сланцев, то, следовательно, углистые, углеродистые, графитистые, графитовые сланцы имеют в докембрии и наибольшее распространение из всех углеродсодержащих типов пород. Углистое, углеродистое вещество (графит) в сланцах содержится в различных количествах: от долей процента до десятков процентов (таблица) и тогда может представлять собой руду на графит (о. Мадагаскар, Финляндия и др.). Углерод в сланцах присутствует: либо в виде тонкораспыленного углистого, углеродистого, шунгитового вещества, либо в виде графитистых, графитовых чешуек (обычно доли миллиметра), причем в соответствии с формой углерода сланцы имеют самые разнообразные наименования: углистые, углеродистые, графитистые, графитовые.

Углистые и графитовые сланцы являются одними из наиболее древних первично-осадочных пород Земли. Они встречены в разрезе комплекса основания Кении и Уганды (возраст этого комплекса 2,7–3,5 млрд. лет), среди отложений систем Свазиленд (возраст системы более 3,2 млрд. лет) и Булавайо (около 3 млрд. лет).

Особую разновидность углеродсодержащих сланцев докембрия представляют собой черные пиритовые сланцы, являющиеся сульфидной фацией железорудных формаций. Эти сланцы обычно содержат значительные количества пирита (до 40%) и углерода (до 29%).

Углеродистое вещество в гнейсах обычно находится в виде графита. Графитосодержащие и графитовые гнейсы известны из разрезов всех докембрийских регионов земного шара начиная с низов архея. Минеральный состав графитосодержащих гнейсов довольно разнообразен: наряду с кварцем, полевым шпатом и графитом присутствуют слюда (биотит, мусковит), гранат, часто кианит, силлиманит, амфибол, хлорит, сульфиды (чаще всего пирит). Графит в гнейсах может находиться в виде как единичных чешуек, так и небольших скоплений (полосок, пачек, гнезд). Содержание графита в гнейсах может колебаться от долей процента до десятков процентов (см. таблицу), и тогда графитовые гнейсы становятся сырьем на чешуйчатый графит (СССР, о Мадагаскар и др.). Мощность графитосодержащих гнейсов колеблется от сантиметров до десятков и даже сотен метров.

Довольно широко распространены среди докембрийских образований и углеродсодержащие кварцитовидные породы (песчаники, кремнистые породы, кварциты). Эти породы встречаются от нижнего архея (слюдистый кварцит Исуа из Гренландии имеет возраст 3,76 млрд. лет; богатые графитом кварциты серии Суггарий из Северной Африки — 2,7–3,5 млрд. лет; кремнистые породы Свазиленда — более 3 млрд. лет) до самых верхов протерозоя (черные иотнийские песчаники Карелии, углистые кварциты Урала и др.). Углерод в этих породах находится в виде либо тонкодисперсной примеси, либо графитовых чешуек различной длины (обычно доли миллиметра). Количество углерода (графита) обычно не достигает больших значений (см. таблицу), но на Союзненском месторождении графита эти кварциты наряду с графитовыми сланцами входят в состав руды.

В среднем докембрии (1,8–2,5 млрд. лет) происходило грандиозное образование железистых кварцитов, причем к этому же интервалу (1,7–2,1 млрд. лет) относится крупнейшая фаза накопления углерода в докембрии [Св.А. Сидоренко,

Т а б л и ц ы

Содержание углерода (графита) в различных типах осадочно-метаморфических пород

Породы	Возраст, млрд. лет	Содержание С, вес. %	Местонахождение	Литературный источник
1	2	3	4	5
С л а н ц ы				
Битуминозные	PR ₃	До 12–14	Сибирская платформа	Вассоевич и др. [1975]
Графитисто-кварцитовые	PR ₃	Графита до 1,50	Урал	Мамаев и др. [1970]
Черные шунгитовые сланцы	PR ₂	9	Печенгская синклиналь	Харитонов, [1966]
Филлитовидные	1,70–1,80	1,80–2,33	Кольский п-ов	Данные автора
Графитистые	1,74–1,80	2,61–5,75	Северная Карелия	То же
Кианит-кварцевые	1,75	0,14–3,23	Северная Карелия	"
Кианитовые, ставролит-кианитовые	1,70–2,60	0,18–2,27	Свита Кейв	Сидоренко, Сидоренко [1975]
Графитовые	1,70–1,80	До 50–60	Финляндия	Вяюрюнен [1959]
Углисто-биотитово-серпичитовые	1,90–2,10	1,70–3,20	Воронежский кристаллический массив	Зеленщикова, [1975]
Черные пиритовые	1,90–2,20	До 29	Мичиган (США)	Бейли, Джеймс [1975]
Графитовые, графит-биотитовые, графит-амфиболовые, графит-кварц-амфиболовые	2,0–2,10	Графита до 20–50	УССР, с. Петровское	Дубына [1939]
Графито-кварцевые	PR ₁	Графита до 20–30	Восточный Саян	Савельев [1966]
Графитистые слюдяно-кварцевые	2,00–2,60	Графита до 10–12	Центральная Карелия	Харитонов [1966]
Графитистые сланцы	3,00–3,30	До 8,28	Южная Африка	Moore et al. [1974]
Г н е й с ы				
Биотитовые, гранатовые гнейсы с графитом	PR ₃	0,38 (3) *	Западная Сибирь	Журавлев [1973]
Графитовые гнейсы	PR ₃	Графита до 5–15	Ханкайский массив	Солоненко [1948]
Гранат-биотит-кианитовые	1,75	0,08–0,78	Северная Карелия	Данные автора
Графит-хлоритовые, графит-биотитовые, графит-гранат-биотитовые	1,75–2,20	Графита 5–30	УССР, Побужье	Дубына [1939]
Графит-биотит-гранатовые, графит-амфиболовые, биотит-пироксен-графитовые	1,75–2,20	12,31 (19)	Центральное Приазовье	Сидоренко, Сидоренко [1975]

Таблица (окончание)

1	2	3	4	5
Кианит-гранат-биотитовые	1,90—2,10	0,14 (9)	Кольский п-ов	Данные автора
Графитовые гнейсы	1,90—2,10	10,21 (8)	Воронежский кристаллический массив	Сидоренко, Сидоренко [1975]
Биотит-гранатовые	AR ₂	Графита 2—10	Восточная Антарктида	Равич и др. [1965]
Графитовые гнейсы	PR ₁	Графита до 17	Таймыр	Махлаев [1974]
Графитовые гнейсы	2,40—2,60	Графита 10—60	о. Мадагаскар	Бейтс [1965]
Графит-гранатовые, графитовые	2,30—3,30	Графита до 20	Алданский щит	Судовиков [1962]
К в а р ц и т ы				
Графитовые кварциты	PR ₃	Графита 2—28	Дальний Восток	Солоненко [1948]
Углеродсодержащие кварциты	PR ₂	0,11 (4)	Кольский п-ов	Сидоренко, Сидоренко [1975]
Черный кварцит	1,75—1,85	0,37 (1)	Финляндия	Peltola [1960]
Диопсид-амфиболовый кварцит	1,75—1,85	0,60 (1)	"	Hietanen [1938]
Графитистые кварциты	PR ₁	Графита 5—15	Восточный Саян	Савельев [1966]
Кремнистые породы	3,00—3,30	0,04—1,96	Южная Африка	Moore et al. [1974]
К а р б о н а т ы				
Углеродсодержащие доломиты, известняки	1,74—1,80	0,72—3,80	Северная Карелия	Данные автора
Графитистые мраморы	PR ₁	Графита 2—5	Восточный Саян	Савельев [1966]
Мраморы с графитом и пиритом	PR ₁	В сумме до 5	Казахстан	Розен [1967]
Карбонатные породы	3,00—3,30	0,11—1,96	Южная Африка	Moore et al., [1974]
А м ф и б о л и т ы				
Диопсидовый амфиболит	1,75—1,85	1,05 (1)	Финляндия	Eskola [1915]
Мейонит-диопсидовый амфиболит	1,75—1,85	13,05 (1)	"	Parras [1958]
Амфиболит	AR ₂	0,04—0,16	Прибайкалье	Павловский, Ескин [1964]
Г р а н у л и т ы				
Кислые гранулиты	1,93—1,95	0,03—1,00	Кольский п-ов	Сидоренко, Сидоренко [1975]
Гранулиты	1,93—1,95	3—4	"	и данные автора Ферсман [1940]
Э к л о г и т ы				
Эклогиты	PR ₃	4,65	Южный Урал	Алексеев [1975]

* В скобках число изученных образцов.

1976]. Многие ученые считают, что образование кварцитов происходило при участии органического вещества, и одним из доказательств этого является постоянное присутствие в кварцитах углисто-графитового материала, причем количество углерода повышается от окисной фации к сидеритовой. Так, содержание углерода в главных пачках железорудной формации Бивабик (США) колеблется от 0,07–0,11% (в кремнистых пачках) до 0,19–0,68% (в сланцевых пачках), составляя в среднем 0,17% [Бейли, Джеймс, 1975].

Для докембрия характерны и карбонатные породы (известняки, мраморы, доломиты), содержащие в своем составе различные формы углеродистого вещества (тонкораспыленный углерод, графитовые чешуйки). Наряду с карбонатными минералами (кальцит, доломит) и углеродом (графит) в составе этих пород могут присутствовать амфиболы, скаполиты, слюды, кварц, пирит и другие минералы, т.е. карбонатные породы могут быть как мономинеральными, так и содержать заметную примесь других минералов. Цвет карбонатных пород, в зависимости от количества пигментирующего углерода (графита), может изменяться от белых, светлых (известняки, мраморы с редкими чешуйками графита) до темно-серых, черных тонов (породы, содержащие значительное количество углерода или графита), но в общем количество углерода (графита) в карбонатных породах не достигает больших значений (см. таблицу).

Наиболее древние углеродсодержащие карбонатные породы встречаются в системе Свазиленд, имеющей возраст более 3,2 млрд. лет и серии Суггарий (Северная Африка), имеющей возраст 2,7–3,5 млрд. лет.

Широко развиты в докембрии такие глубоко метаморфизованные породы, как амфиболиты, часть из которых имеет первично-осадочное происхождение. Весьма редко параамфиболиты содержат в своем составе углерод. Такие параамфиболиты встречаются в Прибайкалье, Финляндии и Северной Карелии. Содержание углеродистого вещества в них обычно составляет доли процента (например, некоторые параамфиболиты свит хирвинаволок и хизовара в Северной Карелии, имеющие возраст 1,74–1,80 млрд. лет; амфиболиты Прибайкалья), но иногда количество углерода достигает и больших значений (см. таблицу).

Гранулиты принадлежат к очень глубоко метаморфизованным породам докембрия и встречаются в самых различных районах (Африка, Южная Америка, СССР и т.д.). Самые древние (3,0–3,4 млрд. лет) гранулиты, имеющие первично-осадочное происхождение, встречаются в комплексе Иматака (Южная Америка), а наиболее "молодые" (1,93–1,95 млрд. лет) — гранулиты Кольского полуострова и Финляндии. Часть гранулитов наряду с обычными минералами (кварц, полевой шпат, гранат и др.) содержат графит. Такие гранулиты известны из разрезов докембрия Бирмы, о. Мадагаскар, Балтийского щита. Содержание углерода в гранулитах обычно составляет до 1%, и только в одном районе гранулитового комплекса Кольского полуострова оно достигает 3–4%. Мощность графитсодержащих прослоев гранулитов Кольского полуострова изменяется от нескольких сантиметров до 1 м. Размеры чешуек 0,2–4,0 мм.

Вопрос генезиса гранулитов сложный. Укажем только, что благодаря работам ряда исследователей [Сидоренко и др., 1971; и др.] доказана первично-осадочная природа гранулитов Кольского полуострова; что касается графита, то П. Эскола еще в 1952 г. указал на его органическое происхождение. На возможность присутствия биогенного углерода в гранулитах указывал также К. Шейманн, изучавший классические гранулиты Саксонии.

Наиболее глубоко метаморфизованными и редкими породами Земли являются эклогиты. В последние годы в различных регионах докембрия установлены эклогиты, имеющие признаки осадочного происхождения [Трусова, 1956; и др.]. Очень редко такие эклогиты содержат в своем составе графитовую минерализацию. Так, некоторые эклогиты максютовского комплекса Южного Урала содержат мелкочешуйчатый графит (до 0,03 мм) и даже имеют из-за этого темно-серый цвет. Там же встречаются сферолиты графита. Очень редко на поверхности сферолитов наблюдаются длиннопризматические кристаллы графита. Анализ графитового эклогита Южного Урала показал 4,65%С. Графит обнаружен и в эклогитах Калифорнии

(США). В эклогитах Казахстана найден алмаз размером 1,6 мм [Розен и др., 1972], причем авторы не исключают возможности биогенной природы углерода алмаза.

Докембрийские конгломераты широко распространены на всех континентах (ЮАР, Гана, Бразилия, Канада и др.). Они являются основными поставщиками золота, а также играют важную роль в добыче урана. Для конгломератов Витватерсранда (абсолютный возраст 2,3–2,8 млрд. лет) характерна тесная связь золота с тухолитом (агрегат уранинита и углеродистого вещества). Конгломераты Витватерсранда наиболее обогащены углеродистым веществом; в конгломератах же Блайнд-Ривер (Канада) с возрастом древнее 1,70 млрд. лет и Жакобина (Бразилия) содержание углеродистого вещества незначительное.

В докембрийских комплексах иногда встречаются слои, пачки, пласты, почти нацело сложенные углеродистым (графитистым) веществом. Сюда можно отнести — шунгиты Карелии, антрацитоподобные породы Мичигана (США) и др. В составе ятулия—суйсария (1,65–1,80 млрд. лет) выделяются две разновидности шунгитовых пород: 1) нестратифицированные (содержат более 90% шунгитового вещества), слагающие гнезда, жилы, линзы; 2) стратифицированные (содержат до 80% шунгита), образующие пласты в осадочных и вулканогенно-осадочных породах. Мощность шунгитовых пород достигает 25–35 м.

Графитистые породы оз. Кукас слагают V пачку хирвинаволоксской свиты Северной Карелии, с абсолютным возрастом 1,74–1,80 млрд. лет, имеют мощность 10 м и содержат до 41% углерода.

На Канадском щите также отмечены находки чисто углеродистых отложений. Так, среди отложений верхнего гурона (район Айрон-Ривер, штат Мичиган) обнаружены небольшие линзы антрацитоподобной породы (до 1,5–20 м в длину и около 1 м мощности). Элементарный анализ образца показал содержание (в %): Н — 0,78; С — 94,04; N — 1,20; S — 0,32 [Tyler et al., 1957]. Некоторые пласты толщи Унгава (возраст около 2 млрд. лет) настолько насыщены углеродистым веществом, что представляют собой почти “чисто углеродистые” образования.

В юго-западной части Гренландии среди докембрийских отложений (возраст 1,80–2,00 млрд. лет) наблюдаются пласты углистого графита (коль-графит), который содержит 72–90% углеродистого вещества. Линзы и пласты графита отмечаются в докембрийских толщах Южной Америки (Эквадор, Бразилия). В СССР на Петровском месторождении встречаются линзы, гнезда и полоски, содержащие до 50% и более графита, носящие название “рыбки”.

Почти все эти чисто углеродистые (шунгитовые, графитистые и др.) пачки ложатся в интервал 1,70–2,10 млрд. лет, выделяемый как крупнейшая эпоха накопления углеродистых отложений в докембрии Земли [Св.А. Сидоренко, 1976].

Таким образом, как видно из изложенного выше, углеродистое вещество в докембрии захоронялось в различных типах осадков — от самых грубозернистых (конгломераты) до самых тонкозернистых (различные илы) и хемогенных (некоторые карбонатные и кремнистые породы).

При рассмотрении углеродсодержащих пород докембрия (сланцы, гнейсы, кварциты и т.д.) обращает на себя внимание тот факт, что эти породы не являются какими-то фрагментарно-маломощными отложениями. Довольно часто это мощные (десятки, даже сотни метров) толщи, пачки, протягивающиеся на значительные расстояния. В центральной части Украинского щита графитоносные породы (сланцы, гнейсы) занимают площадь около 20 000 км². Графитосодержащие породы системы Графит (о. Мадагаскар) протягиваются с севера на юг на 650 км, причем эта система составляет большую часть докембрийского щита.

Таким образом, в докембрийских толщах захоронено огромное количество углерода, причем большая его часть, как и в фанерозе, находится в рассеянном состоянии. Исследования Св. А. Сидоренко (1968–1978 гг.) показали, что средняя распространенность углерода в осадочно-метаморфических породах докембрия в общем сопоставима с распространенностью $C_{орг}$ в осадочных породах фанерозоя. Исходя из этого, можно сделать следующий вывод: общее количество углеродистого вещества в докембрийских отложениях значительно превосходит массу $C_{орг}$, захороненную в породах фанерозоя.

Кэмерон и Джонассон [Cameron, Jonasson, 1972] установили, что глинистые сланцы архея содержат 0,7% С, а нижнепротерозойские — 1,6%. Хотя, по-видимому, эти значения несколько завышены (глины и глинистые сланцы фанерозоя, по данным ряда исследователей, содержат 0,67–1,0%С), они верно отражают факт увеличения количества углерода во времени. Значение 1,6% для PR₁ является свидетельством крупнейшего накопления углеродистого вещества в нижнем протерозое. Благодаря этим данным и ранее опубликованным [Ронов, Мигдисов, 1970], выстраивается почти единый ряд содержаний углерода в глинах и глинистых породах Земли от архея по кайнозой (в %): AR — 0,7; PR₁ — 1,6; PR₃ — 0,35; PZ — 0,7; MZ + KZ — 0,94.

Обнаружение следов жизнедеятельности даже в самых древних первично-осадочных породах Земли, определение углеводов, аминокислот и других органических соединений, а также многочисленные данные по изотопам углерода, кислорода, серы убедительно свидетельствуют о биогенной природе углеродистого вещества в осадочно-метаморфических породах докембрия [Чухов и др., 1969; Вологдин и др., 1970; Руттен, 1973; Сидоренко и др., 1972; Св. А. Сидоренко, А.В. Сидоренко, 1975; Вассоевич и др., 1975; Галимов и др., 1975; Tyler et al., Härme, 1972; Henderson, 1975; Fiebigel, 1975; Holfs, Schidlowski, 1967; Schopf, 1975; и др.].

Л и т е р а т у р а

- Алексеев А.А. Типы и генезис эклогитов максютовского метаморфического комплекса (Южный Урал) в связи с некоторыми вопросами петрологии эклогитов гнейсово-сланцевых комплексов. — Докл. АН СССР, 1973, т. 224, № 6.
- Бейли Р.В. Джеймс Х.Л. Докембрийские железорудные формации США. — В кн.: Докембрийские железорудные формации мира. М.: Мир, 1975.
- Бейтс Р.Л. Графит. — В кн.: Геология неметаллических полезных ископаемых. М.: Мир, 1965.
- Вассоевич Н.Б., Соколов Б.А. О нефтегазоносности платформенных образований докембрия. — В кн.: Корреляция докембрия. М.: Изд-во ВГФ, 1975.
- Вассоевич Н.Б., Высоцкий И.В., Корчагина Ю.И., Соколов Б.А. Геолого-геохимические предпосылки нефтегазообразования в верхнедокембрийских отложениях. — В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия. М.: Недра, 1975, вып. 4, кн. 2.
- Вологдин А.Г. Остатки организмов из шунгитов докембрия Карелии. — Докл. АН СССР, 1970, т. 193, № 5.
- Вяйрюнен Х. Кристаллический фундамент Финляндии. М.: ИЛ, 1959.
- Дубыня И.В. Графитовые месторождения Украинской ССР. М.: ГОНТИ, 1939.
- Журавлев Е.Г. О природе С_{орг} в докембрийских и палеозойских породах фундамента Западно-Сибирской плиты. — В кн.: Литология и осадочная геология докембрия. М.: Изд-во ВГФ, 1973.
- Зеленщикова К.Х., Ефанова В.А. Условия седиментогенеза метаморфической толщи протерозоя юго-восточной части Воронежского кристаллического массива. — В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия. М.: Недра, 1975, вып. 4, кн. 1.
- Маммаев Н.Ф., Черменинова И.В., Лукошков В.Н. и др. Стратиграфия свиты графитисто-кварцитовых сланцев верхнего докембрия на восточном склоне Урала. — В кн.: Ежегодник ИГГ УФАИ СССР (1970 г.). Свердловск, 1971.
- Махлаев Л.В. Докембрийская гранитная серия Таймыра и генетические ряды в ее составе: Автореф. докт. дис. Новосибирск, 1974.
- Павловский Е.В., Ескин А.С. Особенности состава и структуры архея Прибайкалья. М.: Наука, 1964.
- Равич М.Г., Климов Л.В., Соловьев Д.С. Докембрий Восточной Антарктиды. М.: Недра, 1965.
- Розен О.М. Особенности осадконакопления в раннем докембрии Кокчетавского массива. — В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия. М.: Недра, 1967, вып. 2.
- Розен О.М., Зорин Ю.М., Заячковский А.А. Обнаружение алмаза в связи с эклогитами в докембрии Кокчетавского массива. — Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 3.
- Ронов А.Б., Мигдисов А.А. Эволюция химического состава пород щитов и осадочного покрова Русской и Северо-Американской платформ. — Геохимия, 1970, № 4.
- Руттен Н. Происхождение жизни (естественным путем). М.: Мир, 1973.
- Савельев А.А. Опыт палеогеографических реконструкций на основе изучения отложений дербинской свиты нижнего протерозоя Восточного Саяна. — В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия. М.: Недра, 1966, вып. 1.
- Сидоренко А.В., Лунева О.И., Немова Т.В. Об осадочном генезисе гранулитов Колыского полуострова. — Докл. АН СССР, 1971, т. 198, № 5.
- Сидоренко А.В., Борщевский Ю.А., Сидоренко Св. А. и др. Изотопный состав элементарного углерода из метаморфических пород докембрия. — Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 2.
- Сидоренко Св. А. Главнейшие возрастные "эпохи" и основные геолого-тектонические условия накопления биогенного ор-

- ганического вещества в докембрии. — В кн.: Палеонтология докембрия и раннего кембрия: Тез. докл. Новосибирск, 1976.
- Сидоренко Св. А., Св. Юренко А.В.* Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. М.: Наука, 1975.
- Солоненко В.П.* Новый графитомосный район. — Разведка недр, 1948, № 1.
- Судовиков Н.Г.* Петрография докембрия Алданского горнопромышленного района. — В кн.: Петрография Восточной Сибири. М.: Изд-во АН СССР, 1962, т. 2.
- Трусова И.Ф.* Парагенетический анализ кристаллических сланцев нижнего архея Кокчетавского массива. — Сов. геол., 1956, № 5.
- Ферсман А.Е.* Полезные ископаемые Кольского полуострова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1941.
- Харитонов Л.Я.* Структура и стратиграфия карелид восточной части Балтийского щита. М.: Недра, 1966.
- Чухров Ф.В., Ермилова А.П., Виноградов В.И.* Об изотопном составе серы как показателе некоторых геохимических процессов в древнем докембрии. — Изв. АН СССР. Геология, 1969, № 9.
- Eskola P.* Om sambandet mellan kemisk och mineralogisk Sammansättning hos Orijärvitratens metamorfa bergarter (English summary). — Bull. Commiss. géol. Finl., 1915, vol. 44.
- Cameron E.M., Jonasson T.R.* Mercury in Precambrian shales of the Canadian shield. — Geochim. et cosmochim. acta, 1972, vol. 36.
- Fiebiger W.* Organische Substanzen in präcambrischen Itabiriten und deren Nebengesteinen. — Geol. Rutsch., 1975, Bu. 64, N 2.
- Härme M.* Signs of life in Precambrian strata in Finland. — Correl. Precambrian. Coll. Intern., 1970, Rabat; Paris, 1972.
- Henderson J.B.* Archean stromatolites in the northern Slave Province, Northwest Territories, Canada. — Canad. J. Earth. Sci., 1975, vol. 12.
- Hietanen A.* On the petrology of the Finnish quartzites. — Bull. Commiss. géol. Finl., 1938, N 122.
- Holfs J., Schidlowski M.* Carbon isotope composition of carbonaceous matter from the Witwatersrand System. — Science, 1967, vol. 155, N 3366.
- Moore C.B., Lewis C.F., Kvenvolden K.A.* Carbon and sulfur in the Swaziland sequence. — Precamb. Res., 1974, vol. 1, N 1.
- Parras K.* On the charnockites in the light of a highly metamorphic rock complex in southwestern Finland. — Bull. Commiss. géol. Finl., 1958, N 181.
- Peltola E.* On the black schists in the Outokumpu region in Eastern Finland. — Bull. Commiss. géol. Finl., 1960, N 192.
- Schopf W.* Precambrian paleobiology: problems and perspectives. — Annu. Rev. Earth and Planet. Sci., 1975, vol. 3.
- Tyler S.A., Barghoorn E.S., Barret L.P.* Anthracitic coal from Pre-Cambrian upper Huronian black shale of the Iron River District northern Michigan. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1957, vol. 68, N 10.

КАТАГЕНЕЗ КАЙНОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНОВ ВОСТОКА СССР

Катагенетические преобразования кайнозойских отложений в осадочных бассейнах Западно-Камчатско-Сахалинской и Восточно-Олюторско-Камчатской областей Востока СССР связаны со стадиями прото- и мезокатагенеза. Степень вторичных преобразований отложений устанавливалась путем изучения таких показателей, как отражательная способность витринита, изменения основных пороодообразующих компонентов, физические свойства пород и геохимические свойства рассеянного органического вещества (РОВ). Выделение в изученных толщах зон, подзон и градаций катагенеза проводилось по шкале, предложенной Н.Б. Вассоевичем (1975). Преобразования исходного ОВ в пределах различно катагенетически измененных интервалов разреза фиксируются степенью битуминизации хлороформенного битумоида (β^{XB}), вариациями соотношений в его элементном и компонентном составе.

Западно-Камчатско-Сахалинская область позднекайнозойской складчатости включает осадочные бассейны Сахалина, Западной Камчатки, Ильпинско-Вывенский бассейн в пределах Корякского нагорья и Хатырский бассейн на Чукотке. Отложения кайнозойского возраста представлены здесь терригенными терригенно-туффито-кремнистыми толщами, нередко угленосными. Геосинклинальные терригенные образования, преимущественно палеогеновые, реже миоценовые, широко распространены во всех названных бассейнах. Мощность их достигает 2,5–4 км. Песчаники и алевролиты, слагающие эти толщи, относятся к грауваккам; часто наблюдаются их литокластовые разновидности. Минеральный состав глин характеризуется полимиктовостью и постоянным присутствием гидрослюдисто-монтмориллонитовых смешанослойных компонентов.

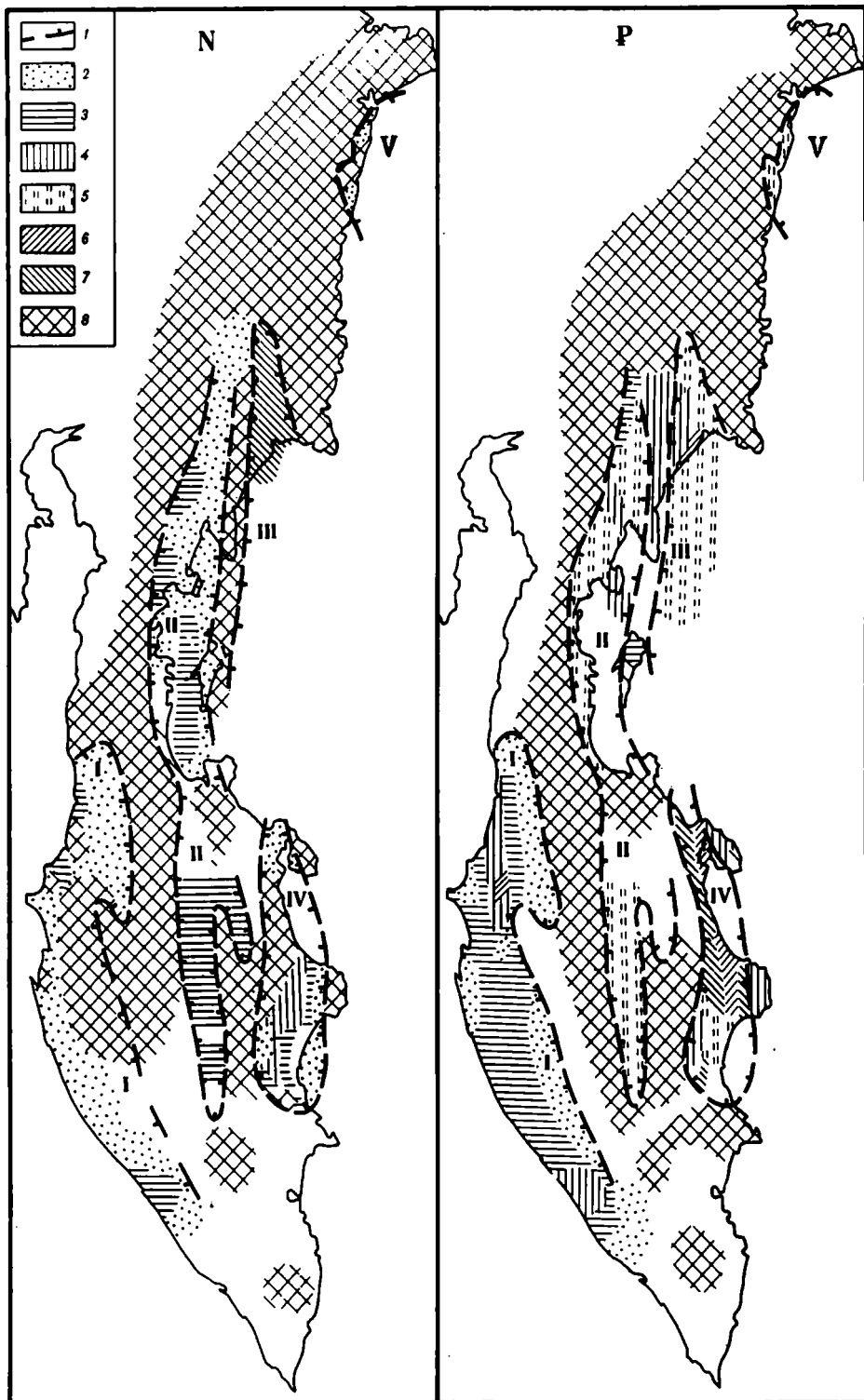
Органическое вещество терригенных геосинклинальных образований относится к гумусово-сапропелевому типу, реже к сапропелевому. Содержание $C_{орг}$ в глинистых породах несколько ниже кларкового, лишь в Тигильском районе Западной Камчатки и в отложениях Хатырского бассейна модальное значение $C_{орг}$ достигает 1%.

Терригенно-туффито-кремнистые толщи образовались на завершающих стадиях собственно геосинклинального развития бассейнов. Они имеют в основном миоценовый возраст, реже относятся к позднему палеогену. Их суммарная мощность в различных бассейнах колеблется от 1,5–3 до 4–5 км. РОВ этих толщ характеризуется преимущественно сапропелевым составом, повышенными содержаниями и значительной битуминизацией. Наиболее высокие значения указанных параметров ($X_B(A) - 0,5\%$; $\beta^{XB} - 16\%$) отмечаются в черных кремнистых аргиллитах пиленгской, даехуриинской и курасийской свит Сахалина [Ярошевич и др., 1973].

Орогенные образования позднемиоценового — плиоценового возраста представлены различными типами моласс — терригенной, терригенной угленосной и туфо-терригенной угленосной. Мощность их достигает 1,5–3 км. Модальные значения РОВ в этих отложениях близки к кларковым; состав его — гумусовый, реже сапропелево-гумусовый. Катагенетические преобразования ОВ и пород в бассейнах области позднекайнозойской складчатости отвечают грациям MK_1-MK_3 (см. рисунок).

Зона протокатагенеза (ПК) в большинстве бассейнов включает целиком орогенные образования и частично геосинклинальные. Мощность зоны изменяется от 0,3 до 2,5 км.

Характер вторичных преобразований пород на самых ранних этапах (грация PK_1) прослежен в орогенных толщах верхнего миоцена Западной Камчатки. Здесь в разрезе эрмановской свиты (N_1^3) мощностью до 0,2 км преобладают слабо уплотненные и рыхлые песчано-алевритовые туффиты. Плотность пелитовых разностей пород, глинистая фракция которых представлена монтмориллонитом,



Схемы катагенетической преобразованности кайнозойских отложений в бассейнах Камчатки
 I—V — осадочные возможно нефтегазоносные бассейны: I — Охотско-Камчатский, II — Ильпинско-Вывенский, III — Олюторско-Командорский, IV — Восточно-Камчатский; Хатырский: 1 — границы бассейнов; 2—7 — градации катагенеза: 2 — ПК, 3 — МК₁, 4 — МК₂, 5 — МК₂ и выше, 6 — МК₃, 7 — МК₄; 8 — области отсутствия отложений

не превышает $1,45 \text{ г/см}^3$. В бассейнах Сахалина, Хатырском, Ильпинско-Вывенском, где мощность орогенных образований возрастает до 2–2,5 км, наблюдаются более глубоко измененные отложения (градации ПК_{2-3} – ПК_3 – МК_1), плотность глинистых пород возрастает до 2 г/см^3 .

Модальные значения ХБ (А) в пелитовых разностях пород составляют 0,01%. В верхней части разреза (градация ПК_1) спиртобензолный битумоид преобладает над хлороформенным; отношение ХБ (А)/СБ (А) составляет 0,2–0,7. Содержание гуминовых кислот (ГК) колеблется от 0,15 до 0,6% на породу. В подзоне ПК_2 ГК исчезают, наблюдаются примерно равные соотношения СБ и ХБ экстрактов, доля ХБ (А) в РОВ составляет 0,5–3%, выход масел до 30% [Маргулис, Табояков, 1971; Шлыкова и др., 1975].

В туфокремнистых образованиях миоцена Охотско-Камчатского бассейна выявлена зональность в распределении форм кремнезема, глинистых минералов и цеолитов [Карнюшина, Супруненко, 1975]. Сверху вниз по разрезу постепенно исчезают органогенные структуры кремнистых пород, и туфодиатомиты сменяются опоками и перекристаллизованными опоками. Одновременно неустойчивые опаловые формы SiO_2 замещаются кристобалитом, который преобладает в верхней части подзоны ПК_2 , а ниже замещается кварцем. В разрезах опаловой и кристобалитовой зон SiO_2 в составе глинистой фракции пород преобладает монтмориллонит, в кварцевой — смешанослойные гидрослюдисто-монтмориллонитовые образования. Плотность пелитовых разностей пород при этом возрастает от 1,4 до $2,2 \text{ г/см}^3$.

Модальные содержания ХБ (А) в пелитовых разностях в различных бассейнах колеблются от 0,015 до 0,025%. Средние значения $\beta^{\text{ХБ}}$ — 2,5–6%. Битумоиды относятся к сингенетичным и смешанным ($\beta^{\text{ХБ}} > 5\%$) за счет мигрирующих из нижней части разреза. Элементный состав ХБ (А) в пелитовых разностях Охотско-Камчатского бассейна характеризуется следующим составом (в %): С — 81–84; О + N + S — 5–8.

В отдельных районах зона протокатагенеза охватывает геосинклинальные образования палеогена. В Ичинской впадине Западной Камчатки нижняя граница зоны ПК проходит на глубине 1,4–2 км и сечет разные стратиграфические уровни воямпольской серии (P_2 – N_1). В разрезах Тигильского антиклинория нижняя граница зоны прослеживается в толще пород тигильской серии (P_1 – P_1^{1-2}) на глубине до 0,8 км. В эту зону частично попадают палеоценовые угленосные отложения Западного Сахалина и флиш ильпинской свиты (P_3 – N_1) Ильпинско-Вывенского бассейна.

В зоне ПК геосинклинальных терригенных толщ преобразования основных обломочных компонентов наиболее четко проявляются на градации ПК_3 , где происходят их растворение и регенерация. В ассоциациях глинистых минералов преобладают монтмориллонит-гидрослюдистые образования. В нижней части подзоны ПК_3 в структуре аргиллитов появляются признаки оптической ориентировки глинистых чешуек; плотность составляет $2,2$ – $2,4 \text{ г/см}^3$.

Модальные значения ХБ (А) в пелитовых разностях на градации ПК_3 составляют 0,02%. Степень их битуминизации 5–8% (медианные значения). Элементный состав (в %): С — 78–88, Н — 8,6–12; масла 26–65%. Такой разброс значений связан со значительной примесью миграционных битумоидов, искажающих истинную картину распределения сингенетичных и параавтохтонных битумоидов в терригенных толщах палеогенового возраста.

Зона мезокатагенеза (МК) охватывает часть разреза терригенно-туф-фито-кремнистых образований эоцена — миоцена и геосинклинальные терригенные толщи палеогена. Эоцен-миоценовые отложения в Охотско-Камчатском бассейне только в пределах погруженных участков попадают в зону МК. В подзоне МК_1 плотность туфоаргиллитов составляет $2,1$ – $2,3 \text{ г/см}^3$. Среди глинистых минералов преобладают смешанослойные образования. В обломочных породах наблюдаются изменения структуры порового пространства, связанные с появлением конформных контактов между зернами.

На Сахалине нижние части разреза терригенно-туф-фито-кремнистых толщ находятся в подзоне МК_2 . Плотность пелитовых разностей пород возрастает здесь

до 2,4 г/см³. Содержание ХБ (А) в них составляет 0,02–0,04% (медианные значения). Наиболее высокие содержания ХБ (А) отмечаются в черных кремнистых аргиллитах курасийской свиты (N₁¹) Сахалино-Хоккайдского бассейна, где в среднем они составляют 0,12%. Для сингенетичных и параавтохтонных битумоидов β ХБ составляет 20%; масел в ХБ (А) — 60–78%. Остаточные битумоиды характеризуются пониженными величинами β ХБ — 2–5% и содержания масел — 20% [Баженова и др., 1978].

Терригенные геосинклинальные образования палеогена во всех рассматриваемых бассейнах связаны в основном с зоной МК. Глинистые минералы в этой зоне представлены ассоциацией смешанослойных образований, хлорита и каолинита. Медианные значения плотности аргиллитов в подзонах МК₁, МК₂ и МК₃ соответственно составляют 2,3; 2,45; 2,6 г/см³.

Модальные содержания ХБ (А) в аргиллитах терригенных геосинклинальных толщ составляют 0,02–0,04%; β ХБ изменяется от 1,5 до 13%. Во всех изученных толщах широко распространены сингенетичные, близкие к исходным битумоиды, содержание масел в которых 26–28%, С — 76–83%, Н — 8,5–12%. Обычно также фиксируются параавтохтонные битумоиды (β ХБ — 11–15%), содержание масел в которых достигает 70%. В наиболее измененных частях разреза (градация МК₃) обнаруживаются остаточные битумоиды [β ХБ — 1–4%; С — 69–75%; Н — 8–10%; (О+Н+С — 15–21%; масла — 19–31%)].

Таким образом, на подстадиях умеренного мезокатагенеза происходят процессы миграции и перераспределения битуминозных компонентов. Гипсометрические уровни главной зоны нефтеобразования (ГЗН) в бассейнах области позднекайнозойской складчатости понижаются в направлении от континента к океану. В этом же направлении растет мощность ГЗН. Например, в Охотско-Камчатском бассейне ГЗН находится на глубинах 2–4 км. В бассейнах Сахалина и Ильпинско-Вывенском глубина ГЗН достигает 3–6,5 км.

Восточно-Олюторско-Камчатская область незавершенного геосинклинального развития включает Восточно-Камчатский и Олюторско-Командорский прогибы. Кайнозойские отложения в этих прогибах представлены вулканогенно-терригенными толщами суммарной мощностью до 6–8 км.

Изученные в составе этих толщ палеогеновые и неогеновые образования сложены в основном глинистыми породами, нередко с повышенным содержанием кремнезема. Песчаники и алевролиты относятся к грауваккам и граувакковым аркозам. Обычно в разрезах этих прогибов наблюдаются покровы андезито-базальтов, туфы, туффиты и кремнистые биогенные породы, особенно характерные для флиша. Содержания РОВ в различных гранулометрических типах осадочных пород близки между собой, достигая модальных значений 0,8–1%, состав его преимущественно сапропелевый.

Катагенетические преобразования изученных пород в бассейнах Восточно-Камчатско-Олюторской области связаны со стадиями прото- и мезокатагенеза, отвечающей градациям ПК₁–МК₄.

Зона протокатагенеза охватывает разрезы неогенового флиша мощностью до 4 км (Кроноцкий район Восточно-Камчатского бассейна). По подразделениям местной стратиграфической шкалы эти отложения относятся к чажминской и тундровой свитам Богачевской серии (N₁¹), перекрывающейся таловской и оленинской свитами Тюшевской серии (N₁¹–N₁³).

Глинистые породы тюшевской серии имеют преимущественно монтмориллонитовый состав, с небольшой примесью гидрослюда и хлорита; плотность их изменяется сверху вниз от 1,5 до 2 г/см³. Основными пороодообразующими компонентами глинистых пород чажминской свиты являются монтмориллонит и смешанослойные образования. Кроме того, для них характерно повышенное содержание халцедона, что, вероятно, связано с растворением и раскристаллизацией опаловых панцирей диатомей. Плотность глинистых пород на границе зон прото- и мезокатагенеза достигает 2,35 г/см³.

Содержание ХБ (А) увеличивается вниз по разрезу от 0,005% в оленинской свите до 0,02% в чажминской свите. Степень битуминизации ОВ в нижней части зоны

ПК изменяется от 3 до 17%. Модальное значение составляет 6%. Преобладающими генетическими типами битумоидов являются сингенетические и смешанные. Вниз по разрезу отмечается некоторое увеличение содержания углерода и масел и уменьшение суммы гетероэлементов. Средние значения этих параметров для таловской свиты составляют (в %): С — 76; О + N + S — 13,9; масла — 34; смолы — 47; для чажминской свиты: С — 77; О + N + S — 12,2; масла — 35; смолы — 43.

Подзона слабого мезокатагенеза охватывает флиш ильпинской (N_1^1) и пахачинской (N_1^{2-3}) свит Олюторско-Камчатского прогиба и аналогичные образования ветловой свиты (P_3^{2-3}) Восточно-Камчатского прогиба. Ритмично переслаивающиеся песчаники, алевролиты и аргиллиты миоцена мощностью 2–4 км представлены в различных соотношениях.

Глинистые породы флишевых толщ уплотнены, аргиллитоподобны, обогащены кремнеземом. Основным минералом их в верхней части ветловой свиты является монтмориллонит. В средней части свиты преобладают смешанослойные гидрослюдисто-монтмориллонитовые компоненты. Средние значения плотности глинистых пород олигоцена составляют 2,52 г/см³. Плотность аргиллитоподобных глин в толщах миоцена меняется от 2,37 до 2,53 г/см³ в пахачинской свите и составляет 2,53–2,55 г/см³ в разрезах ильпинской свиты.

Битумоиды по генезису — сингенетичные, близкие к исходным, и параавтохтонные. Первые характеризуются содержанием ХБ (А) в пределах 0,005–0,035%, величиной $\beta^{ХБ}$ до 8,5%. В элементном составе ХБ (А) содержится (в %): С — 80,4–83,92; Н — 10,06–10,35; О + N + S — 5,73–9,54; масел — 41,8–56,2. Для параавтохтонных битумоидов количество ХБ (А) составляет 0,04–0,05%; $\beta^{ХБ}$ — 4,2–15,5%. Состав ХБ (А) этого типа (в %): С — 84,18–86,20; Н — 10,87–11,41; О + N + S — 2,39–4,95; масла — 65,4–70.

Подзона умеренного мезокатагенеза в обоих бассейнах связана с нижней частью палеогенового разреза, представленного монотонным ритмичным чередованием аркозово-граувакковых и аркозовых песчаников, алевролитов и аргиллитов в Восточно-Камчатском прогибе и аргиллитами с подчиненными по мощности прослоями граувакковых песчаников и алевролитов, лав и туфолов в Олюторско-Командорском прогибе.

В составе аргиллитов изученных разрезов преобладают диоктаэдрическая гидрослюда и хлорит, изредка отмечаются смешанослойные образования. Глинистые породы обычно рассланцованы и характеризуются оптической субпараллельной ориентировкой чешуек гидрослюдов. Плотность аргиллитов 2,6–2,7 г/см³.

Модальные содержания $S_{орг}$ для всех типов пород — 0,6–0,8%; ХБ (А) — 0,02–0,04% (при разбросе значений от 0,0003 до 0,6%); $\beta^{ХБ}$ изменяется от 0,8 до 5,3%. Битумоиды относятся преимущественно к остаточному типу и характеризуются содержаниями (в %): С — 67–76; Н — 9,5–11; О + N + S — 12–21,65; масел — 12–50; смол — 28–70; асфальтенов — 9–30 [Баженова, 1973].

В верхней части разреза Олюторского прогиба отмечаются параавтохтонные битумоиды с содержаниями (в %): ХБ (А) 0,022–0,042; $\beta^{ХБ}$ — 4,3–7,6; С — 81,75–84,58; Н — 11,24–12,55; О + N + S — 2,67–6,40; масел — 64,9–74,2.

Подзона сильного мезокатагенеза описана только в Олюторско-Командорском прогибе и охватывает самую нижнюю часть палеогеновых отложений (R^a — 10–10,2%). Минеральные новообразования в граувакках представлены следующей ассоциацией: хлорит — титанистые минералы — кварц, халцедон — кальцит. Для туфов выделяется иной ряд аутигенных минералов: хлорит — цеолит — кремнезем — кальцит — сидерит — (пренит). Аргиллиты характеризуются хлорит-гидрослюдистым минеральным составом с примесью кремнезема; плотность их достигает 2,7 г/см³.

Преобладающие в этой части разреза остаточные битумоиды характеризуются следующими содержаниями (в %): пониженным ХБ (А) — 0,003–0,011; $\beta^{ХБ}$ — 0,4–3,8; в элементном составе ХБ (А): С — 75,37–83,81; Н — 7,53–10,57; О + N + S — 6,95–14,75; масел — 28,4–39,3.

Таким образом, исследование катагенетических преобразований пород и РОВ в области незавершенного геосинклинального развития показывает, что зоны прото-

катагенеза и слабого мезокатагенеза достигают здесь значительных мощностей (по 3–4 км), что приводит к низким гипсометрическим уровням ГЗН. Палеоглубины ГЗН в Олюторско-Командорском прогибе составляют 2,5–6 км, в Восточно-Камчатском – 3,5–7 км [Баженова, 1973].

Сравнительный анализ вторичных преобразований толщ кайнозойского возраста показывает, что степень максимальных катагенетических изменений пород в области незавершенного геосинклинального развития выше (до градации МК₄), чем в области позднекайнозойской складчатости (до градации МК₃). Одновременно с этим намечается увеличение мощности зоны ПК в приокеанических бассейнах, что свидетельствует о замедлении здесь темпа катагенетических изменений.

Л и т е р а т у р а

- Баженова О.К. Восточно-Камчатский нефтегазоносный бассейн геосинклинального типа. — Тр. СВКНИИ, 1973, вып. 49.
- Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Карнюшина Е.Е. Органическое вещество терригенно-туффи-то-кремнистых формаций северо-западной части Тихоокеанского пояса. — В кн.: Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1978.
- Вассоевич Н.Б. Происхождение нефти. — Вестн. МГУ. Геология, 1975, № 5.
- Карнюшина Е.Е., Супруненко О.И. Катагенез неогеновых отложений юго-западной Камчатки. — В кн.: Вопросы геологии и нефтегазоносности Востока СССР. М.: Изд-во МГУ, 1975.
- Маргулис Л.С., Таболяков А.Я. Верхнеогеновые формации Южного Сахалина и перспективы их нефтегазоносности. — Изв. Южно-Сахалинск. отд-ния Всесоюз. геогр. о-ва, 1971, вып. 2.
- Шлыкова Т.М., Баженова О.К., Кореньков А.С. О постдиагенетическом преобразовании верхнемеловых и палеогеновых пород в южной части Корякского Нагорья. — В кн.: Вопросы геологии и нефтегазоносности Востока СССР. М.: Изд-во МГУ, 1975.
- Ярошевич М.С., Брутман В.Ш., Уткина А.И. Катагенез рассеянного органического вещества и нефтей Северного Сахалина. — Изв. Сах. отд-ния Всесоюз. геогр. о-ва. Л.: Недра, 1973, вып. 4.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА БИТУМОИДОВ ТРИАСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ АРАЛСОРСКОЙ СКВАЖИНЫ ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ

Известно, что в период диагенеза органическое вещество (ОВ) подвергается разрушительному действию окислительных факторов. В резко окислительных условиях потери ОВ достигают больших величин, при этом формируются битумоиды, которые имеют специфический облик. Работ, посвященных исследованию состава битумоидов этого типа, мало. В настоящей статье детально изучена битумоидная составляющая ОВ, которое значительно окислилось в диагенезе.

Материалом для исследования послужили континентальные красноцветные отложения Аралсорской скважины в интервале глубин 3159—6661 м. Для характеристики рассеянного органического вещества (РОВ) пород были использованы битуминологические методы анализа [Руководство..., 1966; Силина, 1973; Силина и др., 1973], газо-жидкостная хроматография (ГЖХ), рентгеновский фазовый анализ, методы инфракрасной спектроскопии (ИКС) и химико-углепетрографический [Парпарова и др., 1966].

Углепетрографическое определение стадий катагенеза РОВ в красноцветных отложениях представляет большие трудности из-за отсутствия в них обугленных рас-

Таблица 1

Катагенез обугленных растительных остатков в триасовых, юрских и меловых отложениях Аралсорского района

Площадь, скважина	Возраст отложений	Интервал отбора образца, м	Порода	N витринита	Градация катагенеза РОВ	Максимальная глубина погружения отложений, м
Аралтубесор, Г-8	Cr ₁	1463—1468	Глина	1,696	ПК ₁ —ПК ₃ (Б)	2100
	I ₂	2238—2241	"	1,726	ПК ₁ —ПК ₃ , ПК ₁ —ПК ₃ —МК ₁ (Б, Б—Д)	2700
	T ₃	2425—2434	Песчаник	1,728	МК ₁ (Д)	3000
	T ₁	2512—2522	Глина и песчаник	1,774	МК ₂ (Г)	3800
Карагай, Г-7а	Cr ₁	1110—1120	Глина	1,704	ПК ₁ —ПК ₃ (Б)	2100
	I ₂	1575—1580	Песчаник	1,720—1,724	ПК ₁ —ПК ₃ , ПК ₁ —ПК ₃ —МК ₁ (Б, Б—Д)	2700
	I ₂	1630—1635	Глина	1,714—1,722	ПК ₁ —ПК ₃ , ПК ₁ —ПК ₃ —МК ₁ (Б, Б—Д)	2800
	I ₂	1740—1745	"	1,737—1,746	МК ₁ (Д)	2800
	T ₃	1795—1800	"	1,730—1,735	МК ₁ (Д)	3300
	T ₁	2040—2045	"	1,779	МК ₂ (Г)	3800
	T ₁	2170—2173	"	1,788	МК ₂ (Г)	3600
Сорчагыл, 2	I ₃	912—915	Песчаник	1,704	ПК ₁ —ПК ₃ (Б)	2100
	I ₃	961—964	Глина	1,716	ПК ₁ —ПК ₃ (Б)	2100
	I ₁₋₂	1014—1017	"	1,728—1,732	МК ₁ (Д)	2600
	I ₁₋₂	1042—1045	"	1,728	МК ₁ (Д)	2600
	I ₁₋₂	1175—1178	Песчаник	1,728	МК ₁ (Д)	2800
	P—T	1251—1252	"	1,737—1,754	МК ₁ (Д)	3000

Таблица 2
Битуминологическая характеристика

Интервал отбора образ- ца, м	Возраст	Порода	Содержание, % на породу		
			НО	Сорг	ХБ (А)
3159—3163	T ₃	Глины с прослоями песча- ников и аргиллитов	82,3	0,20	0,018
3282—3308	T ₂ —T ₃	Аргиллиты с прослоями алевролитов и известко- вистых песчаников	85,7	0,98	0,016
3677—3680,6	T	Песчаники или алевролиты с аргиллитами	78,3	0,10	0,019
3732—4111*	T ₁	Глинистые алевролитовые породы	77,3	0,09	0,013
4132,8—4136,3*	T ₁	Глинисто-алевролитовые породы	81,2	0,065	0,007
4159,6—4160,3	T ₁	Алевролиты	75,8	0,045	0,013
4197—4200,5	T ₁	Песчано-алевролитовая по- рода	72,4	0,065	0,007
4236,4—4237,4*	T ₁	То же	75,2	0,090	0,033
4249,2—4252,9*	T ₁	Алевролитовая глина	84,5	0,090	0,024
4306—4308*	T ₁	Алевролитовый аргиллит	69,9	0,063	0,030
4333,6—4335,7	T ₁	То же	70,4	0,092	0,013
4378,8—4401*	T ₁	Глинисто-алевролитовая порода	83,2	0,058	0,024
4420,6—4555,2*	T ₁	То же	84,8	0,085	0,014
4630,5—4632	T ₁	"	77,9	0,14	0,004
4713—4715,2*	T ₁	"	68,2	0,26	0,067
4971,5—5234*	T ₁	"	74,5	0,29	0,031
5271—5283,5	T ₁	Алевролитовый мергель	76,1	0,038	0,022
5778—5925,4	P ₂	Глинисто-алевролитовая порода	70,3	0,13	0,012
6659—6661	P ₁	Аргиллит	67,8	0,18	0,020

* Определен групповой углеводородный состав масел.

** Метаново-нафтоновые УВ исследовались методом ГЖХ и рентгеноструктурным фазовым анализом.

тительных остатков, технических сложностей получения керогена из бедных ОВ пород и окисленного характера слагающих его микрокомпонентов. В связи с этим до глубины 4 км степень катагенеза РОВ по разрезу отложений Аралсорской скважины определялась по углистым включениям из пермо-триасовых, триасовых, юрских и меловых пород ряда соседних площадей Аралсорского района. Глубже 4 км она устанавливалась ориентировочно с учетом цвета лейптинитовых компонентов в керогене, пористости пород, замеров температур.

По результатам изучения обугленных растительных остатков градации катагенеза РОВ в мезозойских отложениях Аралсорского района до глубины 2,7 км — ПК₁ — ПК₃ — МК₁ (Б—Д), до глубины 3,5 км — МК₁ (Д), МК₂ (Г) достоверно зафиксированы на глубинах до 3,8 км (табл. 1). Дополнительным доказательством этих градий катагенеза РОВ в Аралсорской скважине в интервале 3159—4136 м является желтый и желто-оранжевый цвет липоидных обрывков в концентратах керогена. На больших глубинах (4—6,8 км), как уже отмечалось, стадии катагенеза РОВ предполагаются ориентировочно. По данным Б.К. Прошлякова [1972], на глубине 3,5 км общая пористость глинистых пород равна 8—12%, открытая — на 3—4% ниже. По материалам Б.А. Лебедева и др. [1976], аналогичная пористость для аргиллитов мезозойских отложений Западной Сибири характерна на глубинах порядка 2,5 км.

пород Аралсорской скважины

Элементный состав ХБ (А) , %			C/H	(C+H) / (S+N+O)	Групповой состав ХБ (А) , %				
C	H	S+N+O			масла	бензолъ- ные	спирто- бензолъ- ные	асфаль- тогено- вые кис- лоты	асфаль- тены
						смолы			
—	—	—	—	—	31,0	21,1	22,5	22,5	2,9
81,2	12,28	6,70	6,6	13,9	48,8	14,0	18,6	14,0	4,6
81,41	13,41	5,18	6,1	15,6	60,3	12,6	12,6	9,5	5,0
81,94	12,90	5,16	6,3	18,4	61,4**	11,6	22,4	4,0	0,6
79,70	12,66	7,64	6,3	12,0	48,3	7,7	33,3	8,6	2,1
—	—	—	—	—	35,3	17,6	25,9	11,8	9,4
—	—	—	—	—	44,3	17,1	22,8	12,9	2,9
81,35	13,20	5,45	6,2	17,3	83,3	1,3	12,8	1,3	1,3
84,20	13,60	2,19	6,2	44,6	67,9**	4,9	17,6	7,2	2,4
83,52	14,00	2,48	6,0	39,3	68,0**	7,3	16,9	5,6	2,2
80,07	13,15	6,78	6,1	13,7	50,0	19,0	17,2	8,6	5,2
81,81	13,11	5,10	6,2	18,7	61,5**	5,5	19,5	10,5	3,0
82,22	13,56	4,20	6,1	22,7	62,1**	6,1	25,4	4,8	1,6
—	—	—	—	—	44,4	17,8	17,8	13,3	6,7
83,63	14,00	2,37	6,0	41,2	68,6**	15,7	8,5	5,2	2,0
—	—	—	—	—	64,8**	10,5	13,3	8,6	2,8
80,80	13,89	5,31	5,8	17,8	73,6**	18,9	0,9	5,7	0,9
79,53	12,40	8,07	6,4	11,4	44,0	26,7	16,0	9,3	4,0
—	—	—	—	—	55,4	15,4	20,0	4,6	4,6

что соответствует в этом районе началу градации $МК_2$ (Г) мезокатагенеза РОВ [Парпарова, Неручев, 1971]. Общая пористость аргиллита из Аралсорской скважины с глубины 6,6 км — 5%, открытая — 2,18–0,85% [Прошляков, 1972]. В мезозойских отложениях Западной Сибири такая пористость аргиллитов характерна на глубинах 3–3,5 км, на которых РОВ преобразовано до градации $МК_2$ (Г), может быть, до начала градации $МК_3$ (Ж) мезокатагенеза. Изучение геотермического режима Аралсорской скважины показало, что в интервале глубин 3,2–6,6 км температура колеблется примерно от 78 до 160°C [Васильев, 1972]. Согласно современным исследованиям [Аммосов, Еремин, 1971; Конторович и др., 1967], в мезозойских отложениях Западной Сибири и некоторых других районах градации $ПК_1$ – $ПК_3$ (Б) протокатагенеза ОВ прослеживается до 50°C, градации $МК_1$ (Д) мезокатагенеза — до 90°C, градации $МК_2$ (Г) до 135–145°C, градации $МК_3$ (Ж) до 180°C. Основываясь на этих данных, большая часть разреза триасовых отложений Аралсорской скважины до глубины 4 км содержит РОВ, преобразованное до конца градации $МК_1$ (Д) — начала градации $МК_2$ (Г) мезокатагенеза. С глубин 4 км, как уже отмечалось, судить о степени катагенеза РОВ Аралсорской скважины можно крайне предположительно, во всяком случае она не ниже градации $МК_2$ – $МК_3$ (Г–Ж).

Таблица 2 (продолжение)

Интервал отбора образца, м	Возраст	Порода	Содержание ДСББ (А), % на поро-ду	Групповой		
				масла	бензол-ные	
						смолы
3159—3163	T ₃	Глины с прослоями песчанников и аргиллитов	0,055	80,3	3,9	
3282—3308	T ₂ —T ₃	Аргиллиты с прослоями алевролитов и известковистых песчаников	0,006	13,3	12,0	
3677—3680,6	T	Песчаники или алевролиты с аргиллитами	—	73,3	2,2	
3732—4111*	T ₁	Глинисто-алевролитовые породы	0,002	11,4	7,8	
4132,8—4136,3*	T ₁	Глинисто-алевролитовые породы	0,0019	15,4	6,6	
4159,6—4160,3	T ₁	Алевролиты	—	74,2	5,2	
4197—4200,5	T ₁	Песчано-алевролитовая порода	0,003	7,9	5,3	
4236,4—4237,4*	T ₁	То же	—	—	—	
4249,2—4252,9*	T ₁	Алевролитовая глина	0,0036	18,5	15,4	
4306—4308*	T ₁	Алевролитовый аргиллит	0,006	16,3	4,6	
4333,6—4335,7	T ₁	То же	0,013	10,8	7,7	
4378,8—4401*	T ₁	Глинисто-алевролитовая порода	0,007	11,2	6,2	
4420,6—4555,2*	T ₁	То же	0,004	13,8	4,6	
4630,5—4632	T ₁	"	0,003	8,2	10,5	
4713—4715,2*	T ₁	"	0,036	2,9	4,2	
4971,5—5234*	T ₁	"	0,009	2,9	5,8	
5271—5283,5	T ₁	Алевролитовый мергель	0,005	34,2	7,0	
5778—5925,4	P ₂	Глинисто-алевролитовая порода	0,0007	25,0	16,7	
6659—6661	P ₁	Аргиллит	0,0011	11,1	4,9	

Не исключено, что пониженная катагенетическая измененность РОВ Аралсорской скважины связана с высокой температуропроводимостью солей, играющих роль природного "холодильника" [Соболев, Парпарова, 1975].

Накопление РОВ пермо-триасовых отложений происходило в красноцветных глинисто-песчано-алевролитовых породах ($C_{орг} < 0,3\%$) в типично континентальных условиях (пресноводные и соленые озера, аллювиальные равнины) в жарком, периодически засушливом климате. Геохимическая обстановка в диагенезе была слабовосстановительная ($Fe_{общ} \sim 7,3\%$; Fe^{2+} сидерит-лептохлоритовое $\sim 1,5-4,7\%$; $Fe^{2+} \sim 0,45-2,12\%$; $Fe_{пир}$ не более $0,2\%$). Относительные потери РОВ, рассчитанные по формуле С.Г. Неручева [1969], в анаэробную фазу диагенеза составляли $50-80\%$ ¹.

По результатам углепетрографических исследований дебитуминированного керогена, РОВ из отложений баскунчакской серии нижнего триаса, а также среднего и верхнего триаса (глубина 3159—3680 м) в основном (80%) бесструктурное, буровато-коричневого цвета, с показателем преломления 1,809, больше всего напоминающее сорбомикстинит. Остальные микрокомпоненты — это черные угловатые обломки типа фюзинита (16%), желтые обрывки (4%), напоминающие липоидные микрокомпоненты и единичные (< 1%) красноватые включения, похожие на витринит.

¹ Их размеры, вероятно, несколько завышены, поскольку при расчетах не учитывались потери РОВ при катагенезе.

состав ДСББ (А) , %			Содержа- ние СББ(С), % на поро- ду	Групповой состав СББ (С) , %					ХБ (А) β _с
спирто- бензоль- ные смолы	асфаль- тогено- вые кис- лоты	асфаль- тены		масла	бензоль- ные	спирто- бензоль- ные	асфаль- тогено- вые кис- лоты	асфаль- тены	
					смолы				
2,0	7,1	6,7	0,015	7,9	5,3	31,5	47,4	7,9	9,0
17,7	42,7	14,7	0,016	15,6	3,1	26,6	46,9	7,8	1,6
10,0	10,0	4,4	0,058	5,9	2,0	13,7	39,2	39,2	19,0
31,3	19,1	30,4	0,003	9,6	3,8	38,5	46,2	1,9	14,4
13,2	54,9	9,9	0,003	17,8	5,2	39,3	34,8	2,9	10,7
9,3	9,3	2,0	0,011	10,8	5,4	24,3	43,2	16,3	28,9
13,2	34,2	39,4	0,009	5,9	2,0	18,8	53,5	19,8	10,7
—	—	—	0,013	15,9	2,3	29,5	50,0	2,3	36,6
9,2	44,6	12,3	0,009	20,5	2,3	9,1	56,8	11,3	25,7
9,3	53,5	16,3	0,008	12,5	7,5	40,0	32,5	7,5	47,6
9,2	61,5	10,8	0,006	17,9	2,6	48,7	25,6	5,2	14,1
10,0	53,8	18,8	0,005	12,5	2,1	41,7	41,6	2,1	41,4
4,6	64,2	12,8	0,004	14,3	5,2	35,1	37,7	7,7	16,5
8,1	55,1	18,1	0,005	22,8	5,3	28,1	36,8	7,0	2,9
7,5	64,7	20,7	0,014	17,9	2,6	28,2	46,2	5,1	25,7
16,2	28,9	46,2	0,013	4,3	14,3	24,6	46,8	17,0	10,7
10,6	36,8	10,5	0,006	10,4	6,3	29,2	45,8	8,3	57,8
16,6	25,0	16,7	0,004	—	—	—	—	—	9,1
14,8	56,8	12,4	0,008	9,6	1,9	26,9	50,0	11,6	11,1

ОВ из ветлужской серии (глубина 4132,8–4136,8 м) почти полностью (98%) непрозрачное в шлифах, с показателем преломления отдельных просвечивающих сероватых включений 1,837. В нем отмечаются единичные (~2%) желтые и оранжевые пленки, наиболее крупные из которых достигают длины около 1 мм. Некоторые из них гладкие и по желтоватому свечению напоминают липоидные компоненты, другие — овальные, ячеистые, ярко люминесцирующие желтым светом, похожие на водоросли. Учитывая данные этих исследований и сходные фациальные условия накопления пермо-триасовых отложений, можно предположить по всему изучаемому разрезу однотипный сорбмикстинитовый состав РОВ. При этом, поскольку оно накапливалось в типично континентальных условиях мелких водоемов, то по составу исходного материала РОВ скорее всего преимущественно гумусовое, сильно окисленное в диагенезе. Этому не противоречит содержание водорода в керогене ($H^r = 2,9-5,5\%$).

Битуминологические данные сведены в табл. 2.

Основной особенностью изученных отложений является высокое содержание хлороформенного битумоида ХБ (А) в ОВ (до 58%) при низкой концентрации последнего в породе ($C_{орг}$ не выше 0,3%). Элементный состав хлороформенного экстракта обычный для таких концентраций ОВ в породе [Зеличенко и др., 1974]. Битумоиды содержат много водорода (12,28–14,00%) при сравнительно низких значениях углерода (79,58–84,20%) и небольшой цикличности (5,8–6,6%). Групповой состав достаточно однотипен. Масляная фракция (31–83,3%) преобладает

Таблица 2 (продолжение)

Интервал отбора образца, м	Возраст	Порода	Групповой состав ХБ (А)			
			масла	бензоль- ные	спирто- бензоль- ные	
				смолы		
3159—3163	T ₃	Глины с прослоями песчаников и аргиллитов	2,8	1,9	2,0	
3282—3308	T ₂ —T ₃	Аргиллиты с прослоями алевролитов и известковистых песчаников	0,8	0,2	0,3	
3677—3680,6	T	Песчаники или алевролиты с аргиллитами	11,4	2,4	2,4	
3732—4111*	T ₁	Глинисто-алевролитовые породы	8,9	1,7	3,2	
4132,8—4136,3*	T ₁	Глинисто-алевролитовые породы	5,2	0,8	3,6	
4159,6—4160,3	T ₁	Алевролиты	10,2	5,1	7,5	
4197—4200,5	T ₁	Песчано-алевролитовая порода	4,8	1,8	2,4	
4236,4—4237,4*	T ₁	То же	30,5	0,5	4,6	
4249,2—4252,9*	T ₁	Алевролитовая глина	17,5	1,2	4,5	
4306—4308*	T ₁	Алевролитовый аргиллит	32,4	3,5	8,0	
4333,6—4335,7	T ₁	То же	7,0	2,8	2,4	
4378,8—4401*	T ₁	Глинисто-алевролитовая порода	25,5	2,3	8,1	
4420,6—4555,2*	T ₁	То же	10,2	1,0	4,2	
4630,5—4632	T ₁	"	1,3	0,5	0,5	
4713—4715,2*	T ₁	"	17,7	4,0	2,2	
4971,5—5234*	T ₁	"	6,9	1,2	1,4	
5271—5283,5	T ₁	Алевролитовый мергель	42,6	10,9	0,5	
5778—5925,4	P ₂	Глинисто-алевролитовая порода	4,0	2,4	1,5	
6659—6661	P ₁	Аргиллит	6,1	1,7	2,3	

над всеми другими, спиртобензольные смолы (0,9—33,3%) — над бензольными (1,3—26,7%), асфальтогеновые кислоты (4,8—22,5%) — над асфальтенами (0,6—9,4%). Углеводородный состав ХБ (А) также однотипен. Метаново-нафтенновые УВ (85,4—95,7% на Σ УВ) преобладают над ароматическими при практическом отсутствии тяжелой ароматики. В связи с этим коэффициент алифатичности чрезвычайно высок (5,8—31,2%). В метаново-нафтенновой фракции обнаружен однообразный спектр н-алканов (C_{14} — C_{29}). Постоянно присутствуют н-алканы с длиной цепочки C_{17} — C_{25} . Максимальная концентрация приходится на УВ с числом углеродных атомов 20. Коэффициент нечетности меньше единицы (0,99—0,77). По данным ГЖХ, метановые УВ преобладают над нафтенновыми структурами. Рентгеноструктурный анализ показал незначительное количество изо соединений в составе метаново-нафтенновой фракции. Для ДСББ (А) характерно небольшое количество масел² (2,9—34,2%), бензольных (2,2—16,7%), а также спиртобензольных (2,0—31,30%) смол. Значительная часть битумоида состоит из асфальтогеновых кислот (7,1—64,7%). Асфальтенов немного (2—20,7%), но больше, чем в ХБ (А). В СББ (С) содержится мало масел (4,3—22,8%), асфальтенов (1,9—19,8%) и бензольных смол (1,9—7,5%). В составе битумоидов преобладают спиртобензольные смолы (13,7—48,7%) и асфальтогеновые кислоты (25,6—56,8%). Масляные компоненты спиртобензольных экстрактов, как и масла ХБ (А), почти не содержат ароматических УВ.

² Три образца имеют аномально высокое количество масел: 73,3; 74,4 и 80,3%.

на Сорг. %		$\beta_{\text{С}}$ ДСББ (А)	Групповой состав ДСББ (А) на Сорг. %					$\beta_{\text{С}}$ СББ (С)
асфальто- гено- вые кис- лоты	асфаль- тены		масла	бензоль- ные	спирто- бензоль- ные	асфальто- геновые кислоты	асфаль- тены	
				смолы				
2,0	0,3	27,4	22,1	1,1	0,5	1,9	1,8	7,5
0,22	0,08	0,64	0,08	0,07	0,1	0,3	0,09	1,6
1,8	1,0	—	—	—	—	—	—	58,0
0,5	0,1	2,2	0,2	0,2	0,7	0,4	0,7	3,3
0,9	0,2	2,9	0,4	0,2	0,4	1,6	0,3	4,5
3,4	2,7	—	—	—	—	—	—	24,4
1,4	0,3	4,6	0,4	0,2	0,6	1,6	1,8	13,8
0,5	0,5	—	—	—	—	—	—	14,3
1,8	0,6	3,8	0,7	0,6	0,3	1,7	0,5	9,6
2,7	1,0	9,5	1,5	0,4	0,9	5,2	1,5	12,5
1,2	0,7	14,1	1,5	1,1	1,3	8,7	1,5	6,6
4,3	1,2	12,1	1,3	0,7	1,2	6,5	2,4	8,6
0,8	0,3	4,7	0,6	0,2	0,2	3,0	0,7	4,7
0,4	0,2	2,1	0,2	0,1	0,2	1,2	0,4	3,6
1,3	0,5	13,8	0,4	0,6	1,0	8,9	2,9	5,4
0,9	0,3	3,1	0,1	0,2	0,5	0,9	1,4	4,5
3,3	0,5	13,2	4,6	1,0	1,4	4,8	1,4	15,7
0,8	0,4	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	3,1
0,5	0,5	6,1	0,7	0,3	0,9	3,6	0,8	4,4

По формальным признакам — высокой концентрации ХБ (А) в ОВ и высокому коэффициенту алифатичности почти все битумоиды Аралсорской скважины можно было бы отнести к эпигенетичным образованиям. Однако тщательный анализ полученных данных позволил считать их сингенетичными.

С.С. Филатов и др. [Филатов, Черников, 1967] соответствующими расчетами показали, что ОВ может на 95% расходоваться на восстановление минеральных компонентов в период диагенеза. Нами был проведен такой же расчет для некоторых образцов. В итоге было получено значительное снижение битуминоидного коэффициента (6,2 против 14,4; 3,6—10,8; 6,7 — 28,9; 1,2 — 10,8; 18,4 — 36,7; 16,3 — 47,6; 10,8 — 41,4%). Для двух образцов с высокой концентрацией ХБ (А) в ОВ, равной 36,7% (глубина 4236—4237 м) и 47,6% (глубина 4306—4308 м), были изготовлены люминесцентные шлифы. А.Р. Беликова диагностировала битумоиды этих образцов как сингенетичные. ОВ было отнесено к гумусовому типу, значительно окисленному в период диагенеза. Большая однотипность битумоидов в широком интервале глубин, а также специфический облик ХБ (А) ³ и низкие коллекторские свойства пород Аралсорской скважины также позволяют отнести изученные битумоиды к сингенетичным. Таким образом, экспериментальный материал по этой скважине является отличной иллюстрацией известной закономерности Успенского — Вассоевича. Действительно, накопление РОВ происходило в резко окислитель-

³ В основном состоят из метановых УВ.

Т а б л и ц а 2 (окончание)

Интервал отбора образ- ца, м	Возраст	Порода	Групповой состав СББ (С)			
			масла	бензолъ- ные	спирто- бензолъ- ные	
				смолы		
3159—3 63	T ₃	Глины с прослоями песча- ников и аргиллитов	0,6	0,4	2,4	
3282—3308	T ₂ —T ₃	Аргиллиты с прослоями алевролитов и известко- вистых песчаников	0,3	0,05	0,4	
3677—3680,6	T	Песчаники или алевролиты с аргиллитами	3,4	1,3	7,9	
3732—4111*	T ₁	Глинисто-алевролитовые породы	0,3	0,1	1,2	
4132,8—4136,3*	T ₁	Глинисто-алевролитовые породы	0,8	0,2	1,8	
4159,6—4160,3	T ₁	Алевролиты	2,6	1,3	5,8	
4197—4200,5	T ₁	Песчано-алевролитовая по- рода	0,8	0,3	2,6	
4236,4—4237,4*	T ₁	То же	2,4	0,3	4,3	
4249,2—4252,9*	T ₁	Алевролитовая глина	2,0	0,2	0,9	
4306—4308*	T ₁	Алевролитовый аргиллит	1,6	0,9	5,0	
4333,6—4335,	T ₁	То же	1,2	0,2	3,2	
4378,8—4401*	T ₁	Глинисто-алевролитовая порода	1,1	0,2	3,6	
4420,6—4555,2*	T ₁	То же	0,7	0,2	1,6	
4630,5—4632	T ₁	"	0,8	0,2	1,0	
4713—4715,2*	T ₁	"	1,0	0,1	2,5	
4971,5—5234*	T ₁	"	0,2	0,2	1,2	
5271—5283,5	T ₁	Алевролитовый мергель	1,6	1,0	4,6	
5778—5925,4	P ₂	Глинисто-алевролитовая порода	—	—	—	
6659—6661	P ₁	Аргиллит	0,4	0,1	1,2	

ных условиях, что привело к "выгоранию" большей части ОВ. В результате в составе ОВ произошло накопление наиболее стойких соединений битумоидных компонен- тов. Отсюда высокий битумоидный коэффициент и определенная специфика ХБ (А), ДСББ (А) и СББ (С).

Ранее отмечался однотипный состав битумоидов в исследованном интервале глубин. Это дало возможность подсчитать суммарный групповой состав ХБ (А), ДСББ (А), СББ (С) по разрезу и суммарный групповой состав всех извлеченных битумоидов. Как видно на рисунке, ХБ (А) на 87% состоит из масел (60%), спирто-бензольных смол (20%) и асфальтогеновых кислот (7%). Лишь 13% приходится на долю бензольных смол (11%) и асфальтенов (2%).

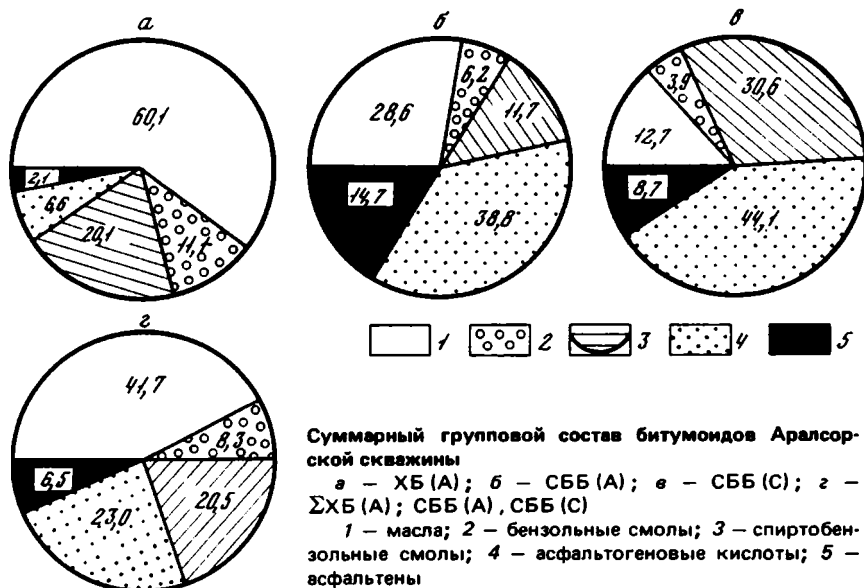
Установлено, что наиболее прочно связаны с породой три компонента — спирто-бензольные смолы, асфальтогеновые кислоты и асфальтены, причем на долю послед- них приходится значительный процент, особенно в случае гумусового ОВ. Изучение суммарного группового состава ДСББ (А) показало, что этот битумоид обычно беден как маслами (29%) и бензольными смолами (6%), так и, подчеркиваем, спиртобензольными смолами (12%). Количество асфальтенов также незначительно (15%). На долю асфальтогеновых кислот приходится 39%. Особенности группово- го состава ДСББ (А) можно объяснить следующим образом. Спиртобензольные смолы битумоидов пород с низким содержанием ОВ, по всей видимости, имеют нейтральный характер (состоят из эфиров). В силу этого они плохо сорбируются по- родой и при экстракции легко переходят в ХБ. Асфальтенов мало в составе ДСББ (А),

на Сорг, %		$\Sigma\beta$	Групповой состав на Сорг, % (Σ)				асфаль- тены
асфаль- тогено- вые кис- лоты	асфаль- тены		масла	бензолы- ные	спирто- бензолы- ные	асфаль- тогено- вые кис- лоты	
				смолы			
3,5	0,6	43,9	25,5	3,4	4,9	7,4	2,7
0,75	0,1	3,84	1,18	0,32	0,80	1,27	0,27
22,7	22,7	—	—	—	—	—	—
1,5	0,06	19,9	9,4	2,0	5,1	2,4	0,86
1,6	0,1	18,1	6,4	1,2	5,8	4,1	0,6
10,5	4,0	—	—	—	—	—	—
7,4	2,7	29,1	6,0	2,3	5,6	10,4	4,8
7,2	0,3	—	—	—	—	—	—
5,4	1,1	39,1	20,0	2,0	5,7	8,9	2,8
4,1	0,9	69,6	35,5	4,8	13,3	12,0	3,4
1,7	0,3	34,8	9,7	4,1	6,9	11,6	2,5
3,5	0,2	62,1	27,9	3,2	12,9	14,3	3,8
1,8	0,4	25,9	11,5	1,4	6,0	5,6	1,4
1,3	0,3	8,6	2,3	0,8	1,7	2,9	0,9
2,5	0,3	44,9	19,1	4,7	4,7	12,7	3,7
2,1	0,8	18,3	7,2	1,0	3,1	3,9	2,5
7,2	1,3	86,7	48,8	12,9	6,5	15,3	3,2
—	—	12,7	—	—	—	—	—
2,2	0,5	21,6	7,2	2,1	4,4	6,3	1,8

вероятно, потому, что при диагенетическом окислении происходит разрушение той части ОВ, которая способна давать эти компоненты. Большое количество асфальтогеновых кислот (39%) является результатом воздействия на ОВ окислительных условий в диагенезе. Состав СББ (С) обычно весьма разнообразен и зависит от различных причин. В нашем случае мы вновь сталкиваемся с определенной спецификой группового состава, которая уже наметилась ранее. В битумоидах преобладают кислородсодержащие фракции — спиртобензолные смолы (31%) и асфальтогеновые кислоты (44%).

Суммарный групповой состав показывает, что битумоиды, выделенные из пород Аралсорской скважины, состоят в основном из трех компонентов — масел (42%), спиртобензолных смол (20%) и асфальтогеновых кислот (23%).

Таким образом, в гумусовом ОВ, сильно окисленном в период диагенеза, накапливаются масла, асфальтогеновые кислоты и спиртобензолные смолы. Окислительные условия не способствуют образованию и сохранению нафтеновых и ароматических структур, а также бензолных смол и асфальтенов. Можно предполагать, что на восстановление минеральной части расходуется углерод, входящий в системы, наиболее им обогащенные. Из состава ОВ в резко окислительных условиях уходят почти все структурные единицы, которые при последующем преобразовании ОВ могут давать циклические структуры — нафтеновые и ароматические УВ, бензолные смолы и асфальтены. Можно также предполагать, что спиртобензолные смолы и асфальтогеновые кислоты являются следствием воздействия окислительных



условий на ОВ в период диагенеза. Отсюда все своеобразие состава битумоидов пород с низкой концентрацией ОВ. Мерой превращенности гумусового ОВ, которое формировалось в окислительных условиях, может служить отношение суммы масел, спиртобензольных смол и асфальтогеновых кислот к сумме бензольных смол и асфальтенов. Для суммарного ХБ (А) это отношение равно 6,6, для СББ (А) — 3, для СББ (С) — 6. В среднем для всего разреза эта величина равна 5,7.

Весьма интересна структура битумоидов пород с $C_{орг}$ ниже кларковых значений.

И.А. Зеличенко и др. [1974] исследовали ОВ низких концентраций ($C_{орг} < 0,6\%$) в интервале протокатагенеза градаций $ПК_1$ — $ПК_3$ (Б) и мезокатагенеза градаций $МК_1$ — $МК_2$ (Д—Г). Авторы отмечают большую однотипность ХБ (А) независимо от типа ОВ и его катагенетической преобразованности. По данным ИКС, все битумоиды содержали в своем составе при пониженной ароматичности алифатические эфиры, карбоновые кислоты (в бензольных смолах) и фталаты (в спиртобензольных смолах).

В.И. Клиндухов и др. [1974] считают, что структуры типа фталатов типичны для синбитумоидов пород с $C_{орг}$ менее 0,1%.

И.А. Шакс и др. [Шакс, Файзуллина, 1974] нашли фталаты в синбитумоидах сапропелевого ОВ низких концентраций на стадиях протокатагенеза градаций $ПК_1$ — $ПК_3$ и мезокатагенеза градаций $МК_1$ — $МК_2$ (от БД до Ж включительно).

Н.А. Агеева и др. [1975] обнаружили фталаты и алифатические эфиры в синбитумоидах гумусового ОВ ($C_{орг} = 0,10$ — $0,35\%$) на стадиях протокатагенеза градаций $ПК_1$ — $ПК_3$ (Б).

По заключению И.А. Половниковой (данные ИКС) асфальтово-смолистая часть ХБ (А) Аралсорской скважины характеризуется низкой ароматизованностью и наличием в составе кислот алифатических эфиров и главным образом фталатов.

Весь этот материал свидетельствует об определенной специфике состава битумоидов РОВ разных типов при низких его концентрациях в породе на стадиях катагенеза от $ПК_1$ — $ПК_3$ (Б) до $МК_2$ (Ж). Это специфика, вероятно, является следствием известной закономерности Успенского — Вассоевича.

Не менее интересна структура синбитумоидов РОВ ($C_{орг}$ выше кларковых) и углей на стадиях мезокатагенеза выше градаций $МК_4$ (К).

В.И. Клиндухов и др. [1974] на основании большого фактического материала утверждают, что наличие фталатов в битумоидах на этих стадиях является признаком высокой преобразованности РОВ под действием факторов катагенеза.

Е.А. Глебовская [1971, Глебовская и др., 1974] неоднократно указывала на появление фталатов и алифатических эфиров в битумоидах углей и РОВ высоких градаций ($AK_1 - AK_4$) апокатагенеза (выше К). При термодеструкции бурого угля в лабораторных условиях фталаты появляются в составе битумоидов на этапах, соответствующих апокатагенезу градации $AK_1 - AK_4$ (выше К).

И.А. Шакс и др. [Шакс, Файзуллина, 1974] впервые обнаружили в составе битумоидов сапропелевого ОВ фталаты на стадиях апокатагенеза градации $AK_1 - AK_4$ (выше К).

Н.П. Силина исследовала коллекцию гумусовых углей в интервале метаморфизма от стадии Б до стадии А. С помощью ИКС [Шакс, Файзуллина, 1974] было установлено, что после коксовой стадии в ХБ (А) появляются алифатические эфиры, ароматичность системы резко снижается. На базе проведенной работы было сделано предположение, что, кроме уже известных для зоны катагенеза реакций ароматизации и метанизации битумоидной структуры [Глебовская, 1971], имеет место реакция образования кислородсодержащих структур типа алифатических эфиров на тощей и антрацитовых стадиях метаморфизма. Появление этих структур, вероятно, происходит в результате молекулярной перестройки битумоида, а источником кислородсодержащих соединений, возможно, является нерастворимая часть угля. Процесс ароматизации как бы сменяется процессом накопления кислородсодержащих структур нейтрального типа в битумоиде при его продолжающейся метанизации. Видимо, этот тип реакций также ведет к образованию устойчивых структур и появляется в тот момент, на таких стадиях метаморфизма, на которых реакции ароматизации уже затухают. Одновременно с появлением алифатических эфиров отмечается увеличение количества гетероэлементов, асфальтогеновых кислот и спиртобензольных смол в ХБ (А) гумусовых углей.

Таким образом, наблюдается одна удивительная особенность низких концентраций ОВ различных типов — битумоиды содержат в своем составе фталаты и алифатические эфиры уже в протокатагенезе градации $PK_1 - PK_3$ (Б). Эти же структуры характерны для битумоидов углей и РОВ (C_{org} выше кларковых) различных типов, но на высших стадиях катагенеза (выше градации MK_4). Можно предположить, что РОВ (C_{org} выше кларковых) и концентрированные формы ОВ заканчивают свою катагенетическую историю накоплением в составе битумоидов фталатов и (или) алифатических эфиров. В отличие от этих разновидностей катагенетическая история ОВ низких концентраций различных типов начинается в значительно преобразованном виде — в составе битумоидов уже имеются кислородсодержащие структуры нейтрального типа (фталаты, алифатические эфиры). Эти соединения, по всей видимости, сосредоточиваются в спиртобензольных смолах и асфальтогеновых кислотах. Диагенетическое окисление сводит к минимуму катагенные реакции ароматизации битумоидов. Оно нивелирует исходное ОВ на стадии диагенеза, и дальнейшее преобразование битумоидов различных типов ОВ в зоне катагенеза идет по единому плану. С одной стороны, происходит метанизация битумоида, с другой — молекулярная перестройка кислородсодержащих структур.

Небольшой объем исследованного материала по более чем 3-километровому разрезу красноцветных отложений не дает возможности сделать обобщающих выводов по катагенному преобразованию битумоидов РОВ Аралсорской скважины. Однако некоторые суждения по этому вопросу могут быть высказаны (см. табл. 2). Большая протяженность разреза позволила зафиксировать не только усиление процесса битумообразования, но и его затухание. Начиная с глубин 3677–3680 м в ОВ нарастает концентрация битумоидных компонентов. Если увеличение $\beta_C^{XB(A)}$ связано с усиленной генерацией ОВ масел и частично спиртобензольных смол, то повышение $\beta_C^{ДСББ(C)}$ происходит в основном за счет асфальтогеновых кислот, а повышение $\beta_C^{СББ(C)}$ — также за счет спиртобензольных смол. На глубине 4306–4308 м концентрация ХБ (А) в ОВ достигает предельных значений⁴, после чего наблюдается понижение $\beta_C^{XB(A)}$, одновременно по данным элементного и группового анализа

⁴ $\beta_C^{XB(A)}$ на глубине 5271–5283 м не принята во внимание.

отмечается "окисление" битумоида. Для ДСББ (А) снижение битумоидного коэффициента происходит глубже 4333 м. Для СББ (С) это фиксируется выше, до глубин 4159–4160 м.

Таким образом, в изученном разрезе Аралсорской скважины процесс интенсивного битумообразования приурочен к интервалам 3677–3680 и 4713–4715 м, что соответствует концу градации МК₁ — началу градации МК₂ мезокатагенеза и имеет обычную направленность. И далее гумусовое ОВ, значительно окисленное в диагенезе, в зоне катагенеза генерирует битумоиды, в которых преобладают масла, асфальтогеновые кислоты и спиртобензолные смолы. Усиление действия катагенетических факторов на ОВ приводит к повышению в составе битумоидов масляных и кислородсодержащих структур. Следовательно, условия диагенеза самым существенным образом влияют и на катагенетическую направленность преобразования ОВ.

Л и т е р а т у р а

- Агеева Н.А., Шакс И.А., Парпарова Г.М. Роль диагенетических процессов в формировании типов рассеянного органического вещества в глинистых породах угленосной толщи нижнего неогена Донецкого бассейна. — Тр. Перм. политехн. ин-та, 1975, вып. 1.
- Аммосов И.И., Еремин И.В. Палеотемпература главного этапа нефтеобразования. — В кн.: Проблемы диагностики условий и зон нефтеобразования. М., 1971.
- Васильев Ю.М. Геотермические особенности разреза Аралсорской сверхглубокой скважины. — В кн.: Аралсорская сверхглубокая скважина. М.: Недра, 1972. (Тр. Ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им Губкина.; Вып. 100).
- Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геологии. Л.: Недра, 1971.
- Глебовская Е.А., Иванцова В.В., Бабинкова Н.И. и др. Эталоны ИК-спектров поглощения битумоидов для диагностики стадий метаморфизма органического вещества пород и углей. — Тр. ВНИГРИ, 1974, вып. 353.
- Зеличенко И.А., Парпарова Г.М., Шакс И.А. Особенности состава рассеянного органического вещества низких концентраций в глинистых породах меловых отложений Западно-Сибирской низменности. — Тр. ВНИГРИ, 1974, вып. 355.
- Конторович А.Э., Бабина Н.М., Богородская Л.И. и др. Нефтепроизводящие толщи и условия образования нефти в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. Л.: Недра, 1967.
- Клиндухов В.П., Сурзова Н.З., Глебовская Е.А. и др. Эфир фталевой кислоты в битумоидах пород как показатель высокого метаморфизма ОВ. — Тр. ВНИГРИ, 1974, вып. 353.
- Лебедев Б.А., Аристова Г.Б., Бро Е.Г. и др. Влияние эпигенетических изменений на параметры коллекторов и покрышек в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. — Тр. ВНИГРИ, 1976, вып. 361.
- Неручев С.Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л.: Недра, 1969.
- Парпарова Г.М., Неручев С.Г. Вещественно-петрографический состав рассеянного органического вещества мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности. — Тр. ВНИГРИ, 1971, вып. 294.
- Парпарова Г.М., Чистякова А.С., Крылова Л.И. К вопросу о методике изучения рассеянного органического вещества пород. — Бюл. НТИ. Литол. и полезн. ископ., 1966, вып. 18.
- Прошляков Б.К. Вторичные изменения в терригенных породах разреза Аралсорской сверхглубокой скважины. — В кн.: Аралсорская сверхглубокая скважина. М.: Недра, 1972. (Тр. Ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им. Губкина.; Вып. 100).
- Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород/ В.А. Успенский, К.Ф. Родионова и др. Л.: Недра, 1966.
- Соболев В.С., Парпарова Г.М. О метаморфизме рассеянного органического вещества палеозойских и мезозойских отложений восточной части Прикаспийской впадины в связи с их нефтегазоносностью. — Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 5.
- Силина Н.П. Методика определения группового и группового углеводородного состава битумоидов. — Тр. ВНИГРИ, 1973, вып. 345.
- Силина Н.П., Батова Г.И., Шубина В.Н., Плотникова Т.В. Экспресс-метод извлечения битумов из пород. — Тр. ВНИГРИ, 1973, вып. 345.
- Филатов С.С., Черников К.А. К вопросу о диагностике эпигенетических битумоидов с помощью битумоидного коэффициента. — Бюл. НТИ, Геол. месторожд. полезн. ископ. Регион. геол., 1967, вып. 3.
- Шакс И.А., Файзуллина Е.М. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества. Л.: Недра, 1974.

К ВОССОЗДАНИЮ ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННОЙ ИСТОРИИ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД – ВОЗМОЖНЫХ ИСТОЧНИКОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

На современном этапе развития нефтяной геологической науки чрезвычайно важное значение приобретает изучение постседиментационных изменений глин в различных осадочных бассейнах. Необходимость такого исследования диктуется той связью между трансформацией глинистых пород в катагенезе и эмиграцией из них нефтяных углеводородов (УВ), которая установлена в относительно недавнем прошлом [Powers, 1967; Burst, 1969]. Действительно, перестройка минерального состава глин в катагенезе — явление настолько широко распространенное, что оно уже прослежено на примере различных отложений в седиментационных бассейнах различных типов практически на всех континентах. Наиболее выраженным на этом этапе является процесс изменения разбухающих компонентов глин: монтмориллонитов и смешанослойных образований с разбухающими межслоевыми промежутками, а также других слоистых силикатов глин, содержащих межслоевую (вермикулиты) либо цеолитную (пальгорскиты и сепиолиты) воду. С дегидратацией этих глинистых минералов связана, по-видимому, наиболее мощная волна миграции флюидов (в том числе нефтяных) из глинистых пород. С уходом прочно связанной межслоевой воды происходит значительное сокращение объема глинистых пород, достигающее в преимущественно монтмориллонитовых глинах 8—12%. В глинах, где разбухающий компонент составляет лишь определенную часть в полиминеральной смеси, количество флюидов, покидающих породу в катагенезе, будет соответственно меньшим.

Естественно ожидать, что чем меньше связанной воды было выведено из глинистых пород в мезокатагенезе, тем менее выражена была и эмиграция из них микро-нефти, даже если учитывать высокую растворяющую способность переуплотненной прочно связанной воды. В осадочно-породных бассейнах нефтепроизводящие отложения находятся на больших глубинах. В связи с этим вопрос о "вкладе" той или иной потенциально нефтепроизводящей толщи, вышедшей или находящейся в зоне мезокатагенеза, которая отвечает главной фазе нефтеобразования (ГФН) [Вассоевич и др., 1969], нельзя решать, не ответив прежде всего на другой вопрос: сколь велика была возможность эмиграции из нее нефтяных и газообразных флюидов, масштабы которой во многом зависят от количества выжатой при дегидратации разбухающих глин связанной воды. Ответ на этот вопрос не является простым. После завершения второй и третьей фаз дегидратации [Perry, Hower, 1972] компоненты глин, содержавшие межслоевую или другую связанную воду, в результате значительной перестройки структуры межпакетных промежутков, вызванной направленным изоморфизмом в катионных позициях октаэдрических и тетраэдрических слоев пакета полностью исчезают из состава породы.

Воссоздать первоначальный облик глин по каким-либо особенностям минералов-производных, т.е. тех, которые возникли при перестройке разбухающих или сильно деградированных глин, за исключением ряда случаев, почти невозможно. Дело в том, что устойчивыми формами глинистого вещества на относительно больших глубинах (на стадии позднего катагенеза и метагенеза) являются гидрослюда и железисто-магнезиальный хлорит, которые распространены чрезвычайно широко, несмотря на то, что с катагенезом связано возникновение целой гаммы других глинистых минералов: накрита, диккита, пирофиллита, а также различных упорядоченных смешанослойных образований, например хлорит-вермикулита или хлорит-монтмориллонита. Однако перечисленные минералы имеют локальное распространение и, как правило, связаны с породами, характеризующимися хорошо выраженным поровым пространством. Лишь при преимущественно бентонитовом типе исходного глинистого вещества трансформация в катагенезе приводит к появлению метабентонитов, или так называемых калиевых бентонитов, дающих весьма характерную дифрактометрическую картину [Ратеев, Градусов, 1971]. Воссоздание первичного облика других глин по минералам-производным с помощью применяемых ныне методов исследования сильно затруднено.

Таким образом, исследователь, изучающий глинистую толщу, которая находится на поздних стадиях катагенеза или ранних этапах метагенеза, оказывается, как правило, не в состоянии ответить на вопрос: были ли глинистые минералы — иллит и хлорит, которые преобладают в сильно преобразованных осадочных породах, первоначально отложены вместе с другими составляющими этих пород либо возникли в катагенезе при перестройке (трансформации) содержащих межслоевую или цеолитную воду слоистых (и псевдослоистых) силикатов. Обычно признаком присутствия преобразованных разбухающих глин считается асимметрия рефлекса 001 иллита на дифрактометрической кривой воздушно-сухого ориентированного препарата (более пологий склон в сторону малых углов), которая исчезает после насыщения препарата глицерином или этиленгликолем. Последнее сопровождается подъемом уровня фона в прилегающей к рефлексу малоугловой области дифрактограммы. Другим свидетельством присутствия в глинах разбухающих оснований может считаться асимметрия первого рефлекса хлорита на кривой прокаленного препарата (асимметрия в сторону больших углов), которая говорит о наличии остаточных смешанослойных образований хлорит-монтмориллонитового ряда.

Подобные "улики", однако, не дают оснований для вывода о первоначально монтмориллонитовом составе изучаемых глин, так как наличие смешанослойных образований с небольшим содержанием разбухающих пакетов (5–20%) характерно для тех глин, которые погружены на большие глубины [Коссовская и др., 1971] и, вообще говоря, свидетельствует лишь об устойчивости образований этого типа в зоне воздействия повышенных температур и давлений. К тому же глины первоначально иллитового либо хлорит-иллитового состава практически всегда содержат в том или ином количестве деградированные разности, дающие сходную с описанной выше дифракционную картину. Поэтому единственно разумным подходом к воссозданию докатагенетического состава глин в последнее время был чисто геологический: исследовались глины в составе одного и того же литолого-стратиграфического комплекса, начиная от периферийной части бассейна, где они никогда не погружались на значительные глубины и, следовательно, не претерпели существенной трансформации, до центральных наиболее прогнутых его зон, где эти глины подверглись существенной перестройке [Теодорович, Конюхов, 1970; Burst, 1959]. Подобный подход, однако, не всегда возможен. Глины нередко либо накапливались лишь в центральных частях седиментационных бассейнов, либо могли быть размыты в периферических его участках. Наконец, в различных зонах, принадлежащих к единой седиментационной области, могли отлагаться глины совершенно различного состава [Конюхов, 1976], так что прямое их сопоставление невозможно. Поэтому не всегда рассмотренный выше прием гарантирует правильность результата.

Определенные надежды в отношении решения проблемы воссоздания первичного минерального облика глинистых пород дает применение К-Аг метода. Этот метод, сыгравший огромную роль в геохронологических исследованиях, в последнее время был использован для датировки "немых" глинистых толщ древнего, палеозойского и позднепротерозойского возраста. Однако полученные значения возраста оказывались, как правило, сильно заниженными. При этом выявилась интересная зависимость: чем большее погружение в недра испытали глинистые породы, тем большую ошибку давал К-Аг метод при определении их возраста [Р. Гаррелс, сообщение в МГУ, 1973 г.]. Последнее обстоятельство дает, как нам кажется, возможность использовать Аг/К отношение для другой цели: определения степени трансформации глинистого вещества в катагенезе.

В количественном выражении величина этого отношения в глинистых породах осадочного генезиса складывается: из первоначального содержания К и Аг в пелитовых частицах, послуживших минеральным каркасом породы; из количества К и Аг, поглощенных глинистой частицей либо на путях переноса, либо при ее образовании на диагенетической стадии существования осадка; наконец, из количества К, вошедшего в породу на этапе катагенетического и метагенетического ее преобразования. Таким образом, на каждом этапе литогенеза величина Аг/К отношения в седиментитах может быть существенно разной не только в силу естественного во времени распада радиоактивного калия, но также из-за наложения вторичных процессов.

Как показано в ряде работ, посвященных радиологическому исследованию современных и древнечетвертичных осадков в морях и океанах [Крылов и др., 1973], терригенные калийсодержащие компоненты осадков в большинстве случаев сохраняют величину отношения, близкую к той, которая была характерна для исходных материнских пород. Это, однако, не означает, что при эрозии последних не изменяются содержания К и Аг в продуктах выветривания. Значительные потери К происходят при гидролизе исходной породы в коре выветривания. Даже при относительно слабой деградации в областях денудации терригенный глинистый материал, если он представлен иллитом, теряет определенное количество К. Это является следствием измельчения исходного материала, уменьшения размеров кристаллитов, слагавших древнюю породу, что в свою очередь ведет к частичной потере Аг.

Вероятно, что при преобладании в областях сноса физических процессов выветривания потери К в какой-то мере компенсируются выносом Аг, поэтому величина Ag/K отношения в осадках, образованных производным (терригенным) глинистым материалом, остается близкой к величине этого отношения в материнских породах. Можно думать, что в ряде случаев происходит даже некоторое завышение его значений в осадках, которое обусловлено преимущественным выносом К. Наиболее типичным примером этого являются деградированные разности иллита, возникшие при размыве древних слабо метаморфизованных толщ. Кристаллическая решетка этих минеральных составляющих современных осадков не претерпела существенного изменения при эрозии и транспортировке.

С определенными допущениями, по-видимому, можно принять, что Ag/K отношение в терригенном глинистом материале, поступающем в бассейн седиментации, отражает в целом возраст размываемых на водоразделах осадочных и метаморфизованных толщ. При достаточно долгом пребывании в морской воде деградированные разности иллита, видимо, адсорбируют некоторое количество К, потерянного при эрозии материнских пород, что способствует восстановлению прежнего соотношения К и Аг. В диагенезе исходное содержание К в глинистых илах практически не изменяется, так как с этим этапом связана преимущественная адсорбция глинистыми частицами ионов Mg [Powers, 1959].

Если во вновь сформированном осадке, помимо терригенных слоистых силикатов, унаследованных от древних толщ, в большом количестве содержится также глинистый материал, возникший в корах выветривания, почвах или в самом бассейне седиментации, то величина Ag/K отношения будет, по всей видимости, определяться соотношением этих элементов в калийсодержащих кластических компонентах: биотите, калишпатах, роговой обманке, а также в глауконите. Эти компоненты глинистых илов также не претерпевают существенных изменений в диагенезе. При погружении литифицированных илов на глубины, для которых характерен относительно жесткий термобарический режим, т.е. уже в зоне катагенеза, начинается процесс разложения или трансформации многих неустойчивых при повышенных температурах и давлениях минеральных структур. Он приводит к элиминации значительной части калийсодержащих кластических минералов не только в глинистых породах, но и в смежных горизонтах крупнозернистых терригенных образований: песчаниках, алевролитах и конгломератах.

Высвобождающийся К быстро поглощается глинистым материалом, который в катагенезе также подвергается существенной, иногда коренной структурной перестройке. Потеря разбухающими и деградированными глинами межслоевой воды сопровождается выносом обменных катионов и фиксацией К (если трансформация пошла по пути иллитизации разбухающих глинистых фаз), который занимает освободившиеся позиции в межслоевых промежутках глин, построенных по трехэтажному мотиву. Фиксацией К как бы завершается перестройка алюмосиликатных пакетов до иллита. Абсорбция К такой глинистой породой не сопровождается адекватным приобретением Аг (последний способен удерживаться внутри кристаллической решетки силикатов). При трансформациях в катагенезе не происходит и выноса этого элемента, так как калийсодержащие слоистые силикаты сохраняют Аг в условиях относительно низкотемпературного прогрева, т.е. до 250–300°С [Афанасьев и др., 1973].

При перестройке монтмориллонита в иллит в самом трехэтажном пакете минерала происходят лишь изоморфные замещения: Si на Al, Al на Fe и др. Приобретение глинистыми породами избыточного K в катагенезе приводит к значительному сдвигу величины Ag/K отношения, что отражается в снижении возраста пород, определенного с помощью K-Ag метода. Причем чем больше степень трансформации глин в катагенезе, тем большей величины достигает расхождение между истинным возрастом породы и возрастом, определяемым по Ag/K отношению. Смещение это идет в сторону омоложения возрастных датировок.

Когда большая часть ионнообменных позиций в минералах, построенных по трехэтажному мотиву (кроме хлорита, который устойчив в катагенезе), оказывается занятой K и химическая формула этих компонентов в минеральной ассоциации слоистых силикатов будет отвечать иллиту, в пелитовой части породы, как правило, уже не фиксируется разбухающая фаза, столь характерная для промежуточных этапов катагенеза в виде смешанослойных образований неупорядоченного типа с тем или иным содержанием разбухающих пакетов. В апокатагенезе и на ранних стадиях метакатагенеза происходит упорядочение иллитовой составляющей вплоть до образования собственно слюд. Этот процесс также сопровождается поглощением K. По величине Ag/K отношения, определенной при исследовании калийсодержащих минералов в метаморфизованных породах, можно судить о времени метаморфизма всей вмещающей толщи [Семенов и др., 1973].

Метаморфизм — завершающая стадия процесса, который начинается еще на ранних этапах катагенеза, скачкообразно ускоряется в мезокатагенезе и охватывает нередко интервал времени от нескольких лет до нескольких десятков миллионов лет. Как показывают исследования среднеюрских глин в Восточном Предкавказье, пласты которых постепенно погружаются от 800—1200 м (северное крыло кряжа Карпинского) до 3600—4200 м (в районах Озек-Суата и Равнинного Дагестана), содержание K во фракции меньше 0,001 мм глинистых пород возрастает при этом от 1 до 4—6% [Конюхов, Крутова, 1971]. Таким образом, огромное количество K фиксируется в глинах и аргиллитах в процессе прохождения ими катагенеза.

Омоложение возрастных датировок глинистых пород, сильно затронутых катагенезом, можно целиком отнести на счет иллитизации разбухающих компонентов глин, прежде всего монтмориллонита и различных смешанослойных образований с разбухающими пакетами. Последнее обстоятельство может быть использовано для ориентировочной оценки первичного минерального состава глин, которые испытали значительное погружение и трансформацию в катагенезе.

Действительно, наблюдаемое "омоложение" глин могло произойти лишь в том случае, если первоначальный состав глин не был преимущественно иллитовым. В хорошо окристаллизованных иллитах относительно мало незанятых K ионнообменных позиций, поэтому такая порода в катагенезе слабо фиксирует K и величина Ag/K отношения в них не должна сильно меняться при погружении вплоть до глубин, на которых достигаются температуры, превышающие 300°C.

В то же время чем больше возраст глинистой породы, определенный K-Ag методом, отличается в сторону понижения от истинного, установленного другими способами, тем больше незанятых K ионнообменных позиций имелось в слоистых силикатах в тот момент, когда началась трансформация разбухающих фаз до иллита. Таким образом, интерпретируя случаи расхождения возраста глинистых пород, определенного K-Ag и другими методами, можно в первом приближении судить о количестве разбухающей фазы в составе глинистой ассоциации на докатагенетическом этапе существования этой породы.

Как известно [Дриц, 1966], именно характер заполнения межслоевых промежутков определяет дифрактометрическую картину, получаемую при исследовании слоистых силикатов глин. Так, нахождение в межслоевых промежутках преимущественно Ca и Na обуславливает способность минералов, построенных по типу 2:1, к разбуханию. Строение межслоевых промежутков определяется зарядом и конфигурацией элементов трехэтажного пакета, что в свою очередь обусловлено сочетанием катионов в тетраэдрических и октаэдрических слоях. Перестройка межслоевых промежутков отражает, таким образом, сложные процессы трансформа-

ции, происходящие внутри силикатного слоя. Суммарно все эти процессы иллитизации других глинистых минералов при катагенезе выражаются в количестве фиксированного К. По данным Р. Гаррелса и Ф. Маккензи [Garrels, Mackenzie, 1972] средний возраст пород палеозоя в бассейнах Северной Америки, установленный с помощью К-Аг метода, составляет 80% от истинного, если эти породы достаточно глубоко погружены. Это является свидетельством активно протекавших процессов трансформации палеозойских глин в катагенезе.

Подойти к количественной оценке данного явления, по-видимому, можно при использовании Аг/К отношения, по которому производится расчет абсолютного возраста исследуемой породы:

$$\tau = \frac{1}{(1 + R)\lambda\beta} \lg \left(1 + \frac{1 + R}{R} \frac{Ar^{40}}{K^{40}} \right), \quad (1)$$

где $\lambda\beta = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$ (константа β -распада); $R = \lambda_K/\lambda\beta = 0,123$ (λ_K — константа К-захвата); τ — возраст; Ar^{40} — содержание радиогенного аргона.

Величина отклонения значений возраста, полученных К-Аг методом, от истинного может быть использована для расчета количества К, ассимилированного глинистым веществом на этапах ката- и метагенеза. Для этого надо определить то количество K^{40} , которое вызвало сдвиг значений возрастных датировок в сторону их уменьшения. Для этого уравнение (1) следует решить относительно K^{40} , оперируя при этом разностью между истинным и К-Аг значениями возраста данной породы:

$$K^{40} = \frac{(1 + R) Ar^{40}}{[e^{(1 + R)\lambda\beta\tau} - 1]R}. \quad (2)$$

Зная обычное для природных объектов соотношение изотопов K^{39} и K^{40} , можно рассчитать количество избыточного К, а после этого попробовать оценить количество К, присутствовавшего в глинистой породе в период ее погружения на те глубины, с которыми была связана катагенетическая трансформация минерального и органического вещества. По содержанию же избыточного К, заместившего в межслойных ионнообменных положениях другие катионы (Са, Na, Mg и др.), можно судить о том, насколько первоначальный облик глинистого минерального вещества отличался от приобретенного в катагенезе.

Следует, однако, учитывать, что значительная часть избыточного радиогенного калия успела распасться уже после завершения катагенеза и чем больше прошло времени после прохождения породой ката- и метагенеза, тем большим будет несоответствие между количеством фиксированного в ката- и метагенезе К, определенным описанным выше способом, и его истинным количеством.

В глинистых породах, прошедших мезокатагенез, практически неизменными остаются количественные содержания каолинита и минералов хлоритовой группы, если только трансформация разбухающих минералов не пошла по пути образования хлоритов (последнее происходит довольно редко). Поэтому изменения в составе глинистой части породы определялись прежде всего трансформацией разбухающего компонента в докатагенетическую стадию существования глин. Преобразование минералов группы псевдослоистых силикатов (палыгорскита и сепиолита) в хлорит не сопровождается дополнительной фиксацией К в структуре вновь образованных минералов. Поэтому никакие другие трансформации в катагенезе в составе глинистой части породы не должны искажать процесс перестройки разбухающих глин в иллит. Осадочные же породы, составленные материалом, который в малоизмененном виде был унаследован от древних метаморфизованных толщ и характеризовался преимущественно иллитовым составом, отличаются такими значениями Аг/К отношения, которые скорее характеризуют возраст материнских толщ, нежели возраст самой исследуемой породы [Постников, 1973].

Если среди пород, слагающих сильно измененную, метаморфизованную глинистую толщу, на начальной стадии постседиментационного развития были распространены глины как преимущественно монтмориллонитового, так и иллитового состава, а также многокомпонентные разности, содержавшие разбухавшие и неразбухав-

шие слоистые силикаты с трехэтажными пакетами, то при исследовании этих глин К-Аг методом, как можно ожидать, будут получены различные возрастные датировки. Глинистые породы первоначально иллитового состава будут охарактеризованы этим методом как наиболее древние. Глины, первоначально бентонитовые, очень долго сохраняющие способность к разбуханию, практически до верхних градаций апокатагенеза, окажутся наиболее молодыми по сравнению с другими разностями. Возраст, установленный по Ag/K отношению, в данном случае будет соответствовать времени прохождения этими глинами апокатагенеза и метакатагенеза. Для глин сложного состава (в ассоциацию минералов входили и монтмориллонит, и иллит) можно ожидать промежуточных значений возраста. Зная истинный возраст исследуемой толщи и время, когда происходило максимальное погружение, можно, видимо, судить об относительной обогащенности слагающих ее глинистых пород разбухающими минералами.

Воссоздание постседиментационной истории глинистых пород наряду с изучением рассеянного в них органического вещества позволит подойти к более надежной оценке их нефтематеринского потенциала, уже частично или полностью реализованного, и тем самым рассчитать вклад различных литолого-стратиграфических комплексов, слагающих осадочный чехол бассейна, в нефтегазоносность этого бассейна.

Л и т е р а т у р а

- Афанасьев Г.Д., Гукасян Р.Х., Даштаян Г.Г.* Примеры цифр возраста, согласующихся и не согласующихся по определениям разными методами и по отношению к геологической позиции изучаемого объекта. — В кн.: Геолого-радиологическая интерпретация несходящихся значений возраста. М.: Наука, 1973.
- Васюкович Н.Б., Корчагина Ю.И., Попатин Н.В., Чернышев В.В.* Главная фаза нефтеобразования. — Вестн. МГУ. Геология, 1969, № 6.
- Дриц В.А.* О некоторых структурных особенностях слоистых минералов с большим периодом повторяемости. — В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М.: Наука, 1966.
- Конюхов А.И., Крутова Г.И.* Катагенные изменения в минеральной и органической частях глинистых пород в юре Восточного Предкавказья. — Докл. АН СССР, 1971, т. 197, № 2.
- Конюхов А.И.* Фациальная характеристика современных осадков западной подводной окраины п-ова Индостан и особенности размещения органического вещества. — В кн.: Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1976.
- Коссовская А.Г., Дриц В.А., Соколова Т.Н.* О специфике формирования глинистых минералов в разных фациально-климатических обстановках. — В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971.
- Крылов А.Я., Емельянов Е.М., Силин Ю.И.* и др. Некоторые вопросы формирования терригенного материала глубоководных древнечерноморских и новозвксинских осадков Черного моря. — В кн.: Геолого-радиологическая интерпретация несходящихся значений возраста. М.: Наука, 1973.
- Постников Д.В.* О возможности калий-аргонового датирования глинистых и вулканогенных пород. — В кн.: Геолого-радиологическая интерпретация несходящихся значений возраста. М.: Наука, 1973.
- Ратеев М.А., Градусов Б.П.* Типы смешанослойных образований слюда-монтмориллонитового ряда в метабентонитах силура — ордовика Прибалтики. — Лит. и полезн. ископ., 1971, № 2.
- Семенов Н.П., Зайдис Б.Б., Нечаяев С.В.* О возможности прямого определения времени катагенеза терригенных пород. — В кн.: Геолого-радиологическая интерпретация несходящихся значений возраста. М.: Наука, 1973.
- Теодорович Г.И., Конюхов А.И.* Смешанослойные минералы в осадочных породах как показатель глубины их катагенного преобразования. — Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 5.
- Burst J.F.* Postdiagenetic clay mineral-environmental relationships in the Gulf Coast Eocene. — In Clays and clays minerals. Proc. VI Nat. Conf. Clays and Clay Minerals. London, 1959.
- Burst J.F.* Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. — Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1969, vol. 59, N 1.
- Garrels R.M., Mackenzie F.T.* Evolution of sedimentary rocks. New York, 1972.
- Perry E.A., Hower J.* Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments. — Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1972, vol. 56, N 10.
- Powers M.C.* Adjustment of clays to chemical change and the concept of the equivalence level. — In: Clays and clay minerals. Proc. VI Nat. Conf. Clays and Clay Minerals. London, 1959.
- Powers M.C.* Fluid-release mechanisms in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration. — Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1967, vol. 51, N 7.
- Weaver Ch.E.* Potassium, illite and the ocean. — Geochim. et cosmochim. acta, 1967, vol. 35.

Г.С. Калмыков

РАСПОЗНАВАНИЕ ВИТРИНИТА ПО ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ В ДВУХ ОПТИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Распознавание под микроскопом витринита среди мелких частиц разнообразных твердых органических веществ (ОВ), рассеянных в породах нефтегазоносных и угленосных толщ, нередко оказывается затруднительным вследствие оптического сходства некоторых микрокомпонентов по внешнему облику и величине отражательной способности (ОС). Существенную помощь в диагностике твердых ОВ, особенно в выявлении витринита — характерного индикатора катагенетического преобразования, может оказать способ измерения ОС в двух оптических средах.

В современной углепетрографической практике распознавание витринита среди окружающих его других угольных микрокомпонентов осуществляется в аншлифах визуально по таким микропризнакам, как цвет, яркость, рельеф, общий облик, согласно методике ГОСТ 9414-74 и ГОСТ 12112-78. После того, как исследователь убедился в том, что он нашел в поле зрения микроскопа именно витринитовый участок, следующая за этим операция измерения ОС не вносит существенно новой информации о типе ОВ. Измерение ОС выполняется ныне (по методике ГОСТ 12113-77), как правило, в масляной среде (R^o , %), иногда в воздушной (R^a , %/100), реже в той и другой средах. Измеренные величины R^a и R^o , при существующей методике их оптической интерпретации, служат количественным диагностическим признаком лишь постольку, поскольку принадлежность вещества к витриниту заведомо не вызывает сомнений благодаря выполненной, независимо от измерения ОС, чисто качественной микровизуальной диагностике. Измерение дает очень важную информацию о том, на какой градации преобразованности находится вещество, но оно не позволяет ответить на вопрос о том, действительно ли это витринит или это иное вещество, имеющее такую же ОС. Поэтому в тех довольно частых случаях, когда исследователю приходится иметь дело с рассеянными и разобщенными между собой частицами ОВ неясной природы. Измерение величины ОС не могут быть использованы для определения градаций, ибо остается сомнение: относятся ли они к витриниту или к другим внешне сходным с ним микрокомпонентам, например к твердому битуму или микриниту¹. Выполняя многочисленные измерения ОС, автор не только определял градации катагенеза, но и стремился найти количественный (цифровой) диагностический признак для объективного распознавания самих микрокомпонентов. Измерения ОС в двух средах позволили выявить нарушение соотношения между R^a и R^o при переходе от витринита к другим микрокомпонентам. Это побудило искать способ более надежного распознавания витринита с помощью измерения ОС в двух оптических средах.

¹ Употребляемые в настоящей работе названия микрокомпонентов, геологические и оптические термины приняты согласно следующим официальным источникам: ГОСТ 9414-74, Международный толковый словарь по петрологии углей [1965], ГОСТ 12112-78, ГОСТ 12113-66; Геологический словарь [1973], Геологическая терминология [Бергер, Вассович, 1974], Неручев и др. [1976].

Теоретическая основа способа представлена взаимозависимостью нескольких оптических величин, связанных между собой в уравнении Френеля для двух сред:

$$R^a = \frac{(n - n_a)^2 + n^2 k^2}{(n + n_a)^2 + n^2 k^2} \quad (1); \quad R^o = \frac{(n - n_o)^2 + n^2 k^2}{(n + n_o)^2 + n^2 k^2} \quad (2)$$

где R^a и R^o — величины ОС исследуемого вещества, измеренные в воздушной и масляной средах, выраженные в долях единицы; n , n_a и n_o — показатели преломления исследуемого вещества, воздуха (1,00) и кедрового масла (1,5176 при $\lambda = 546$ нм); k — коэффициент поглощения исследуемого вещества.

Поскольку ОС зависит от n и k , судить о свойствах и природе вещества лучше именно по этим показателям. Решая систему уравнений (1) и (2) в отношении n и k , получают формулы вида $n, k = f(R^a, R^o)$. Варианты формул и способы графического изображения этих четырех величин, оценка точности вычисления n (при необходимости k) в зависимости от точности измерения R^a и R^o , оценка приемлемости расчетного метода и обоснование его предпочтения перед прямыми методами определения n — все это рассматривалось в той или иной мере в ряде работ по рудной минералогии и углепетрографии [Волинский, Яснопольский, 1959; Пономарева и др., 1965; Пиллер, 1966; Сарбеева, 1975; Безсмертная, Логинова, 1971; Клейнбок, Шумская, 1973; и др.].

Современная техника микрофотометрирования позволяет измерять ОС с относительной погрешностью $\pm 1\%$, что дает абсолютную погрешность вычисления n около $\pm 0,01$. Такая точность достаточна для того, чтобы в изокатагенетических условиях различать по величинам R^a , R^o и n витринит, микринит и твердый битум, а в некоторых случаях — витринит маловосстановленный и восстановленный.

Сущность способа двух сред состоит в выявлении соотношения между R^a и R^o , зависящего в свою очередь от n и k . Витриниту, как и каждому веществу, присуще свое соотношение величин R^a и R^o . Это соотношение закономерно изменяется с возрастанием градаций катагенеза, как это показано в табл. 4 ГОСТ 12113-66. Небольшое нарушение типичного для витринита соотношения связано с известной естественной неоднородностью этого микрокомпонента [Аммосов, 1974]. Но значительное отклонение указывает на иную (невитринитовую) природу ОБ, которое первоначально, до измерения ОС в двух средах, можно ошибочно принять за витринит.

Способ двух сред не требует привлечения в лабораторную практику каких-либо дополнительных технических средств (приборов, приспособлений, материалов), он осуществим на современных микрофотометрических установках любого типа, обладающих достаточно стабильной работой фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) и осветителя и снабженных представительными оптическими эталонами.

В неоднородном ОБ, представленном тонкой смесью различных микрокомпонентов, измерение R^a и R^o осуществляется в одной и той же микроточке аншлифа. Это гарантирует измерение обеих величин по одному и тому же микрокомпоненту и обеспечивает тем самым соблюдение принципа сопоставимости замеров, сделанных в двух средах.

Для определения типа исследуемого ОБ надо сравнить соотношение R^a и R^o этого ОБ с соотношением этих величин у изокатагенетичного типичного витринита. Для этого предлагается ввести в практику показатель R^o/R^a , где R^o — величина непосредственно измеренная в исследуемом ОБ, а R^a — найденная в табл. 4 ГОСТ 12113-66 по R^a , измеренной в том же ОБ. Показатель R^o/R^a характеризует, следовательно, степень вещественного сходства или различия между исследуемым ОБ и типичным витринитом. Измерениями ОС установлено, что вещество с показателем R^o/R^a , близким к единице, в пределах 0,85–1,10, представлено, как правило, витринитами, причем в интервале 0,85–1,00 преобладают маловосстановленные витриниты, а в интервале 1,00–1,10 — восстановленные. ОБ с показателем 1,10–1,50 и больше представлено иными микрокомпонентами, чаще это твердые битумы и микриниты. ОБ с промежуточным показателем около 1,05–1,15 проявляет иногда признаки микрокомпонентов, занимающих положение, среднее между

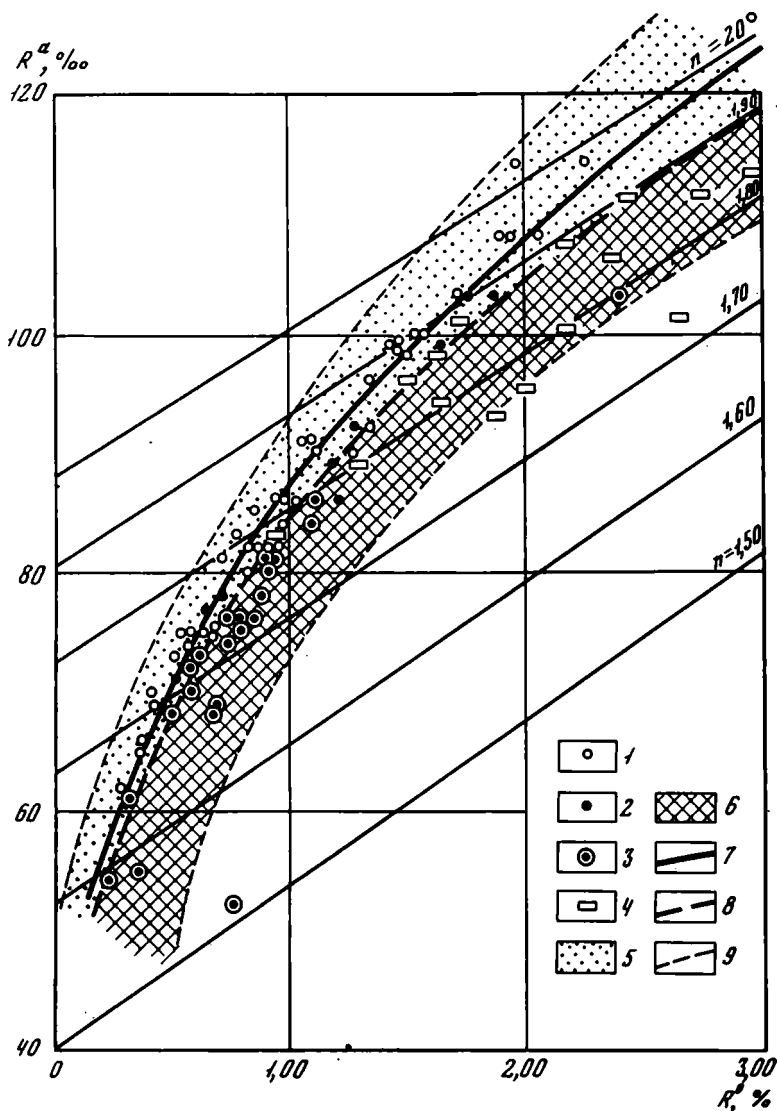
витринитами и битумами. Этот показатель можно рассматривать, следовательно, как меру "витринитовости" исследуемого ОБ, а именно: чем показатель ближе к единице, тем ОБ находится ближе к типичному витриниту, охарактеризованному в ГОСТ 9414-74 и ГОСТ 12112-78.

Сравнивать исследуемое ОБ с витринитом можно не только по $R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$, но и по n , который вычисляется, как упоминалось выше, из уравнения Френеля. У твердого битума и микринита n меньше, чем у витринита, имеющего такую же R^a или такую же R^0 . Однако в практике диагностики ОБ и измерения его ОС нет необходимости (за редкими исключениями) выполнять громоздкие вычисления n , достаточно пользоваться легко доступным и не менее характерным показателем $R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$. В дальнейшем, с развитием способа двух сред и внедрением его в практику, целесообразно будет выполнить работу по заблаговременному вычислению определительских таблиц, аналогичных таблицам В.Е. Клейнбока и Н.И. Шумской [1973], в которых можно быстро находить показатели $R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$, n и k при любом сочетании измеренных величин R^a и R^0 .

Точки типичного наиболее распространенного маловосстановленного витринита расположены на графике вблизи средней ("гостовской") линии и в основном над ней (рисунок). Точки восстановленного витринита расположены тоже вблизи витринитовой линии, но чаще попадают под нее. Подавляющее большинство точек битумов находится значительно ниже витринитовой линии. С продвижением (по графику) от витринита к битуму, при $R^a = \text{Const}$ R^0 увеличивается, а при $R^0 = \text{Const}$ R^a уменьшается, что является следствием снижения n при переходе из витринитовой зоны в битумную. Почти все точки микринита расположены, как и битумные, ниже витринитовой линии, только большинство их смещено в область средних и высоких значений ОС. Следовательно, при одной и той же с витринитом R^a или R^0 микринит, как и битум, имеет величину n меньше, чем у витринита.

Применение способа двух сред в практике диагностики микрокомпонентов иллюстрируется следующими двумя примерами. Допустим, что в аншлифе имеется микровключение ОБ, визуально похожее на витринит. Измерение ОС в воздухе дало величину $R_{\text{и}}^a = 75\%$. Если это действительно был бы витринит, его $R_{\text{т}}^0$, согласно табл. 4 вышеуказанного ГОСТ, должна быть 0,62%. Однако непосредственное измерение ОС в масле дало $R_{\text{и}}^0 = 0,80\%$. Несвойственное витриниту соотношение между $R_{\text{и}}^a$ и $R_{\text{и}}^0$, характеризующееся повышенным показателем $R_{\text{и}}^a/R_{\text{т}}^0$, равным $0,80/0,62 = 1,29$, указывает на принадлежность вещества не к витриниту, а к твердому битуму. В другом случае внешне сходное с витринитом микровключение имеет $R_{\text{и}}^a = 106\%$, $R_{\text{и}}^0 = 2,35\%$. Величина $R_{\text{и}}^a/R_{\text{т}}^0$, равная 1,22, значительно превышающая единицу, не позволяет считать это ОБ витринитом, по-видимому оно относится к группе микринита. Следовательно, измеренные в наших двух примерах величины ОС не могут быть использованы для определения градаций катагенеза: в первом случае битум дал заниженную стадию, а во втором микринит — завышенную. Невитринитовая природа обоих этих веществ подтверждается и более низким их n , чем у витринита, имеющего такую же величину R^a или R^0 . Это хорошо видно на графике, где обе точки оказались в области более низких значений n , чем это свойственно витриниту.

В двух оптических средах — воздушной и масляной — изучено 65 образцов (аншлифов), отобранных из отложений разного возраста и разной степени катагенеза нескольких угленосных и нефтегазоносных бассейнов и областей. В числе изученных образцов 46 представлено витринитами угольных пластов и рассеянных в терригенных породах угольных включений, а 19 — твердыми битумами, отобранными из включений, находящихся преимущественно в известняках (таблица). Измерены R^a и R^0 не только витринита и твердого битума, но и микринита (в восьми образцах углей и угольных включений), а в нескольких случаях — фюзинита, споринита, склеротинита и резинита. По величине $R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$ исследованные микрокомпоненты можно разделить на три группы, приуроченные к полосам графика, протягивающимся субпараллельно средней ("гостовской") линии витринита (рисунок).



Взаимосвязь между отражательной способностью в воздухе (R^a , %) , масляной иммерсии (R^o , %) и показателем преломления (n) у различных микрокомпонентов твердого ОБ

Микрокомпоненты твердого органического вещества в пробах углей и вмещающих горных пород из различных угольных и нефтегазоносных бассейнов: 1 – витринит маловосстановленный; 2 – витринит восстановленный; 3 – твердый битум; 4 – микринит. Зоны преобладающего типа ОБ: 5 – витринитовая, 6 – твердого битума. Границы и линии: 7 – линия витринита по ГОСТ 12113-66 (см. табл. 4); 8 – граница между витринитовой зоной и зоной твердого битума; 9 – внешние границы витринитовой и битумной зон

Первая группа микрокомпонентов, представленная витринитами (46 образцов), занимает на графике полосу, расположенную по обе стороны средней линии, соответствующей типичному витриниту с величиной $R_{\text{и}}^o/R_{\text{т}}^o$, равной единице. В группе выделяются две подгруппы: выше средней линии находятся витриниты с величиной $R_{\text{и}}^o/R_{\text{т}}^o$ меньше единицы (0,85–1,00, первая подгруппа), а ниже линии – с величиной этого показателя больше единицы (1,00–1,10, вторая подгруппа). Из 12 образцов углей Донецкого бассейна, исследованных М.Н. Пономаревой и Г.П. Вырвич [Пономарева и др., 1962], первая подгруппа представлена в основном маловосстановленными витринитами генетических типов "а" и "б", а вторая подгруппа – в основном восстановленными витринитами типов "в" и "вв".

Это дало основание обобщенно назвать первую подгруппу изученных нами образцов маловосстановленными витринитами, а вторую — восстановленными. Из числа образцов, исследованных в двух оптических средах, в первую подгруппу вошли витриниты отложений нижнего карбона и почти всех районов среднего карбона Донбасса, Прокопьевско-Киселевского и других районов балахонской серии Кузбасса (C_3-P_1), юры Канско-Ачинского и Иркутского бассейнов, мела Ткварчельского месторождения. К этой же подгруппе относятся и многие витриниты угольных включений, рассеянных среди горных пород, однако большинство витринитов во включениях имеет свойства второй подгруппы. К последней отнесены витриниты немногих пластов среднего карбона Донбасса, некоторых пластов кольчугинской серии Кузбасса (P_2) (Ленинское, Чертинское и Осинниковское месторождения) и Кизеловского бассейна. В рассеянных угольных включениях нефтегазоносных областей восстановленный витринит встречается чаще, чем в пластах угольных бассейнов. Он обнаружен, например, в терригенных и терригенно-карбонатных (доманиковой горизонт) породах продуктивных толщ девона на ряде месторождений Тимано-Печорской (Возейское, Усинское, Пашнинское, Ярегское, Ухтинский район) и на севере Волго-Уральской провинций.

Вторая группа микрокомпонентов отличается более высоким по сравнению со свойственным витриниту показателем $R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$, находящимся в пределах 1,10—1,50, иногда достигающим 1,85 и в одном случае равным 5,14. Во второй группе преобладают твердые битумы (см. таблицу). Нередко встречаются микрокомпоненты с промежуточными между витринитом и битумом свойствами. Иногда в эту группу попадают восстановленные витриниты. Вторую группу составляют преимущественно девонские битумы Тимано-Печорской провинции (Асфальтовый рудник на р. Ижме, Западно-Соплясская площадь, Возейское и Усинское месторождения), севера Волго-Уральской провинции (Всеволодо-Вильвенская площадь, Ныробский участок), Кизеловского угольного бассейна (Нижнегубахинское и Широковское обнажения). На графике (см. рисунок) битумные точки образуют свою полосу, находящуюся под витринитовой полосой первой группы, что указывает на более низкий l битума по сравнению с l витринита. Характерно, что закономерность изменения оптических свойств битума в процессе катагенеза аналогична той, которая свойственна витриниту. Это видно на графике, где полосы обеих групп — витринитовой и битумной следуют почти параллельно друг другу и средней витринитовой ("гостовской") линии.

В группу битумов включены, как упомянуто выше, оптически сходные с ними промежуточные микрокомпоненты, которые условно можно назвать витробитумами. От оптических твердых битумов они отличаются наличием признаков микроструктуры ботанического происхождения, от явной до едва различимой, сохранившейся от растительных остатков, подвергшихся в процессе преобразования не только витринизации, но и битуминизации. Сочетание близких к битуму оптических свойств ($R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$ около 1,05—1,15) с признаками растительной микроструктуры позволяет считать, что витробитумы в большинстве своем являются ни чем иным, как г а г а т а м и, хорошо описанными Ю.А. Жемчужниковым. [1948] и время от времени обнаруживаемыми в осадочных отложениях другими исследователями [Верзилин и др., 1968]. В нефтегазоносных толщах гагаты имеют, по-видимому, более широкое распространение, чем принято считать, поскольку в таких отложениях существовали условия для битуминизации благодаря наличию нефтяных УВ, пропитавших древесину растительных остатков. К витробитумам отнесены многочисленные крупные включения (до размера ладони, иногда больше, чаще меньше) в песчаниках франского яруса Ярегского нефтяного месторождения и обнажений р. Сулы на Северном Тимане, мелкие включения в алевролитах среднего девона на Усинском месторождении и в других районах.

Среди изученных нами битумов имеются два образца, характеризующихся особенно высоким показателем $R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$. В одном из них битум содержится в песчаниках нижнего карбона, обнажающихся по р. Унье на севере Пермской области. Это район повышенного регионально-термального катагенеза. По высоким значениям ОС битум следует отнести к сильно преобразованным керитам или антрак-

Таблица
Твердый битум в сопоставлении с витринитом

Номер ан-шлифа	Место отбора образца с твердым битумом	Воз-раст	Вмещающая порода	Твердый битум	
				Измерено	
				$R_{и'}^a \text{ } ^0/00$	$R_{и'}^o \text{ } ^0/0$
Тимано-Печорская провинция					
814	Асфальтитовый рудник, обнажение	D_3^2	Известняк	54	0,24
845	Западно-Соплясская площадь, скв. 174, глубина 907 м	D_3^2	"	55	0,37
2534	Ярегское месторождение, нефтешахта, глубина 200 м, пласт III	D_3^1	Песчаник	68	0,51
2502, 2510, 2512	То же	D_3^1	"	70	0,59
3223	Усинское месторождение, скв. 4, глубина 2012 м	C_1	Известняк	69	0,54
3230, 3235	То же, скв. 5, глубина 3093 м	D_3^1	Известняк и песчаник	68	0,68
3248	То же, скв. 8	D_3^1	То же	78	0,88
3289	Возейское месторождение, скв. 54, глубина 3277 м	D_3^1	Песчаник пропитан нефтью	76	0,79
2957—2962, 2964	Река Сула, Северный Тиман, обнажения	D_3	Песчаник	86	1,12
3283	Вашуткины озера, скв. ВК-14	P_2	Базальт	52	0,77
Волго-Уральская провинция (Пермская область)					
3137	Река Усьва, пос. Мултук, обн. 96	D_3^1	Известняк	72	0,59
3138	Река Чусовая, пос. Кын, обн. 203 (Петушата)	D_3^2	Известняк	76	0,74
2899	Всеволодо-Вильвенская площадь, скв. 35, глубина 2445 м	Додевон	Песчаник	80	0,92
3037	Ныробский участок, скв. 14	C_1	Известняк	81	0,92
3104—3109	Река Унья, обнажения	$D_2^1 - C_1$	Известняк и песчаник	103	2,41
Кизеловский угольный бассейн					
3122—3128	Нижняя Губаха, обн. 7	C_{1t}	Известняк	74	0,45
3129—3131	Широковское, обн. 4	D_3^2	"	75	0,80
824	Шахта Гремячинская; восточный квершлаг	D_3^1	Песчаник	81	0,93
Предкавказье					
	Черек Балкарский, обнажение	J	Известняк	61	0,33

* В скобках указана глубина отбора образцов с витринитом.

Твердый битум			Витринит (Vt) изокатагенетичный твердому битуму (Bt)		Градиция катагенеза (марка угля)	
Найдено в табл. 4 [ГОСТ 12113-66]		$R_{\text{И}}^0/R_{\text{Т}}^0$				
$R_{\text{Т}}^0, \text{ } 0/00$	$R_{\text{Т}}^0, \%$			номер аншлифа ^а	$R_{\text{Т}}^0 \text{ Vt}, \text{ } 0/0$	действительная по Vt
Тимано-Печорская провинция						
57	0,19	1,26	—	72	МК ₁ (Д)	ПК ₁ (Б)
64	0,20	1,85	3085 (4010м)	94	МК ₄ (К)	ПК ₁ (Б)
70	0,46	1,11	2513, 2765 (200 м)	75	МК ₁ (Д)	ПК ₃ (Б)
74	0,50	1,18				
72	0,48	1,12	—	—	—	—
77	0,45	1,51	3276 (3316 м)	86	МК ₃ (Ж)	ПК ₃ (Д)
83	0,70	1,26	—	—	—	—
81	0,64	1,24	3389 (3589 м)	86	МК ₃ (Ж)	МК ₁ (Д)
90	0,97	1,15	—	—	—	—
80	0,15	5,14	—	—	—	—
Волго-Уральская провинция (Пермская область)						
74	0,55	1,07	3068, 3069, обнажение	84	МК ₃ (Ж)	МК ₁ (Д)
79	0,64	1,16	3053—3055, обнажение	101	МК ₅ (ОС)	МК ₁ (Д)
84	0,76	1,21	242, 243 (2710 м)	87	МК ₃ (Ж)	МК ₂ (Г)
84	0,80	1,15	—	—	—	—
114	1,76	1,37	—	—	—	—
Кизеловский угольный басс. и н						
80	0,59	1,27	—	84	МК ₃ (Ж)	МК ₁ (Д)
81	0,62	1,29	—	82	МК ₂ (Г)	МК ₁ (Д)
85	0,80	1,16	—	—	—	—
Предкавказье						
62	0,31	1,06	—	—	—	—

солитам ($R^a = 103\%$; $R^o = 2,41\%$; $R^o/R^a = 1,37$). Во втором образце битум заполняет миндалины базальта в керне скв. ВК-14 Вашуткины озера Каротаихинской впадины Тимано-Печорской провинции. В этом образце R^a и R^o , при сравнительно невысоком их абсолютном уровне (соответственно 52 и 0,77), характеризуются настолько большим значением показателя R^o/R^a (5,14), нехарактерным даже для типичного битума (не говоря уже о витрините), что нижнюю границу битумной зоны пришлось провести на графике выше этой точки (см. рисунок). В базальте битум имеет несомненное эманационно-термальное происхождение, а в песчаниках р. Уньи — по-видимому, сапропелевое с последующим воздействием высокой палеотемпературы. Для обоих битумов характерен весьма низкий n по сравнению с n витринита, имеющего такую же R^a или R^o .

Во всех 19 исследованных образцах битума выявлен более низкий n , чем в витринитах, имеющих ту же величину R^o . Это проявилось, как уже упоминалось, в несвойственной витриниту взаимосвязи R^a с R^o и выражено повышенным значением R^o/R^a , составляющим у битумов 1,10—1,50 и более. Принадлежность вещества к битуму подтверждается не только этими количественными оптическими показателями. Большинству изученных образцов присущи и чисто качественные петрологические макро- и микропризнаки типичных битумов, известные по работам других исследователей: преобладающее местонахождение в известняках, образование иногда сростков с кальцитом, как правило, неслойные формы включений и отсутствие микроструктуры [Парпарова, 1964; Аммосов, 1973]. По существующей классификации, исследованные экземпляры следует отнести в основном к керитам разной стадии преобразования, частично — к асфальтитам и антраксолитам [Успенский и др., 1964].

В слабо преобразованных битумах низких стадий (R^a меньше 65) взаимосвязь R^a и R^o выявляется с трудом вследствие искажения R^o от реакции иммерсионного масла с битумом. Замечено, что примерно через четверть минуты после соприкосновения аншлифа с маслом иммерсионного объектива изображение битума в поле зрения микроскопа начинает тускнеть, через 1—2 минуты поверхность становится темно-бурой, появляются грязные пятна и полосы на микрокавернах и микротрещинах аншлифа. Масло, проникая в верхний слой битума, частично растворяет его и тем самым резко снижает ОС. Реакция иммерсионного масла со слабо преобразованным битумом, понижающая величину R^o , должна была наблюдаться и в исследованиях Б. Альперна, измерившего R^a и R^o в 10 образцах битума. Целесообразно испытание иных иммерсионных жидкостей, не вступающих в реакцию с битумом, например воды. Другая причина, осложняющая измерение ОС в некоторых слабо преобразованных битумах, заключается в том, что они, не обладая достаточной твердостью, неспособны давать хорошо полированную чистую от царапин и вуали поверхность, обеспечивающую под микроскопом нормальное отражение света.

Определение градаций катагенеза по измеренным у битума величинам ОС возможно лишь в первом приближении. Сопоставление битума и витринита в сопоставимых изокатагенетических или близких к ним условиях показывает, что у битума величины ОС меньше, чем у витринита на 5—25%, или на одну-две градации (см. таблицу и рисунок). Непостоянство этой разницы следует объяснить не только тем, что сопоставляемые битум и витринит не строго изокатагенетичны по месту и времени образования, но и разнообразием самих битумов. Если витриниту присуща известная вещественная однородность, то битумы в силу непостоянства группового состава (неодинаковое содержание асфальтенов, смол, масел), зависящего в свою очередь от генезиса, могут существенно различаться между собой по физическим свойствам. Этим, по-видимому, и объясняется заметный разброс битумных точек на графике (см. рисунок).

Следует подчеркнуть, что несмотря на некоторое непостоянство оптических свойств битума, наблюдаемое внутри изокатагенетической группы этого вещества, общим отличием твердых битумов от витринита остается пониженный n и как следствие — повышенная величина R^o/R^a . Эта характерная оптическая особенность битумов есть проявление коренного генетического отличия твердых битумов

как нафтидов, от витринитов, как гумусовых продуктов гелификации растительного вещества. Известна попытка отличить нафтид от витринита с помощью спектрофотометрии [Полонская, Куприн, 1974]. Предложенный способ двух оптических сред дает еще одну возможность диагностического разделения этих веществ, весьма сходных по макро- и микрооблику, но принципиально различных по химическому составу и генезису.

Поскольку ОС зависит не только от степени катагенетической преобразованности ОБ, но и от вещественного состава ОБ, использовать ОС битума в качестве показателя градаций катагенеза можно было бы при условии выбора битума всегда одного и того же группового состава либо после введения поправок за счет влияния состава. Однако ни то ни другое в настоящее время невозможно. Необходимо продолжение исследований с целью разработки битумной шкалы катагенеза и "привязки" ее к витринитовой шкале. Способность битума иметь более низкую ОС по сравнению с ОС сонаходимого с ним витринита представляется несомненной, по крайней мере на исследованном интервале катагенеза от бурогоугольной до жирной градации. Пониженные значения ОС битума по сравнению с витринитом были замечены и раньше [Аммосов, 1974]. Отставание процесса преобразования битума можно объяснить двумя главными причинами: 1) поздним поступлением во вмещающую породу вещества, исходного для образования твердого битума, и 2) меньшей способностью битума изменяться под влиянием геологических факторов.

Третью группу микрокомпонентов, выделяемую по величине $R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$, образуют микриниты. Эти оригинальные микрокомпоненты проблематичного генезиса [Международный толковый словарь..., 1965], присутствующие в углях и породах в виде микроскопически мелких частиц (1–100 мкм), характеризуются не только резко меняющимися от частицы к частице величинами ОС, как правило, высокими и независимыми от градации катагенеза. Вместе с этим свойством обнаружилось и другое: весьма непостоянное в разных частицах соотношение между $R^{\text{в}}$ и R^0 , при величинах $R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$ широкого диапазона — от 1,0 до 1,70 и больше. Следовательно, равноотражающие в одной и той же оптической среде частицы микринита могут иметь различный n , причем расхождение нередко достигает 5–10% (относительных), что может указывать на неодинаковую природу разных микринитовых частиц. Микринит с повышенными и высокими значениями $R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$ (1,20–1,70), как правило, массивен; его частицы изометричны и менее угловаты; они крупнее и однороднее, без структурных признаков. По сравнению с витринитом той же R^0 величина n у массивного микринита меньше. Такой микринит оптически сходен с битумом, на графике он занимает положение тоже ниже витринитовой линии. Однако область микринита более обширна, его точки разбросаны произвольно, без катагенетической закономерности, свойственной витриниту и битуму. В некоторых случаях величины ОС микринита и битума близки, и тогда различить эти микрокомпоненты только по $R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$ невозможно. Такое сходство оптических показателей позволяет предполагать, что многие микриниты, с одной стороны, и битумы средних и высоких градаций (кериты и антраксолиты), с другой, представлены одним и тем же или близким по составу и происхождению веществом.

У фюзинита и споринита не обнаружено четкой закономерности в проявлении взаимосвязи между $R^{\text{в}}$ и R^0 . Показатель $R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$ у этих микрокомпонентов варьирует в широких пределах, от значений меньше единицы до значений больше единицы. Это можно объяснить влиянием одного или нескольких чисто внешних факторов, искажающих истинные значения величин $R^{\text{в}}$ и R^0 в процессе измерения: малые размеры частиц, засоренность минеральными примесями, ботаническая анизотропия, структурность, резкий микрорельеф. Фюзинит и споринит редко дают в шлифе достаточные по размерам (более 30 мкм) однородные плоские и чистые микроплощадки, пригодные для представительного микрофотометрирования. Судя по преобладающим значениям показателя $R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$, фюзинит и споринит имеют тенденцию к сближению с витринитом, а не с битумом и микринитом. У резинита (смоляные тела) показатель $R_{\text{и}}^0/R_{\text{т}}^0$ оказался, как и у твердого битума, заметно больше единицы, что вполне согласуется с невитринитовой природой этого вещества.

Исследование твердых ОБ, проведенное в двух оптических средах, позволяет сделать следующие основные выводы. Параллельное измерение R^a и R^o с последующим вычислением показателей R_i^o/R_T^o и n дает возможность более надежно, чем при измерении в одной среде, количественно различать микрокомпоненты среди рассеянных в породах включений твердых ОБ. На этой оптической основе установлено различие между витринитом и би.умом; отмечено сходство некоторых микринитов с битумами высоких стадий, позволяющее предполагать вещественную и генетическую общность таких микринитов и битумов; намечается возможность отличать восстановленный витринит от маловосстановленного. Можно надеяться, что применение способа двух оптических сред поможет выявить новые, подчас неожиданные особенности в свойствах и происхождении некоторых твердых ОБ, содержащихся в осадочных породах нефтегазоносных и угленосных толщ. Способ перспективен для дальнейшего его развития и практического использования с целью более глубокого познания природы твердых ОБ и повышения надежности определения градаций катагенеза.

Л и т е р а т у р а

- Аммосов И.И. Основы петрологии битуминитов (по данным исследования битуминитов нижнего кембрия Восточной Сибири). — Химия твердого топлива, 1973, № 2.
- Аммосов И.И. Причины изменения отражательной способности изометаморфного витринита. — Химия твердого топлива, 1974, № 4.
- Безсмертная М.С., Логинова Л.А. Примеры расчета оптических констант (n) светопоглощающих (рудных) минералов по измеренным в воздухе и иммерсии значениям показателя отражения (R). — В кн.: Методические минералогические исследования. М.: Наука, 1971.
- Бергер М.Г., Вассович Н.Б. Геологическая терминология (материалы к методическим указаниям). М.: Изд-во МГУ, 1974.
- Верзилин Н.Н., Радченко О.А., Вальц И.Э. О новой находке гагата в СССР. — В кн.: Вопросы региональной геологии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968.
- Волинский И.С., Яснопольский С.П. Определение светопоглощающих минералов по измеренным значениям отражательной способности. — Тр. ИМГРЗ, 1959, вып. 3.
- Гелен К., Пиллер Х. Об ошибках определения отражательной способности и расчетов значений показателя преломления и коэффициента поглощения. — В кн.: Новое в зарубежных исследованиях по рудной микроскопии. М.: ИМГРЗ, 1966.
- Геологический словарь. М.: Недра, 1973. Т.1 и 2.
- ГОСТ 9414-74. Угли каменные: Метод определения петрографического состава. М.: Изд-во стандартов, 1974.
- ГОСТ 12112-78. Угли бурые. Метод определения петрографического состава. М.: Изд-во стандартов, 1966.
- ГОСТ 12113-66. Угли бурые, каменные и антрациты: Методы определения отражательной способности. М.: Изд-во стандартов, 1966.
- ГОСТ 12113-77. Угли бурые, каменные, антрациты и твердые рассеянные органические вещества: Метод определения показателей отражения. М.: Изд-во стандартов, 1978.
- Жемчужников Ю.А. Общая геология ископаемых углей. М.: Углетехиздат, 1948.
- Клейнбок В.Е., Шумская Н.И. Таблицы для определения показателей преломления и поглощения непрозрачных минералов по их отражательной способности. Л.: Недра, 1973.
- Международный толковый словарь по петрологии углей. М.: Наука, 1965.
- Неручев С.Г., Вассович Н.Б., Лопатин Н.В. О шкале катагенеза в связи с нефтегазообразованием. — В кн.: Горючие ископаемые: Проблемы геологии и геохимии нефтяных и битуминозных пород. М.: Наука, 1976. (Международ. геол. конгр. XXV сессия, Докл. сов. геологов).
- Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская А.Е., и др. Основы генетической классификации битумов. — Тр. ВНИГРИ, 1964, вып. 230.
- Парлярова Г.М. Опыт изучения твердых битумов петрографическим методом. — Тр. ВНИГРИ, 1964, вып. 230.
- Полонская И.Я., Куприн П.Н. Применение метода спектрофотометрии для идентификации твердых нефтяных пород палеозойских и мезозойских породах некоторых районов Средней Азии. — Вестн. МГУ, Геология, 1974, № 4.
- Пономарева М.Н., Лифшиц М.М., Вырвич Г.П. Отражательная способность углей Донецкого бассейна. — Тр. Донецк. угольн. ин-та, 1962, сб. 25.
- Пономарева М.Н., Лифшиц М.М., Вырвич Г.П. Некоторые оптические константы углей как показатели метаморфизма. — Тр. Донецк. угольн. ин-та, 1965, № 34.
- Сарбеева Л.И. — Метаморфизм углей и эпигенез вмещающих пород. М.: Недра, 1975.

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОРОВОЙ СИСТЕМЕ ПОРОД ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ МИГРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В ранее опубликованных работах [Белецкая, 1972; Белецкая и др., 1971; Белецкая, Сырова, 1972, 1974] были изложены результаты изучения распределения в поровой системе осадочных пород битумоидных компонентов, в том числе тяжелых углеводородов (ТУВ) с $T_{\text{кип}}$ выше 280–300°C. Показана большая информативность подобного рода исследований для оценки состояния миграционных процессов. Однако независимо от того, какой механизм миграции взят за основу, миграционные перемещения в первую очередь будут сказываться на составе наиболее подвижных, легких УВ (ЛУВ) с $T_{\text{кип}} < 280^\circ\text{C}$. Поэтому представляло особый интерес выяснение возможности изучения распределения ЛУВ в поровой системе пород. С этой целью была исследована небольшая коллекция пород, содержащих битумоиды, в различной степени затронутые миграционными процессами, в том числе пять образцов органогенных известняков из нижнекарбонových отложений Волго-Уральской области, содержащих эпигенетичный битумоид, и 10 образцов мергелей и аргиллитов из палеогеновых и мезозойских отложений Северного Кавказа, Западной Сибири и о. Шри-Ланка, а также девонских отложений Волго-Уральской области, содержащих сингенетичный битумоид (табл. 1).

Методы извлечения и анализа битумоидов

Извлечение битумоидов из органогенных известняков производилось по следующей схеме: из недробленной породы (~ 2 кг) на специальной установке [Белецкая, 1967] сжатым углекислым газом извлекались газовые экстракты ($\text{ГЭ}_{\text{нд}}$) при температуре (T) и давлении (P), близких к пластовым ($T = 40$ или 100°C ; $P = 100\text{--}400$ кг/см²). После удаления из породы компонентов, растворимых в сжатом газе, оставшиеся в недробленной породе битумоиды доизвлекались хлороформом ($\text{ХБ}_{\text{нд}}$ после ГЭ) и спиртобензолом ($\text{ДСББ}_{\text{нд}}$); затем порода дробилась и из нее извлекались $\text{ХБ}_{\text{д}}$ и $\text{ДСББ}_{\text{д}}$, находящиеся в "закрытых" порах (П_3).

Для остальных пород была использована несколько иная схема: из большой пробы недробленной породы (~ 2 кг) извлекался $\text{ГЭ}_{\text{нд}}$, затем порода дробилась и получали $\text{ГЭ}_{\text{д}}$; параллельно из небольшой пробы (~ 200 г) последовательной экстракцией получали $\text{ХБ}_{\text{нд}}$ и $\text{ХБ}_{\text{д}}$.

Битумоид, извлекаемый сжатым газом на установке, конденсировался в сепараторах, а самые подвижные компоненты — в силикагелевых фильтрах. Из сепараторов и фильтров ГЭ переводились хлороформом. Часть (1/2 или 1/10) хлороформенного раствора ГЭ, а также хлороформенного экстракта (ХЭ), полученных из пород, оставалась недосушенной, доводилась до объема ~ 1 мл ($\text{ГЭ}_{\text{исх}}$, $\text{ХБ}_{\text{исх}}$) и подвергалась анализу на газожидкостном хроматографе (ГЖХ) по методике, предложенной М.И. Гербер и В.С. Орловой [Гербер и др., 1965; Орлова и др., 1969]. Остальная часть экстракта доводилась до постоянного веса ($\text{ГЭ}_{\text{досуш}}$) и анализировалась микрохроматографическим методом (по Д.К. Жесткову); для большинства пород метаново-нафтенные (МН) УВ, выделенные при этом анализе, также анализировались методом ГЖХ.

Анализ проводился на приборе "ЛХМ-8МД" (5-я модель), колонка — $\varphi = 2$ мм, $l = 2$ м; носитель — ТНД-ТС-М (0,3–0,2 мм); неподвижная фаза — SE-30 — 5% от твердого носителя; газ-носитель — гелий (скорость 16 м²/мин); детектор — пламенно-ионизационный. При анализе использовалась дифференцированная схема с программированием температуры (T 60–300°C, скорость нагрева 4 или 6°C/мин), чувствительность прибора 1×1000 .

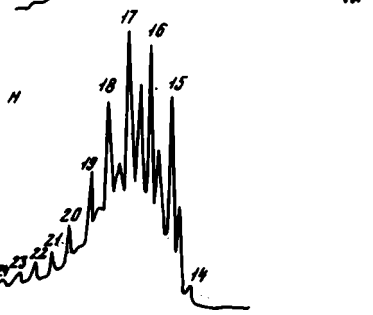
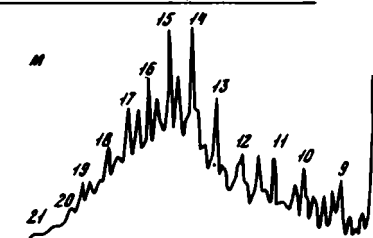
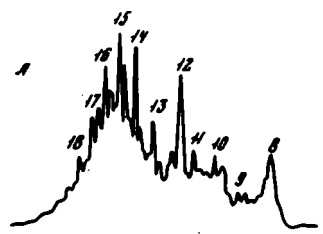
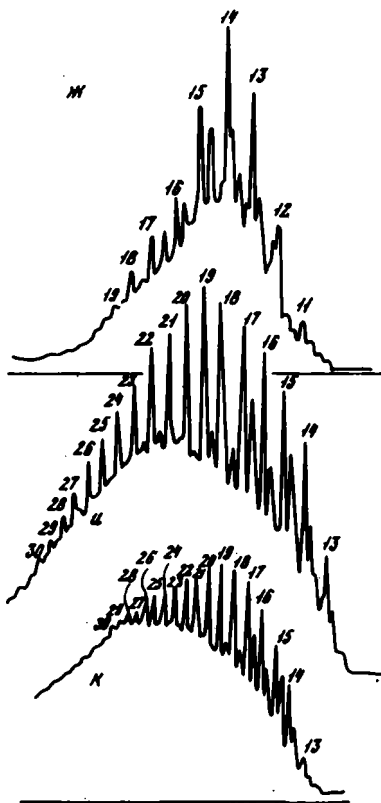
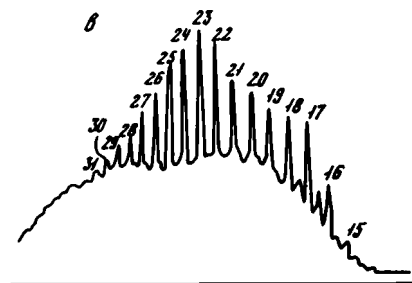
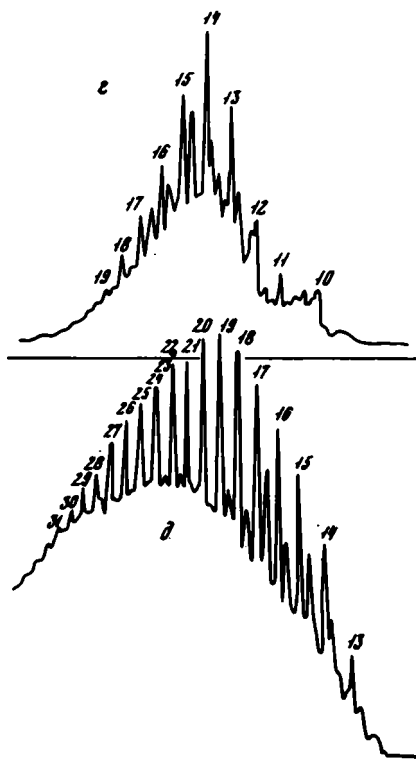
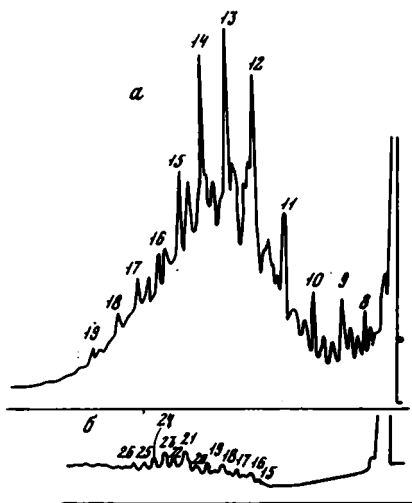
Идентификация отдельных пиков УВ осуществлялась двумя путями: 1) в условиях анализа производилась съемка эталонной смеси n-парафиновых УВ; 2) для

Геологическая и геохимическая характеристики исследованных образцов пород

Район, площадь, скважина	№ образца	Глубина отбора образца, м	Максимальная глубина погружения, м	Порода	Возраст
1	2	3	4	5	6
Волго-Уральская область, Акташская площадь, скв. 15087	7	1019,3	1020	Криноидно-фораминиферово-водорослевые органогенные известняки	C ₁ V
То же	26,31, 38	1021,9—1023,3	1025	То же	C ₁ t
"	52,55	1025—1025,3	1025	Водорослево-фораминиферовые органогенные известняки	C ₁ t
"	131	1038—1048	1050	То же	C ₁ t
"	184	1055—1061	1060	Водорослево-фораминиферово-криноидные органогенные известняки	C ₁ t
Волго-Уральская область, Кушкульская площадь, скв. 61	61-КШ-31	1660,8—1667,8	2 000	Мергели	D (кыновский горизонт)
Северо-Западная часть о. Шри-Ланка	40	1219,2—1234,2	1 600	Мергели	P
То же	48-И	1254—1262,2	1 600	Линзовидное переслаивание мергелей и известняков	P
"	48-Г	1254—1262,2	1 600	Переслаивание мергелей и глин	P
"	70	1750,7—1757,4	2 200	Мергели	K ₂
"	99	2207,8—2212,4	3 000	Глинистые мергели	K ₂
Волго-Уральская область, Сулинская площадь, скв. 70	70-Сул-80	1966,3—1978,7	2 400	Сидеритовые слабоалевритистые аргиллиты	D ₂
Дагестан, Ногайская площадь, скв. 1	1-НОГ-33	2710—2715	3 200	Аргиллиты	P ₁
Западная Сибирь, Крапивинская площадь, скв. 196	7,8	2688,9—2693,9	2 700	"	J ₁
Северный Кавказ, Кужорская площадь, скв. 3	4,5,6	4911—5002	5 000	Алевритисто-песчанистые аргиллиты	J ₂

и показатели, характеризующие распределение битумоидов в поровой системе

Стадия катагенетического преобразования РОВ	Содержание нерастворимого в HCl остатка, %	Сорг, % на породу ($\beta \chi_B$)	P_0/P_3	$\chi_{B_{нд}}/\chi_{B_d}$	(МН УВ/АрУВ) $\chi_{B_{нд}}$ / (МН УВ/АрУВ) χ_{B_d}	Автор коллекции
7	8	9	10	11	12	13
ПК	0,5	0,10 (95)	$\frac{16,7}{1,7} = 9,8$	$\frac{2,011}{0,003} = 700$	$\frac{0,7}{8,5} = 0,08$	Л.П. Гмид
ПК	0,8	0,15 (89)	$\frac{10,1}{7,7} = 1,3$	$\frac{1,166}{0,005} = 258$	$\frac{0,8}{2,0} = 0,4$	"
ПК	6,3	0,88 (71)	$\frac{16,4}{2,3} = 7,1$	$\frac{2,174}{0,004} = 540$	$\frac{0,8}{3,0} = 0,3$	"
ПК	1,0	0,20 (24)	$\frac{4,0}{0,5} = 8,0$	$\frac{0,060}{0,005} = 12,2$	$\frac{0,7}{1,2} = 0,6$	"
ПК	3,3	0,11 (87)	$\frac{12,0}{3,3} = 3,6$	$\frac{0,759}{-}$	$\frac{0,7}{-}$	"
ПК ₃ —МК ₁	45,1	8,75 (17)	$\frac{0,45}{0,50} = 0,9$	$\frac{1,158}{0,597} = 1,9$	$\frac{0,4}{0,8} = 0,5$	С.С. Филатов
ПК ₃ —МК ₁	34,9	2,14 (1,7)	$\frac{14,8}{1,1} = 13,5$	$\frac{0,0053}{0,0318} = 0,2$	$\frac{2,3}{1,9} = 1,2$	Г.И. Айзенштадт
ПК ₃ —МК ₁	36,1	0,38 (2,6)	$\frac{14,2}{2,8} = 5,1$	$\frac{0,0032}{0,0067} = 0,5$	$\frac{1,2}{2,9} = 0,4$	"
ПК ₃ —МК ₁	46,1	0,75 (2,2)	$\frac{15,9}{1,0} = 15,9$	$\frac{0,0090}{0,0073} = 1,2$	$\frac{1,3}{1,7} = 0,8$	"
МК ₁	47,6	1,77 (0,6)	$\frac{11,9}{1,3} = 9,2$	$\frac{0,0028}{0,0082} = 0,3$	$\frac{3,5}{1,2} = 2,9$	"
МК ₁	71,9	0,72	$\frac{16,6}{1,2} = 13,8$	$\frac{0,0077}{0,0169} = 0,5$	$\frac{3,0}{1,2} = 2,5$	"
МК ₁ —МК ₂	79,3	1,52 (5,2)	$\frac{2,3}{3,6} = 0,6$	$\frac{0,0515}{0,0276} = 1,9$	$\frac{1,3}{3,2} = 0,4$	С.Г. Наручев, С.С. Филатов
МК ₂	54,4	2,15 (0,7)	$\frac{7,0}{1,7} = 4,1$	$\frac{0,0080}{0,0150} = 0,5$	$\frac{3,0}{2,6} = 1,2$	То же
МК ₂	95,0	9,6 (15)	$\frac{9,7}{1,5} = 6,5$	$\frac{1,235}{0,200} = 6,2$	$\frac{0,6}{1,9} = 0,3$	Ю.Н. Карагодин
АК ₁ —АК ₂	81,6	0,73 (3,8)	$\frac{2,4}{3,7} = 0,7$	$\frac{0,0113}{0,0166} = 0,7$	$\frac{2,6}{3,9} = 0,7$	А.И. Дьяконов



подтверждения наличия того или иного УВ анализ фракции проводился повторно, с введением заведомых УВ.

При однократном хроматографировании газовых и хлороформенных экстрактов из пород, представляющих собой весьма сложные смеси соединений, невозможно получить полное разделение фракций на составляющие УВ. Соединения, имеющие близкую $T_{\text{кип}}$, дают общие пики, а присутствие большого количества циклических соединений придает хроматограммам типичный вид "горба". И хотя количественный расчет для отдельных УВ на основании подобных хроматограмм производить не имеет смысла, сравнение характера распределения УВ в битумоидах, полученных из открытых и закрытых пор, может дать весьма интересную информацию о составе и распределении ЛУВ в поровой системе пород.

Сравнение хроматограмм проводилось в основном по двум параметрам: 1) фиксируемой гамме УВ и 2) области максимума на хроматограмме, т.е. УВ, преобладающем во фракции.

Как показал анализ различных фракций газовых и хлороформенных экстрактов, наиболее полную информацию о составе ЛУВ дает хроматографирование исходной фракции ГЭ, конденсировавшегося в силикагелевых фильтрах (рис. 1, а, з, ж, л). В сепараторах концентрируются в основном УВ с C_{11} и выше (рис. 1, д, и). При доведении фракций до постоянного веса и при проведении микрохроматографического анализа ЛУВ полностью теряются, фиксируются УВ от C_{15} (и выше) (рис. 2, з, д, и, к; см. также рис. 1, е).

Определить количество ЛУВ в битумоиде на основании хроматограммы не представляется возможным, поэтому был предложен косвенный способ оценки количества УВ, теряемых при сушке. С этой целью в одинаковых условиях снимались две хроматограммы: первая — исходной исследуемой фракции; вторая — УВ с C_{15} и выше (ТУВ), выделенных микрохроматографическим методом (по Д.К. Жесткову) из фракции, доведенной до постоянного веса. Зная вес фракции ТУВ, а также — какую долю ТУВ составляют в исходном веществе (на основании первой хроматограммы ГЖХ), можно произвести ориентировочный расчет количества ЛУВ, потерянных при сушке.

Экспериментальные результаты и их интерпретация

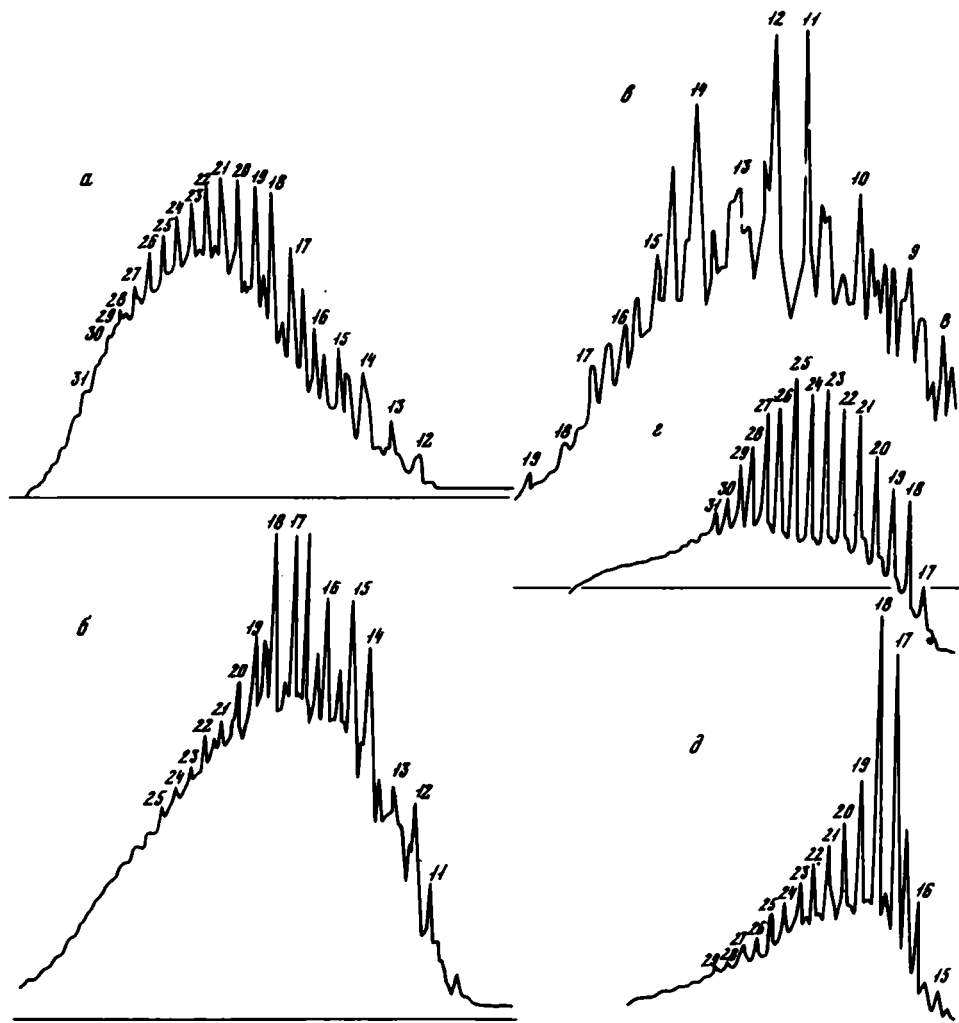
Изучение битуминологических и физических характеристик, а также петрографических шлифов органогенных криноидно-фораминиферово-водорослевых известняков Волго-Уральской области (Бугульминский район, Акташская площадь, интервал глубин 1019–1061 м, нижнекарбонные отложения) показало, что в обр. 7, 26, 52 и 184 наблюдались значительная открытая пористость ($P_o = 10 - 17\%$) и сильное развитие вторичных процессов: перекристаллизации, выщелачивания, стилолитизации. Содержание $C_{\text{орг}}$ после удаления битумоидов колебалось от 0,1 до 0,8%, а битумоидов — от 0,8 до 2,2%.

Изучение распределения битумоидов в поровой системе показало, что при $P_o/P_z = 1,3 - 9,7$ отношение $(ГЭ + ХБ)_{нд}/ХБ_d = 250 - 700$, а $\beta = 71 - 91\%$. Все это свидетельствует о заполнении открытых пор эпигенетичным битумоидом. Однако только 60–70% этого битумоида растворялись в сжатом газе (т.е. могли мигрировать в однофазном газовом состоянии); УВ в них составляли 50–56% с явным преобладанием ароматических УВ (Ар УВ). Отношение МН УВ/Ар УВ = 0,7–0,8.

Из закрытых пор обр. 7, 26, 52 было получено всего лишь 0,003–0,004% битумоидов совсем иного состава, чем из открытых пор: УВ составляли 10–25%, но преобладали МН УВ; отношение МН УВ/Ар УВ колебалось от 3 до 8,5.

Рис. 1. Хроматограммы газовых (ГЭ) и хлороформенных (ХБ) экстрактов, извлеченных из открытых (а, б, з, д, ж, и, к, л, м, н) и закрытых (е) пор органогенных известняков Волго-Уральской области (площадь Акташская, скв. 15087)

а — ГЭ_{нд} (Ф_{исх}); б — ХБ_д (МН УВ); в — ХБ после ГЭ досуш; г — ГЭ_{нд} (Ф_{исх}); д — ГЭ_{нд} (Сеп_{исх}); ж — ГЭ_{нд} (Ф_{исх}); и — ГЭ_{нд} (Сеп_{исх}); к — ХБ после ГЭ; л — ГЭ_{нд} (Ф_{исх}); м — ГЭ_{нд} (Ф_{исх}); н — ГЭ_{нд} (МН УВ); а-в — обр. 7; г, д — обр. 26; ж, и, к — обр. 52; л — обр. 131; м, н — обр. 184. Ф — получено из фильтров, Сеп — из сепараторов



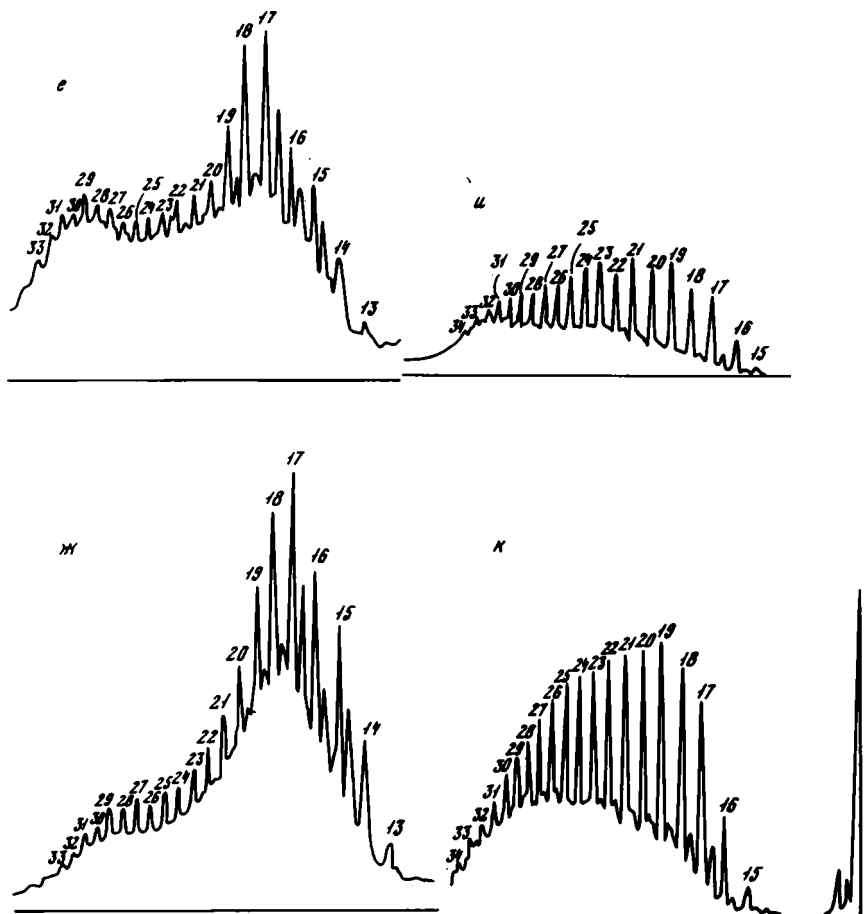
Р и с. 2. Хроматограммы газовых экстрактов из открытых и закрытых пор аргиллитов и мергелей, содержащих сингенетичный битумоид

а — ГЭ_{нд} (Сеп_{исх}); б — ГЭ_д (Сеп_{исх}); в — ГЭ_д (Ф_{исх}); г — ГЭ_{нд} (Сеп МН УВ); д — ГЭ_д (Сеп МН УВ); е — ГЭ_{нд} (Сеп_{исх}); ж — ГЭ_д (Сеп_{исх}); и — ГЭ_{нд} (Сеп МН УВ); к — ГЭ_д (Сеп

Все эти сведения касаются битумоидов с $T_{\text{кип}} > 280^\circ\text{C}$ и ТУВ, а фракция ЛУВ в известняках оказалась не так велика, как можно было бы ожидать для коллекторских пород.

Результаты анализа ЛУВ методом ГЖХ приведены в табл. 2 и на рис. 1. Во фракции ГЭ_{исх} из фильтров были уловлены наиболее ЛУВ $\text{C}_8\text{—C}_{21}$, с максимальным содержанием УВ с C_{13} и C_{14} (см. рис. 1, а, г, м); в ГЭ из сепараторов — УВ $\text{C}_{11}\text{—C}_{35}$ с преобладанием C_{19} (см. рис. 1, д, и). Как показал расчет, проведенный на основании хроматограмм исходной и досушенной фракций (см. рис. 1, м, н) и абсолютноного веса ТУВ этой фракции, ЛУВ в известняках составляют всего лишь 1—10% от всего битумоида.

Интересно отметить, что в ХБ_{нд}, извлекаемом после полного удаления подвижных с газом компонентов, всегда содержалось небольшое количество УВ (4—10% от всех УВ в породе), а в них присутствовали сравнительно легкие УВ C_{13} (и выше) (табл. 2; см. рис. 1, в, к). Можно предположить, что эти подвижные и растворимые в газе УВ были не просто механически заблокированы тяжелыми асфальтово-смолистыми компонентами, а составляли с этими компонентами устойчивые агрегаты,



ИН УВ); а, б, в — мергали, Кушкульская площадь, обр. 61-КШ-71; г — ж — аргиллиты, Сулинская площадь; и, к — аргиллиты, Кужорская площадь

нерастворимые в CO_2 , которые в свою очередь образовались в результате миграции УВ в коллоидно-эмульсионном состоянии, где асфальтово-смолистые компоненты, составляющие до 50% элибитумоида открытых пор, играли роль поверхностно-активных веществ. Возможность подобного механизма миграции обсуждается в работе Корделла [Cordell, 1973].

ЛУВ в сингенетичном битумоиде закрытых пор отсутствовали; это, по-видимому, объясняется тем, что ОВ известняков находится на ранней стадии преобразования (ПК), а ЛУВ в открытых порах — результат миграции из нижележащих отложений. Но возможно и другое объяснение — в результате активных процессов перекристаллизации карбонатного материала произошло перераспределение ЛУВ в открытую поровую систему.

Относительно небольшое количество ЛУВ в открытых порах и преобладание Ар УВ во фракции ТУВ может быть объяснено двумя причинами: 1) эмиграцией наиболее подвижных УВ далее по пласту или вверх по разрезу; 2) потерей ЛУВ при подъеме и хранении образца (к обсуждению этого вопроса мы еще вернемся).

Таблица 2

Распределение УВ в поровой системе пород по результатам анализа экстрактов методом газожидкостной хроматографии

Область, площадь	№ образца	Порода	Возраст	Характер экстракта	Гамма УВ в экстрактах (максимальное содержание УВ)	
					из открытых пор	из пор, вскрытых дроблением
Волго-Уральская, Акташская	7	Криноидно-фореминиферово-водорослевые органические известняки	C _{1v}	ГЭ (Ф _{исх.}) ГЭ (Сеп _{исх.}) ГЭ (Сеп _{досуш.}) ХБ _{досуш.} ХБ после ГЭ	C ₈ —C ₁₉ (C ₁₃) C ₁₁ —C ₂₂ (C ₁₆) C ₁₃ —C ₃₂ (C ₁₈) — C ₁₅ —C ₂₆ (C ₂₃)	— — — — —C ₁₅ —C ₃₁ (C ₂₃) —
То же	26	То же	C _{1t}	ГЭ (Ф _{исх.}) ГЭ (Сеп _{исх.}) ХБ _{исх.}	C ₁₀ —C ₁₉ (C ₁₄) C ₁₂ —C ₃₁ (C ₁₉) —	— — C ₁₈ —C ₂₃ (C ₂₉)
"	52	"	C _{1t}	ГЭ (Ф _{исх.}) ГЭ (Сеп _{исх.}) ХБ _{исх.} после ГЭ	C ₁₁ —C ₁₉ (C ₁₄) C ₁₃ —C ₃₀ (C ₁₉) C ₁₃ —C ₃₀ (C ₁₉)	— — —
"	131	"	C _{1t}	ГЭ (Ф _{исх.}) ГЭ (Сеп _{исх.}) ХБ _{исх.} после ГЭ ХБ _{исх.}	C ₈ —C ₁₈ (C ₁₅) C ₁₅ —C ₃₈ (C ₁₈) C ₁₃ —C ₂₇ (C ₁₈) —	— — — C ₁₈ —C ₃₀
"	184	"	C _{1t}	ГЭ (Ф _{исх.}) ГЭ (Сеп _{исх.})	C ₉ —C ₂₁ (C ₁₄) C ₁₃ —C ₃₅ (C ₁₉)	— —
Волго-Уральская, Кушкульская	61-КШ-31	Мергели	D (кыновский горизонт)	ГЭ (сеп _{исх.}) ГЭ (Ф _{исх.})	C ₁₂ —C ₃₁ (C ₂₁) —	C ₁₀ —C ₂₇ (C ₁₇) C ₇ —C ₁₉ (C ₁₁)
Одна из скважин в северо-западной части о. Шри-Ланка	48-И	Переслаивание мергелей и известняков	P	ХБ _{исх.}	C ₁₂ —C ₂₁ (C ₁₇ , C ₁₉)	C ₇ —C ₉ , C ₁₇ —C ₂₄ (C ₇ , C ₉)
То же	48-Г	Переслаивание мергелей и глины	P	ХБ _{исх.}	C ₁₃ —C ₁₉ (C ₁₇ , C ₁₉)	C ₇ —C ₂₃ (C ₇ , C ₁₅)
"	40	Мергели	P	ХБ _{исх.}	C ₁₂ —C ₁₉ (C ₁₆)	—
"	70	"	K ₂	ХБ _{исх.}	C ₇ —C ₂₃ (C ₇ , C ₁₉)	—
"	99	Глинистые мергели	K ₂	ХБ _{исх.}	C ₇ —C ₂₃ (C ₇ , C ₁₉)	—
Волго-Уральская, Сулинская	70-СУЛ-80	Аргиллиты	D _{2gv}	ГЭ (Сеп _{досуш.})	C ₁₃ —C ₃₃ (C ₁₇ , C ₂₅)	C ₁₃ —C ₃₃ (C ₁₇ , C ₁₈)
Дагестан, Ногайская	1-НОГ-33	"	P ₁	ГЭ (Ф _{исх.}) ГЭ (Сеп _{исх.})	C ₉ —C ₁₇ (C ₁₁) C ₁₄ —C ₃₀ (C ₁₇ —C ₁₉)	C ₇ —C ₃₁ (C ₇ , C ₁₂) C ₁₃ —C ₃₃ (C ₁₆ , C ₁₇)
Западная Сибирь, Крепинская	7,8	"	J ₁	ГЭ (Сеп _{исх.})	C ₁₁ —C ₂₆ (C ₁₇ , C ₁₉)	C ₁₀ —C ₂₂ (C ₁₅ , C ₁₇)
Кавказ, Кужорская	3—5	"	J ₂	ГЭ (Сеп _{досуш.})	C ₁₅ —C ₃₅ (C ₁₉)	C ₁₄ —C ₃₃ (C ₁₈)

На основании анализа состава битумоидов и фракции ЛУВ битумоид исследованных известняков можно классифицировать как эпигенетичный — остаточный, скопившийся в открытых порах пород, лежащих на путях миграции.

Исключение составлял обр. 131 (верхи черепетской свиты, глубина отбора 1038—1048 м), обладающий самой высокой плотностью — $2,52 \text{ г/см}^3$; остальные известняки — $2,23\text{--}2,42 \text{ г/см}^3$, низкой пористостью ($P_0 - 4,02\%$; $P_3 - 0,46\%$), слабым развитием процессов выщелачивания, очень плотной упаковкой зерен, неперекристаллизованным цементом и почти полностью перекристаллизованными органическими остатками. В этом образце наблюдалось самое низкое содержание битумоида ($0,065\%$), распределение которого в поровой системе почти соответствовало распределению пор в породе $P_0/P_3 = 8,8$, а $(ГЭ + ХБ)_{нд}/ХБ_{нд} = 12,2$; однако ТУВ в битумоиде открытых пор $\sim 48\%$, и в их составе также преобладали АР УВ. Гамма ЛУВ от C_8 до C_{18} , с максимальным содержанием УВ C_{15} , доля ЛУВ в общем битумоиде $\sim 3\%$. Доля ДСББ_{нд} в известняках (обр. 7, 26, 52, 184) составляла $0,5\text{--}3\%$ а ХБ; а в обр. 131 отношение ДСББ/ХБ равно 1,1.

Можно предположить, что в результате перекристаллизации ЛУВ перераспределились в открытые поры, часть МН ТУВ эмигрировала из данного участка породы. Наиболее подвижные ЛУВ, возможно, являются эпигенетичными, но они составляют всего лишь 3% от битумоида, так что в обр. 131 органогенного известняка содержится в основном сингенетичный битумоид, с небольшой примесью эпигенетичных ЛУВ ($\sim 3\%$) и дефицитом МН ТУВ.

В остальных исследованных породах наблюдалось равномерное распределение битумоидов в поровой системе. На основании показателей, разработанных для оценки миграции по битумоидам с $T_{кип} > 280^\circ\text{C}$ и ТУВ, был сделан вывод о сингенетичности присутствующих в породах битумоидов. Результаты изучения УВ из этих пород с применением метода ГЖХ даны в табл. 2 и на рис. 2—4.

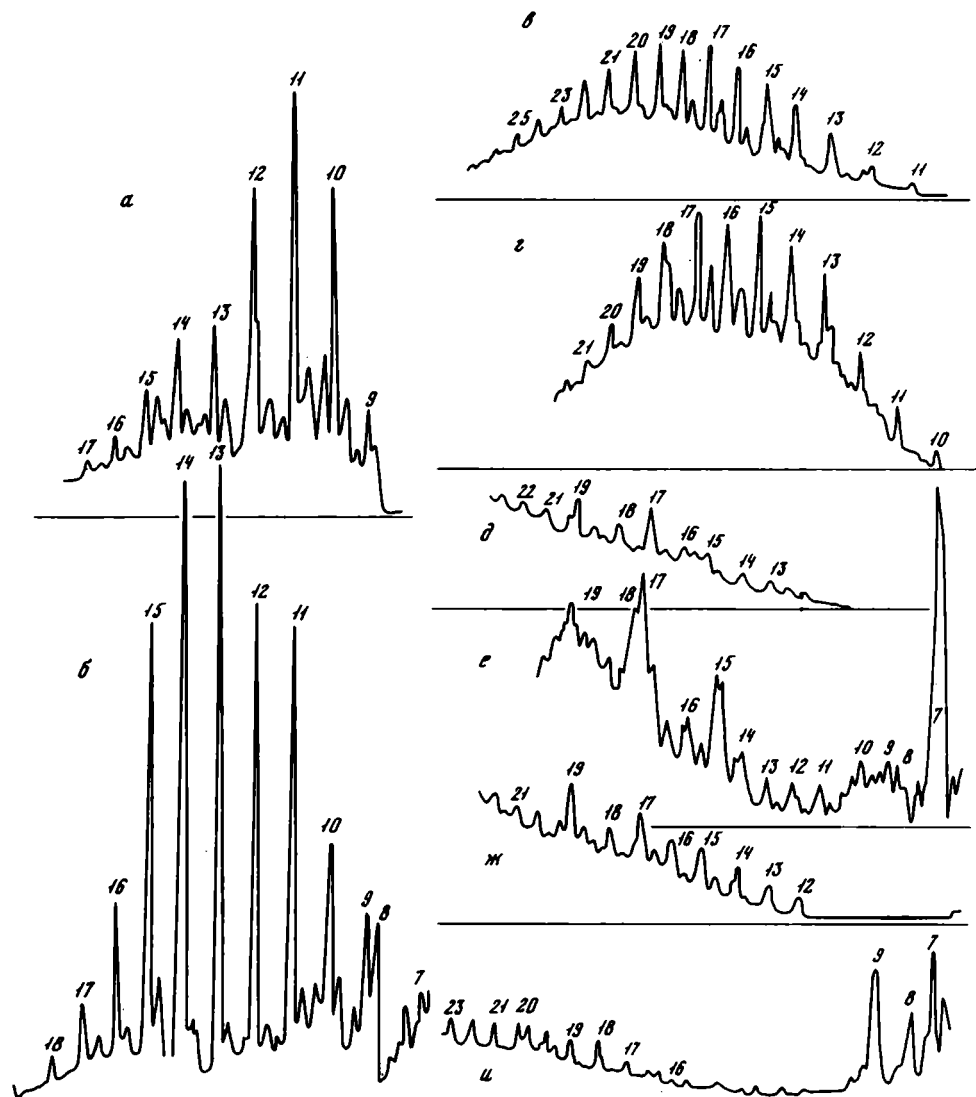
В девонских аргиллитах Сулинской площади и юрских аргиллитах Кужорской площади методом ГЖХ были исследованы только фракции, доведенные до постоянного веса, а в битуминозных аргиллитах баженовской свиты Крапивинской площади — только ГЭ из сепараторов, т.е. ЛУВ, к сожалению, не изучались.

Зафиксированные УВ распределены в поровой системе равномерно. На основании сравнения хроматограмм ГЭ, полученных из открытых и закрытых пор пород, можно предположить, что в открытых порах аргиллитов Сулинской площади наблюдается дефицит УВ с $C_{13}\text{--}C_{16}$ (см. рис. 2, г, д, е, ж), Кужорской площади — $C_{15}\text{--}C_{19}$ (см. рис. 2, к), Крапивинской площади — $C_{10}\text{--}C_{15}$ (рис. 3, а, б).

В остальных породах анализировались исходные недосушенные фракции, что позволило уловить ЛУВ. В сингенетичном битумоиде из закрытых пор зафиксированы ЛУВ от C_7 (и выше), причём в различных породах. В палеогеновых мергелях (обр. 48) о. Шри-Ланка (см. рис. 3, е, и)* и аргиллитах кумской свиты Ногайской площади (обр. 1-НОГ-33) (см. рис. 3, б) УВ фракции $C_7\text{--}C_9$ составляли значительную долю. В девонских мергелях Кушкульской площади, ОВ которых находилось на стадии ПК₃—МК₁, ЛУВ составили почти 10% от ГЭ_д из закрытых пор, или $\sim 1 \text{ г}$ в 1 кг исходной породы, что значительно больше, чем зафиксировано в открытых порах акташских известняков, заполненных эпигенетичным битумоидом.

В открытых порах ряда пород с сингенетичным битумоидом УВ фракции $C_7\text{--}C_9$ либо полностью отсутствовали (рис. 4, а; см. также рис. 3, д, ж), либо присутствовали в подчиненном количестве (см. рис. 2, а, 3, в).

В то же время в другой группе пород — в меловых аргиллитах Шри-Ланка в открытых порах зафиксированы ЛУВ $C_7\text{--}C_{10}$, причём УВ $C_7\text{--}C_8$ содержались в преобладающем количестве (см. рис. 4, в). Такие параметры, как пористость, плотность, битуминозность, время хранения образца (несколько месяцев) и другие, для тех и других пород очень близки между собой. Исходя из этого, можно констатировать, что несмотря на неизбежные потери ЛУВ из открытых пор, как непосредственно после подъема керна, в результате перепада давлений, так и при последующем хранении образца, какая-то часть ЛУВ все же сохраняется в открытых порах. Можно предположить, что полное отсутствие ЛУВ — результат каких-то ес-

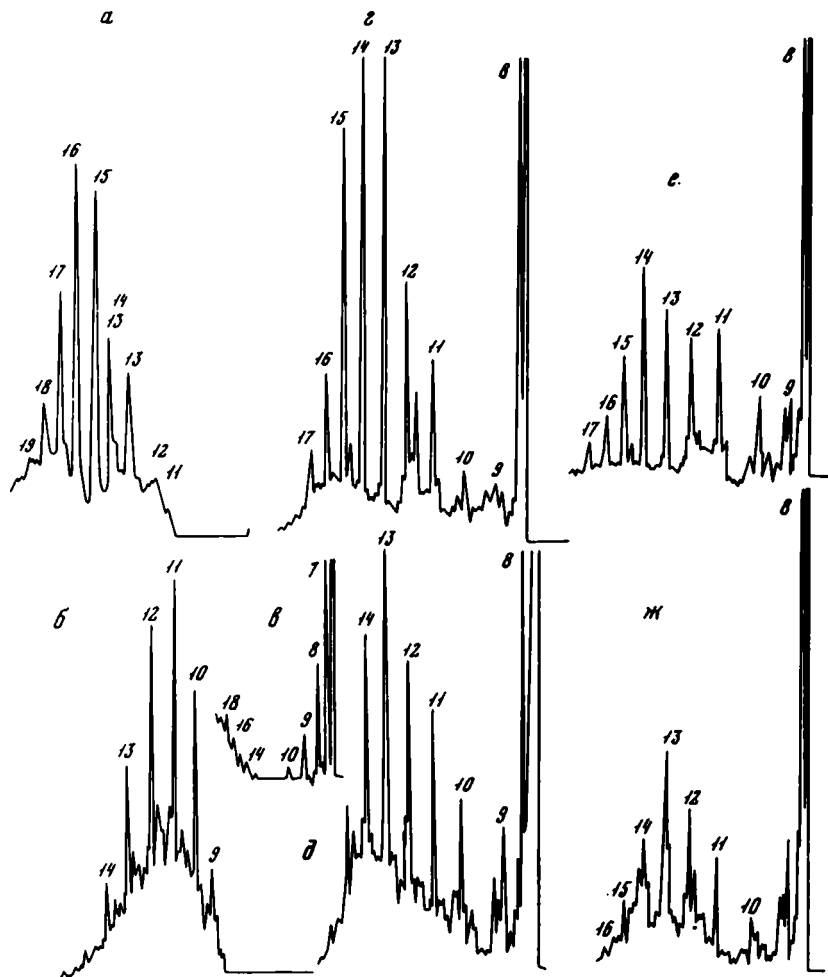


Р и с. 3. Хроматограммы газовых и хлороформенных экстрактов из открытых и закрытых пор аргиллитов и мергелей, содержащих сингенетичный битумоид

а — ГЭ_{нд} (Сеп МН УВ); б — ГЭ_д (Сеп МН УВ); в — ГЭ_{нд} (Ф_{исх}); г — ГЭ_д Ф_{исх}; д — ХБ_{нд} (исх); е — ХБ_д (исх); ж — ХБ_{нд} (исх); з — ХБ_д (исх); а, б — аргиллиты, площадь Ногайская, Дагестан; в, г — аргиллиты, площадь Крапивинская, Западная Сибирь; д, е — мергель, Шри-Ланка, обр. 48-Г; ж, з — мергель, Шри-Ланка, обр. 48-И

тественных (природных, пластовых) процессов, а не последствие длительного хранения образца, но вместе с тем фиксируемые ЛУВ всегда необходимо рассматривать как остаток от того количества, что было в пластовых условиях. Дефицит ЛУВ в ХБ_{нд} исследуемых пород правильное расценивать как чисто "качественное" свидетельство эмиграции ЛУВ из открытых пор пород. Для сохранения легких УВ в породах К. Баркер (Barker, 1974) предлагает держать образцы керна под водой, однако не всякая порода выдерживает длительное воздействие воды. По-видимому, лучший способ герметизации — поместить в полиэтиленовый пакет, а сверху обернуть пропарафинированными бинтами.

На ТУВ (С₁₅ и выше) хранение образца, по-видимому, мало сказывается, так как эти УВ сохраняются в битумоиде при доведении его до постоянного веса.



Р и с. 4. Хроматограммы газовых экстрактов из мергелей и аргиллитов о. Шри-Ланка
а — ГЭ_{нд} (Ф_{исх}); б — ГЭ_д (Ф_{исх}); в — ГЭ_{нд} (Сеп_{исх}); г — ГЭ_{нд} (Ф_{исх}); д — ГЭ_д (Ф_{исх});
е — ГЭ_{нд} (Ф_{исх}); ж — ГЭ_д (Ф_{исх}); а, б — обр. 40; в, г, д — обр. 70; е, ж — обр. 99

Тем не менее для сравнения пород между собой был произведен расчет дефицита не только ТУВ, но и ЛУВ. С этой целью был рассчитан "показатель эмиграции (ПЭ) ЛУВ":

$$ПЭ_{ЛУВ} = \frac{(ЛУВ/ТУВ)_{ХБ_{нд}}}{(ЛУВ/ТУВ)_{ХБ_{нд}}}$$

Для расчета были использованы значения относительного содержания (доли) ЛУВ (C₇—C₁₄) и ТУВ (C₁₅—C₂₂), полученные из хроматограмм и выраженные в процентах.

В случае отсутствия C₇—C₁₄ можно брать другие гаммы УВ, например C₁₅—C₂₀ и C₂₁—C₃₀ и т.п. Условия извлечения и анализа сравниваемых битумоидов из открытых и закрытых пор должны быть аналогичными.

В мергелях и глинах, для которых удалось рассчитать ПЭ_{ЛУВ}, он был меньше единицы (от 0,3 до 0,9; средняя величина — 0,5, по шести породам), на основании чего битумоид этих пород был классифицирован как сингенетичный — остаточный по ЛУВ в открытых порах.

Таким образом, совместное изучение экстрактов из открытых и закрытых пор пород методами микро- и газожидкостной хроматографии позволяет представить более полную картину распределения битумоидов в поровой системе пород и дать де-

тальную характеристику состояния миграционных процессов отдельно для ЛУВ и ТУВ на данном участке породы.

Тот же принцип сравнительного изучения УВ, полученных из открытых и закрытых пор, был использован К. Баркером [Barker, 1974] для оценки миграционных процессов. Однако автором применен совсем иной методический прием: ОВ, находящееся в породе, подвергалось постепенному пиролизическому разложению. Выделяющиеся из образца УВ поступают на детектор. Предполагается, что при нагреве до 200°C (чаще всего в интервале 140–170°C) из недробленной породы выделяются УВ, ранее образовавшиеся и находившиеся в открытой поровой системе (рис. 5, пик I); при дальнейшем нагреве (от 200 до 400°C) происходит вскрывание закрытых пор (названных автором "microreservoirs") и выделяются УВ, ранее образовавшиеся в породе, но не принимавшие участия в миграции (пик II); и, наконец, при нагреве от 400 до 600°C выделяются УВ, являющиеся продуктом разложения ОВ и отражающие нереализованные нефтематеринские возможности данной породы (пик. III).

Экспрессность и небольшое количество используемого образца (~ 4 г) — бесспорные преимущества метода К. Баркера, особенно ценные при проведении больших серийных исследований. Однако при изучении механизмов миграции существенным недостатком предлагаемого метода является то, что анализируется не естественная ("природная") гамма УВ, а продукты их пиролиза, представляемые УВ до C₁₀, в основном газообразными [Глебовская и др., 1974]. Результаты пиролизического разложения будут сказываться на продуктах пика II значительно больше, чем на УВ пика I, так что, сравнивая состав УВ в этих пиках, необходимо учитывать сдвиги, вызываемые пиролизом.

Несколько упрощенно подходят авторы и к интерпретации полученных данных. Они предлагают рассчитывать индекс миграции (МИ) на основании отношений:

$$MI = \frac{\left[\frac{\text{количество наиболее подвижных компонентов}}{\text{количество наименее подвижных компонентов}} \right] \text{ микрорезервуаров}}{\left[\frac{\text{количество наиболее подвижных компонентов}}{\text{количество наименее подвижных компонентов}} \right] \text{ в открытых порах}}$$

В качестве наиболее подвижных компонентов были взяты ц-гексан или бензол, а менее подвижных — н-октан или метил-ц-пентан.

Один из предлагаемых нами для оценки состояния миграционных процессов показателей миграции

$$\mu = \frac{(МН УВ/Ар УВ) \text{ в } ХБ_{нд} \text{ (или } ГЭ_{нд})}{(МН УВ/Ар УВ) \text{ в } ХБ_d \text{ (или } ГЭ_d)} \quad [\text{Белаякая, Сырова, 1974}]$$

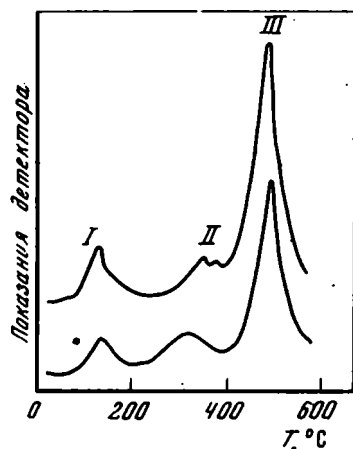
можно сравнить с 1/МИ, т.е. обратной величиной индекса Баркера¹, так как независимо от механизма миграции сумма МН УВ (и ЛУВ) будет более миграционноспособна, чем сумма Ар УВ (или ТУВ).

На основании анализа 9 образцов К. Баркер сделал вывод о том, что при 1/МИ меньшем единицы можно говорить о том, что порода содержит остаточный битумоид и участвовала в нефтеобразовании. Однако накопленный нами большой аналитический материал о распределении битумоидов и ТУВ в поровой системе показал, что в пластовых условиях встречаются не только такие категории битумоидов, как сингенетические и остаточные, как полагает К. Баркер, но значительную, если не основную, долю (особенно в интервале глубин 1,5–3 км) составляют перераспределенные, или параавтохтонные (по терминологии Н.Б. Вассоевича) [Вассоевич, Абрамсон, 1964] битумоиды.

Перераспределение — переход наиболее подвижных компонентов в открытую поровую систему — очень часто развивается на фоне общей остаточности битумои-

¹ При расчете показателей миграции, характеризующих распределение пор в породе и битумоидных компонентов в порах, нами использовано отношение значений для открытых пор к закрытым как более наглядное и удобное. Для сравнения индексы миграции Баркера были пересчитаны.

Рис. 5. Типичная кривая изменений показаний детектора с ростом температуры пиролиза для пород, содержащих "закрытые" поры ("микрорезервуары") [Barker, 1974]



да. Даже незначительный избыток подвижных компонентов в открытых порах приводит к увеличению μ , $1/\text{МИ}$ и $\text{ПЭ}_{\text{ЛУВ}}$.

Показатель миграции μ был определен нами для ТУВ более чем 100 пород (содержащих сингенетичный битумоид), ОВ которых находилось на различных стадиях катагенетического преобразования: от ПК до АК₃; интервал максимальных глубин погружения колебался от 400 до 8000 м. В табл. 3 показано изменение μ в процессе погружения осадков.

Как видно из результатов, остаточность битумоида открытых пор по показателю миграции μ фиксируется только в породах, ОВ которых находится на ранних стадиях преобразования (ПК и ПК₃—МК₁), однако начиная с подстадии МК₂ и до АК₂ в результате процессов перераспределения значения μ , как правило, значительно выше единицы, хотя по ряду других показателей битумоид всех этих пород был классифицирован как сингенетичный — остаточный, а $K_{\text{отд}}$, рассчитанный по формуле С.Г. Неручева [1969] на основании элементного состава битумоида закрытых пор, достигал 0,7—0,9.

Девять образцов, исследованных К. Баркером, были отобраны с глубин 100—500 м (максимальная палеоглубина неизвестна), $1/\text{МИ}$ для них меньше единицы, μ для 29 из 30 исследованных нами пород с малых глубин также были меньше единицы. Однако можно предположить, что начиная с определенных глубин для ЛУВ, так же как для ТУВ, будет наблюдаться перераспределение, которое будет затухать вызывая остаточность битумоидов и увеличивать значения μ , $\text{ПЭ}_{\text{ЛУВ}}$ и $1/\text{МИ}$ (Баркера). Из этого следует, что на основании только МИ нельзя делать выводы о нефтематеринских свойствах пород.

Перераспределение УВ может происходить не только по открытым порам с соседних участков свиты, но и из так называемых закрытых пор, так как на определенных глубинах в результате скопления продуктов катагенетического преобразования в изолированных порах создается аномально высокое внутривисочное давление, приводящее к нарушению прочности стенок пор и "пульсационному выбросу" подвижных битумоидов в открытые поры, что также в свою очередь будет вызывать увеличение μ и других показателей миграции.

Однако в неперекристаллизованных карбонатах значительная часть битумоида может быть захвачена в кристаллических решетках. УВ карбонатных пород по способности участвовать в миграционных процессах можно подразделить на четыре группы: 1) находящиеся в открытых порах; 2) заблокированные асфальтово-смолистыми компонентами; 3) находящиеся в порах, вскрываемых дроблением (закрытых); 4) находящиеся в кристаллах карбонатов, вскрываемых при обработке пород HCl ("минерально-запечатанных"). В табл. 4 представлены результаты определения отношения $\text{МН УВ}/\text{Ар УВ}$ для битумоидов, полученных из различных пор: $\text{ХБ}_{\text{нд}}$ — битумоид из пор, открытых и заблокированных асфальтово-смолистыми компонентами; $\text{ХБ}_{\text{д}}$ — из пор, вскрываемых дроблением, и ХБС — из пор, вскрываемых при разложении карбонатного материала HCl. В битумоиде последних, самых труднодоступных пор в 8 из 11 случаев наблюдается большая величина отношения $\text{МН УВ}/\text{Ар УВ}$ в отличие от битумоида из открытых пор, а во вскрываемых дроблением только — в 5 из 11, что свидетельствует о большей сохранности битумоида в минерально-запечатанных порах.

Можно предположить, что при пиролитическом разложении специфика каждой группы УВ будет сказываться на характере пиков: так, при большом количестве УВ 2-й группы должен "растягиваться" пик I. При значительном содержании УВ 4-й группы должен увеличиваться пик II, а на показатели миграции, рассчитанные

Таблица 3

Изменение показателя миграции μ^* в процессе катагенетического преобразования РОВ

Стадия катагенетического преобразования РОВ	Породы, содержащие сингенетичный битумоид			Породы, содержащие эпигенетичный битумоид		
	μ (среднеарифметическое)	Пределы значений	Число исследованных пород	μ (среднеарифметическое)	Пределы значений	Число исследованных пород
ПК и ПК ₃ —МК ₁	0,5	0,07—1,1	30	0,4	0,08—0,7	8
МК ₁ и МК ₁ —МК ₂	1,0	0,07—3,7	21		0,7	1
МК ₂ и МК ₂ —МК ₃	1,6	0,30—5,0	23	3,5	2,5—4,5	2
МК ₃ и МК ₃ —МК ₄	1,9	0,7—3,2	10	0,6	0,3—0,9	2
МК ₄	3,3	1,2—5,3	3			
МК ₅	3,5	1,5—7,7	4			
АК ₁ и АК ₁ —АК ₂	1,8	0,7—3,1	7	$\mu^* = \frac{(\text{МН УВ/Ар УВ}) \text{ХБ}_{\text{нд}}}{(\text{МН УВ/Ар УВ}) \text{ХБ}_{\text{д}}}$		
АК ₂	2,9	1,2—4,8	3			
АК ₃	0,7	0,6—0,9	2			

Таблица 4

Соотношение метаново-нафтовых и ароматических УВ в битумоиде, полученном из открытых, закрытых и минерально-запечатанных пор

Место отбора породы	Возраст	№ образца	Порода	Стадия катагенетического преобразования РОВ	МН УВ/Ар УВ			Показатель миграции 1/ μ		Код по формуле С.Г. Неручева
					ХБ _{нд}	ХБ _д	ХБС	по ХБ _д	по ХБС	
Река Ухта	D ₃ ¹	5	Известковистые глины	ПК	0,6	1,1	2,0	2,0	3,3	0,2
"	D ₃ ¹	20	То же	ПК	0,8	0,8	3,0	1,0	0,3	0,1
Покосный	D ₁ ¹	9	Органогенные известняки	МК ₁	0,2	0,9	1,2	5,0	6,0	0,7
"	D ₃ ¹	15	Известковистые глины	МК ₁	0,2	2,6	2,0	12,0	10,0	0,7
Река Аргуне	P ₂	41Г ₁	Мергели	МК ₁	3,3	0,9	2,0	0,3	0,6	—
"		8А ₂	"	МК ₁	1,6	2,7	1,6	1,7	1,0	0,6
Кукухунда	ε	195	Доломитистые известняки	МК ₂	0,6	0,5	0,7	0,8	1,7	0,3
Арга-Сала	ε	243	То же	МК ₂	3,0	3,3	5,0	1,1	1,7	0,1
Хырсантьев	ε	19	Доломиты	МК ₂	1,6	1,4	1,8	0,9	1,1	0,1
Краснодарская	P ₃	13	Известковистые глины	МК ₂ —МК ₃	3,0	1,5	2,2	0,5	0,7	0,3
Капчугай	J ₂	26	Глинистые известняки	АК ₁ —АК ₂	2,8	1,8	2,6	0,7	0,9	0,1

на основании сравнения УВ минерально-запечатанных и открытых пор, в меньшей степени будет сказываться межпоровое перераспределение.

Уместно упомянуть, что при извлечении ХБС и кипячении пород с HCl основное количество ЛУВ теряется. Это было подтверждено хроматографированием фракций, собранных в специальных ловушках, поставленных для улавливания летучих органических компонентов при разложении карбонатов.

Возвращаясь к обсуждению предлагаемого К. Баркером способа расчета индекса миграции, необходимо сказать, что в ряде случаев ЛУВ могут полностью отсутствовать в битумоиде открытых или закрытых пор (см. рис. 1, в; рис. 3, д, ж), так что по предлагаемым парам расчет ИМ становится невозможным. Удобнее и точнее брать не один УВ, а целую гамму (или группу) УВ, как было сделано при расчете $PЭ_{ЛУВ}$ и μ .

Интересно отметить также, что в большинстве исследованных нами пород, содержащих заведомо эпигенетичный битумоид, μ значительно меньше единицы (11 образцов из 13). Это объясняется тем, что в открытых порах скопилось большое количество относительно тяжелых эпигенетичных битумоидов, УВ которых обогащены Ар УВ, а МН УВ, по-видимому, мигрировали дальше, в то время как в закрытых порах сохранились сингенетичные МН УВ. В результате чего μ имеет низкие значения (см. табл. 1 — акташские известняки; табл. 3), и битумоид можно классифицировать как эпигенетичный — остаточный.

Из всего сказанного выше следует, что невозможно (как это ни заманчиво) иметь какой-то один достаточно надежный показатель (индекс) миграции. Совершенно необходимо изучать и сопоставлять самые различные показатели, отражающие не только качественную, но и количественную картину распределения УВ в поровой системе пород, учитывать количество открытых и закрытых пор, развитие вторичных процессов, определять элементный состав $ХБ_{нд}$ и $ХБ_{д}$ и т.д. — только такой комплексный подход даст возможность правильно понять природу битумоида и степень участия пород в нефтеобразовании.

Некоторые исследователи при изучении битумоидов, полученных из сразу раздробленных пород, склонны рассматривать присутствие легких УВ как признак эпигенетичности, однако, как было показано, в ряде пород, содержащих только сингенетичный битумоид, легкие УВ приурочены к закрытым порам, а в открытых порах — отсутствуют. При определении генетической принадлежности битумоидов необходимо учитывать приуроченность УВ к той или иной категории пор.

Выводы

1. На примере 15 пород, содержащих битумоид различного генезиса, показана возможность раздельного извлечения и сравнительного изучения УВ (C_7-C_{30}) из открытых и закрытых пор для качественной оценки состояния миграционных процессов.

2. Предложен способ ориентировочного расчета количества легких УВ, теряемых при сушке.

3. Обсуждены различные показатели (индексы) миграции: μ , $PЭ_{ЛУВ}$ и МИ (Баркера). Как показал детальный анализ 120 пород, для правильной оценки состояния миграционных процессов недостаточно использовать какой-нибудь один показатель — необходимо комплексное изучение пород и битумоидов.

4. Учитывая неизбежность потерь легких УВ из открытых пор пород при хранении образца и подъеме керна, оценку количественной стороны миграции правильно производить на основании изучения распределения тяжелых УВ (C_{15} и выше).

Литература

Белецкая С.Н. Экспериментальное изучение механизма первичной миграции рассеянных битумоидов из осадочных пород. — В кн.: Генезис нефти и газа. М.: Недра, 1967.

Белецкая С.Н. Изучение распределения рассеянных битумоидов в поровой системе пород в связи с вопросами оценки состояния миграционных процессов. Сообщ. 1. — Геол. нефти и газа, 1972, № 1.

Белецкая С.Н., Сырова Г.М. Изучение распределения рассеянных битумоидов в поровой системе пород. Сообщ. II. — Геол. нефти и газа, 1972, № 3.

Белецкая С.Н., Сырова Г.М. Новый метод диагностики состояния миграционных процессов и определение природы рассеянных битумоидов осадочных пород. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М.: Наука, 1974.

Белецкая С.Н., Сырова Г.М., Сергеев Л.И. Изучение распределения битумоидов в поровой системе майкопских глин. — В кн.: Геохимические исследования на нефть и газ. Л.: ВНИГРИ, 1971, № 12.

Вассоевич Н.Б., Абрамсон Б.А. Критерии для опознавания аллохтонного битумоида в осадочных горных породах. — В кн.: Геологические исследования на нефть и газ. М.: ЦНИИТЭнефтегаз, 1964.

Гербер М.И., Терентьева Е.М., Орлова В.С. Температура кипения и удерживаемые объемы УВ состава C_9-C_{18} . — Нефтехимия, 1965, т. 5, № 5.

Глебовская Е.А., Мельцанская Т.Н., Сургова Н.З. и др. Моделирование катагенетических превращений сапропелевого органического вещества на примере Оленекского богхеда. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М.: Наука, 1974.

Неручев С.Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л.: Недра, 1969.

Орлова В.С., Гербер М.И., Кондратьев В.П. Методика определения фракционного состава нефтей и битумоидов с помощью газожидкостной хроматографии. — В кн.: Миграция нефти и газа и фазовые равновесия в углеводородных системах при высоких давлениях. М., ВНИИТИ, 1969.

Barker C. Pyrolysis techniques for source-rock evaluation. — AAPG Bull., 1974, vol. 58, N 11.

Cordell R.J. Colloidal soap as proposed primary migration medium for hydrocarbons. — AAPG Bull., 1973, vol. 51, N 9.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАСЧЕТА СТЕПЕНИ КАТАГЕНЕЗА
ПО МЕТОДУ СУММАРНОГО ИМПУЛЬСА ТЕПЛА
ДЛЯ ОСАДОЧНО-ПОРОДНОГО БАССЕЙНА
ВОСТОЧНОГО ПРЕДКАВКАЗЬЯ

В решении вопросов, связанных с выяснением перспектив нефтегазоносности различных осадочно-породных бассейнов (ОПБ), важную роль играет оценка степени катагенеза пород, принимающих участие в строении нефтегазоматеринских (НГМ) и нефтегазосодержащих толщ. В качестве индикаторов и меры катагенетической преобразованности пород могут рассматриваться некоторые их текстурно-структурные особенности (количественное соотношение точечных, прямо-, криволинейных и сутурных контактов зерен обломочных пород), появление в цементе обломочных пород минеральных новообразований (различные модификации кремнезема, глинистые минералы, минералы группы цеолитов и др.); минеральные парагенезы граувакк (группа метакристаллических парагенезов, служащих основанием для выделения рядов "фаций регионального эпигенеза и метакристаллического") [Шутов, 1975] и ряд других показателей. Однако все эти "структурно-минеральные" показатели, не являются универсальными, поскольку они в значительной степени обусловлены первоначальным обликом и составом пород, т.е. региональными особенностями осадконакопления. Во-вторых, по таким показателям удается выделять лишь сравнительно крупные этапы развития или преобразования пород.

Более широкие возможности установления степени катагенеза как самих пород, так и содержащегося в них органического вещества (ОВ) открывает использование отражательной способности витринита (R^0), являющегося важнейшей составной частью углей и рассеянных угольных включений. Являясь интегральным выражением сложного комплекса физико-химических превращений, совершающихся в результате воздействия нарастающих температур при погружении осадочных пород на большие глубины, R^0 служит мерилем уровня катагенеза. Возможность объективного количественного измерения этого показателя по стандартной методике обеспечивает чрезвычайно широкое его употребление и послужила поводом для использования в качестве одного из главных оснований универсальной шкалы градаций катагенеза седиментитов, разработанной Н.Б. Вассоевичем и Н.В. Лопатиным при участии М.К. Калинин, А.Э. Конторовича, С.Г. Неручева, В.И. Ручнова, В.В. Чернышева и др. [Вассоевич, 1975].

Несмотря на все его преимущества, значение и этого показателя в ряде случаев существенно ограничивается фациальной и климатической приуроченностью гумусового ОВ (концентрированного и рассеянного), связанного своим происхождением наземной растительности. Как указывают А.Э. Конторович и А.А. Трофимук [1976], постоянное обогащение гомогенными скоплениями и рассеянными формами ОВ растительного происхождения свойственно породам, образовавшимся в гумидных зонах в континентальных условиях (предгорные прогибы и впадины с аллювиальными и болотными накоплениями, осадки аллювиальных равнин) и в обстановках лагун и прибрежной подводной равнины. Полное или почти полное отсутствие концентрированных скоплений и рассеянных растительных остатков характерно для осадков подводных равнин открытой, относительно глубоководной части эпиконтинентальных морских бассейнов гумидных зон и для большинства фациально-генетических типов отложений аридных и семиаридных областей.

Дополнительным ограничением применения данного показателя служит отсутствие гомогенных скоплений и рассеянных форм гумусового ОВ в древних — додевонских отложениях, что связано со временем зарождения наземной растительности, приходящимся на конец силура и девон, и бурным ее развитием начиная с карбона.

Наиболее широкие возможности в интересующем нас направлении открывает расчет степени катагенеза по методу суммарного импульса тепла (СИТ, или ΣT), предложенному и обоснованному Н.В. Лопатиным [1971, 1976; Лопатин, Бостик,

1973]. Базируясь на "установлении связи между степенью углефикации, которая сейчас выступает как мера катагенеза, температурой и продолжительностью ее воздействия и выражении этой связи в цифровой форме" [Лопатин, 1976, с. 361], этот метод позволяет в дальнейшем определять степень катагенеза лишь по данным о температуре недр и стратиграфическом расчленении разреза вне зависимости от характера и особенностей строения слагающих его пород и от наличия или отсутствия в них угольных включений.

Последнее обстоятельство в принципе обуславливает наибольшую универсальность метода Н.В. Лопатина по сравнению с существующими. Однако и у этого метода имеется ряд ограничений. Первое из них связано с несовершенством имеющихся способов определения палеотемператур, знание которых необходимо для уверенного вычисления значений СИТ. Поэтому в большинстве случаев применяется условный перенос данных о современном геотермическом режиме на геологическое прошлое. Простекающие отсюда неточности и ошибки будут существенно сказываться лишь при межрегиональных сопоставлениях, тогда как для отдельных регионов, обладающих единством геологического строения (а следовательно, и единством геологической и, в частности, геотермической истории), влиянием такой погрешности вполне допустимо пренебречь.

Второе ограничение связано с трудностью расчета значений СИТ для пород той части разреза, которая на протяжении геологической истории испытала или неоднократно испытывала смену погружений значительными вздыманиями. Для расчета степени катагенеза рассматриваемым методом в таких случаях необходимо иметь данные о продолжительности перерывов в осадконакоплении и об амплитуде восходящих движений за время этих перерывов. Здесь, по-видимому, необходимо рассматривать два случая. Для чехла древних и молодых платформ, срединных массивов и верхнего структурного яруса межгорных впадин влияние перерывов и сопутствующего им размыва накопившихся отложений в большинстве случаев легко может быть учтено (с той или иной точностью в зависимости от степени геологической изученности территории) при расчетах значений СИТ.

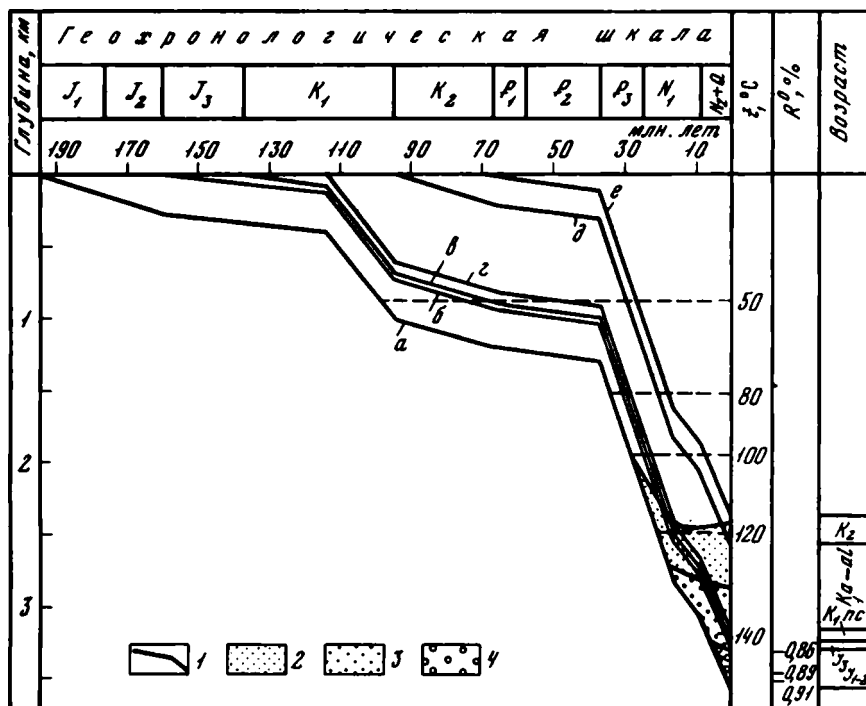
Для районов же с инверсионным развитием, как правило, эти показатели не поддаются точному установлению, что и обуславливает невозможность прямого применения метода Σt для определения степени катагенеза пород доинверсионного комплекса отложений. Однако здесь открывается возможность решения обратной задачи — в случае определения степени катагенеза пород доинверсионного комплекса при наличии угольных пластов или рассеянных угольных включений можно установить величину первоначального погружения этих пород и тем самым выяснить амплитуду размыва отложений в результате инверсии. Сказанное в полной мере относится к породам фундамента древних и молодых платформ, срединных массивов, нижнего структурного яруса межгорных впадин, а также обнажающихся на поверхности комплексов складчатых областей, прошедших стадию погружения и испытывавших складчатые деформации.

Остается невыясненным вклад в общую преобразованность пород процессов динамо- и контактного метаморфизма в тех случаях, когда эти процессы в силу слабого своего проявления не приводят к возникновению типичных метаморфических образований, а лишь накладываются на процессы катагенеза.

Поскольку в подавляющем большинстве ОПБ нефтегазопроизводящими являются толщи пород, испытывавшие только катагенетическое преобразование и не подвергшиеся в заметной мере воздействию процессов динамо- и контактного метаморфизма, отмеченное ограничение не служит серьезным препятствием к использованию метода СИТ для решения задач стадийного анализа процессов нефтегазообразования.

Еще одно ограничение связано с возможностью применения этого метода только по отношению к породам, формировавшимся в условиях компенсированного осадконакопления. Но как раз именно такие породы слагают преобладающую часть разреза большинства нефтегазоносных бассейнов, благодаря чему это ограничение вступает в силу в крайне редких случаях.

Отмеченные ограничения в целом хотя и несколько суживают сферу применения расчетного метода СИТ, тем не менее не затрагивают его принципиальную основу,



Р и с. 1. Схема определения изменения во времени стадийного состояния мезозойских отложений по скв. 1 Зетеречной площади

1 — изменение во времени глубин залегания подошвы: а — нижней—средней юры, б — верхней юры, в — нижнего мела, з — апта, д — верхнего мела, е — палеогена; 2—4 — градации катагенеза: 2 — МК₁, 3 — МК₂, 4 — МК₃

достаточно аргументированную Н.В. Лопатиным. Что же касается приложения дан-го метода к конкретным ОПБ, то здесь необходимо учитывать следующие обстоя-тельства.

Кривая Н.В. Лопатина [1976], выражающая зависимость R^0 от СИТ, построена на сравнительно ограниченном материале (38 образцов), причем использованы данные по R^0 только из пластов каменных углей. В работах Н.В. Лопатина остаются не рас-смотренными или только лишь поставленными следующие вопросы: 1) сходимость значений R^0 из пластов углей (т.е. гомогенных скоплений ОБ) и витринита рассе-янных угольных включений; 2) интенсивность (или скорость хода) процессов угле-фикации в песчаниках по сравнению с глинами; 3) влияние на характер зависимо-сти между R^0 и СИТ конкретных особенностей геотермической истории различных ОПБ. В частности, Н.В. Лопатин указывает на необходимость сопоставления в каж-дом ОПБ параметров углефикации со значениями СИТ, определенными по угольным пластам или рассеянным угольным включениям. "В случае соответствия этих дан-ных предлагаемым моделям можно в дальнейшем ими пользоваться. Если будут от-мечены расхождения, то следует построить аналогичные графики для данного ОПБ" [Лопатин, 1976, с. 366]. В заключение Н.В. Лопатин отмечает необходимость даль-нейшего совершенствования метода $\Sigma\tau$.

При рассмотрении истории нефтидогенеза в мезозойских отложениях Восточного Предкавказья нами было установлено "систематическое расхождение в определе-ниях степени катагенеза по отражательной способности витринита и по расчету СИТ, причем это расхождение во всех случаях имеет приблизительно одинаковую величи-ну, соответствующую одной градации катагенеза" [Назаревич и др., 1978, с. 220].

В дальнейшем были получены новые данные, позволяющие рассмотреть специфи-ку расчета степени катагенеза по методу СИТ для ОПБ Восточного Предкавказья. Для этого по серии образцов, в которых были обнаружены детритные угольные включения и определены значения R^0 , были рассчитаны значения $\Sigma\tau$. Расчет велся

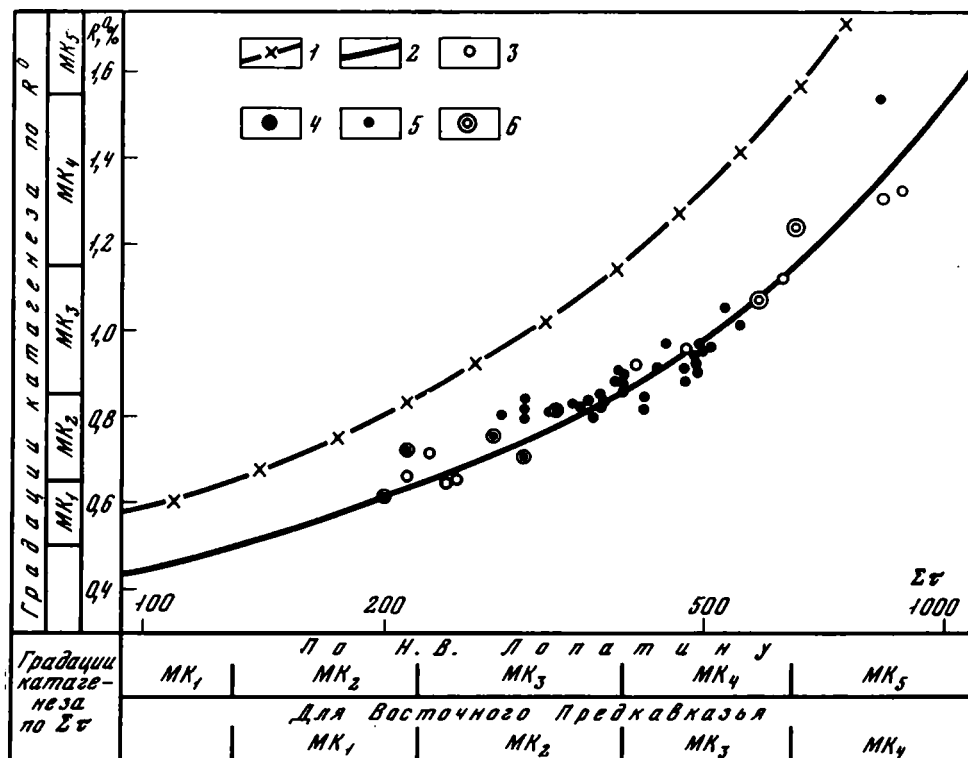


Рис. 2. Зависимость R^0 от $\Sigma\tau$

1, 2 — кривые зависимости R^0 от $\Sigma\tau$: 1 — по Н.В. Лопатину [1976], 2 — для мезозойских отложений Восточного Предкавказья (витринит рассеянных угольных включений — по 48 образцам); 3–6 — возраст образцов: 3 — раннемеловой, 4 — позднерурский, 5 — ранне-среднерурский, 6 — триасовый

с помощью "моделей прогрева" [Вассоевич, Соколов, 1976], одна из которых для скв. 1 Затеречной площади приведена на рис. 1. Таким путем было получено 48 пар значений R^0 и $\Sigma\tau$, отвечающих отложениям от триасового до раннемелового возраста, залегающим в интервале глубин 2,7 — 4,8 км.

Для выяснения характера взаимосвязи между рассматриваемыми величинами указанные значения были нанесены на график в координатах R^0 и $\Sigma\tau$ (рис. 2). В итоге была получена кривая, сходная с кривой Н.В. Лопатина, но смещенная по отношению к началу координат на величину, отвечающую значениям R^0 одной градации катагенеза. Данная кривая охватывает интервал градаций катагенеза от МК₁ до МК₄ и имеет несколько более высокую обоснованность фактическими данными по сравнению с кривой Н.В. Лопатина, которая в том же интервале значений базируется на определениях R^0 и $\Sigma\tau$ по 23 образцам. При этом следует отметить чрезвычайно малый разброс точек, отражающий высокую корреляционную связь между рассматриваемыми величинами (коэффициент корреляции $r = 0,96$).

Сравнение кривых показывает, что в обоих случаях имеет место одинаковый характер связи между процессами углефикации и обуславливающими его факторами — температурой и геологическим временем. Но в условиях ОПБ Восточного Предкавказья безразмерная величина СИТ, равного сумме элементарных импульсов тепла, имеет другое численное выражение. Смещение кривой для ОПБ Восточного Предкавказья по сравнению с кривой Н.В. Лопатина на одну градацию катагенеза облегчает перевод шкалы цифровых значений СИТ для отдельных градаций катагенеза, предложенной Н.В. Лопатиным, в шкалу для ОПБ Восточного Предкавказья, что отображено в таблице (см. также рис. 2).

В упоминавшейся выше работе [Назаревич и др., 1978] было высказано предположение о том, что "единственной возможной причиной рассматриваемого несовпа-

Т а б л и ц а

Суммарный импульс тепла ΣT на разных грациях катагенеза

Шкала катагенеза по Н.В. Лопатину		Граничные значения ΣT	Шкала катагенеза ОПБ Восточного Предкавказья	
Градации катагенеза	Пределы значений ΣT		Пределы значений ΣT	Градации катагенеза
МК ₁	70–130	130 ± 15 220 ± 30 400 ± 50 650 ± 80	70–130	ПК ₃
МК ₂	130–220		130–220	МК ₁
МК ₃	220–400		220–400	МК ₂
МК ₄	400–650		400–650	МК ₃
МК ₅	650–1050		650–1050	МК ₄

дения данных двух методов следует считать несоответствие модели Н.В. Лопатина условиям ОПБ Восточного Предкавказья" (с. 222). Там же было указано, что "...следует полагать, по-видимому, что степень углефикации рассеянных угольных включений должна достигать большей величины по сравнению с угольными пластами, и в таком случае можно было бы ожидать картину, противоположную наблюдаемой, — завышение степени катагенеза, определяемой по рассеянным угольным включениям, по отношению к расчетным данным" (с. 221). Однако полученная кривая заставляет вернуться к анализу причин установленного расхождения.

Сходство кривой Н.В. Лопатина и кривой для ОПБ Восточного Предкавказья, постоянство величины расхождения между ними и направление смещения последней в сторону меньших значений степени катагенеза свидетельствуют, скорее всего, об отставании процесса углефикации рассеянных угольных включений по сравнению с угольными пластами. Для окончательного ответа на этот вопрос необходимо сопоставление значений R^0 угольных включений и угольных пластов по одному ОПБ, причем наиболее желательным является получение данных по одному и тому же разрезу с минимальным расстоянием между пробами.

До получения таких данных можно условно принять, что выявленное расхождение вызвано совместным влиянием специфики рассматриваемого ОПБ (в первую очередь его геотермической истории) и особенностями хода процессов углефикации в концентрированном и рассеянном ОБ.

Кривая Н.В. Лопатина и кривая для ОПБ Восточного Предкавказья, являясь по своей сути оценочными, могут с успехом использоваться для практических целей, так как расхождение между ними имеет величину, сопоставимую с принципиальной точностью метода. Сам же метод достаточно удовлетворительно описывает влияние фактора геологического времени (в аспекте учета его длительности) на развитие процессов катагенеза ОБ и вмещающих его пород.

Л и т е р а т у р а

- Вассоевич Н.Б. Происхождение нефти. — Вестн. МГУ. Геология, 1975, № 5.
- Вассоевич Н.Б., Соколов Б.А. Современные достижения в развитии осадочно-миграционной теории образования и накопления нефти и газа. — Изв. ВУЗов. Геол. и разв., 1976, № 5.
- Конторович А.Э., Трофимук А.А. Литогенез и нефтегазообразование. — В кн.: Горючие ископаемые. Междунар. геол. конгресс. XXV сессия. Докл. сов. геологов. М.: Наука, 1976.
- Лопатин Н.В. Температура и геологическое время как факторы углефикации. — Изв. АН СССР. Серия геол., 1971, № 3.
- Лопатин Н.В., Бостик Н.Х. Геологические факторы катагенеза углей. — В кн.: Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1973.
- Лопатин Н.В. К определению влияния температуры и геологического времени на катагенетические процессы углефикации и нефтегазообразования. В кн.: Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1976.
- Назаревич Б.П., Назаревич И.А., Стафеев А.Н. История нефтидогенеза в мезозойских отложениях Восточного Предкавказья (на примере Восточного-Маньчжурского прогиба). — В кн.: Осадочно-миграционная теория образования нефти и газа. М.: Наука, 1978.
- Шутов В.Д. Минеральные парагенезы граувачковых комплексов. М.: Наука, 1975.

ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ АСФАЛЬТЕНОВ КАК ВОЗМОЖНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ КАТАГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Асфальтены — составная часть нафтидов, микронафтидов¹ и битумоидов. В свободном состоянии асфальтены представляют собой твердые, хрупкие частицы черного цвета, размеры которых достигают 50–100 Å; молекулярная масса — 1000–10 000; элементный состав: С — 80–88%; Н — 7–9%; S — 1–7%; (N + O) — 0,5–3%; распределение углерода в метильных, метиленовых и ароматических группах: 1:3:6 [Свинтицких, 1974].

В жидкой углеводородной системе полнокомпонентной нефти асфальтены присутствуют в коллоидной фазе. Их доля в нефтях составляет 1–15% и возрастает до 50% и более в ряду природных нафтидов: мальты, асфальты, асфальтиты. Обычно в легких нефтях асфальтенов меньше, чем в утяжеленных и тяжелых, но прямая связь здесь отсутствует, и при равных значениях плотности (нефтей) наблюдаются значительные вариации содержания асфальтенов [Гусева, Гейро, 1974].

Геохимические особенности асфальтенов определяются тем, что это не реликтовые или унаследованные структуры, а новообразования в системе нефти, т.е. свидетельства ее геохимической истории. Количество асфальтенов не остается постоянным; в процессе геохимической эволюции нафтидов изменяются их концентрация и структура, а также степень карбонизации молекул. Известно, что степень конденсированности ароматического ядра природных объектов увеличивается по мере увеличения степени катагенеза [Чернова, 1975].

Вопрос о строении и свойствах асфальтенов нефтей, а также битумоидов РОВ в настоящее время находится в стадии дискуссии. Однако, не взирая на различные, не всегда друг с другом согласованные взгляды отдельных исследователей на молекулярное строение асфальтенов, существует несколько фактов, свидетельствующих о том, что асфальтены это системы с преобладающей ароматизированностью структуры и наличием плоскостных конденсированных элементов. К их числу относятся: величина атомарного соотношения C/H ~ 0,9; недостаток ароматического водорода по данным ядерного магнитного резонанса (ЯМР); высокая парамагнитность; рентгенограммы, подобные рентгенограммам смеси графита и полиэтилена; наличие люминесценции в инфракрасной области спектра.

Плоскостные элементы поликонденсированных ароматических ядер и представляются носителями отражающей способности. Увеличение степени ароматизированности площадок или их числа в молекуле, по-видимому, будет сопровождаться ростом отражательной способности вещества.

Исходя из изложенного выше, предлагается новый метод исследования асфальтенов — изучение их отражательной способности *R*. Его несомненными преимуществами являются простота и сохранение нативной структуры вещества. Степень информативности и достоверность результатов подлежат обсуждению на основе массового экспериментального материала, который будет накоплен в недалеком будущем.

Отражательная способность асфальтенов, по всей видимости, может быть использована как показатель катагенетических превращений нафтидов в макро- и микропроявлениях и битумоидов РОВ аналогично тому, как используют отражательную способность витринита в качестве реперов стадии катагенеза углей [Тимофеев, Боголюбова, 1971].

¹ Термин "микронафтиды" введен для нафтидопроявлений в виде различных скоплений: примазок по трещинам, импрегнаций, включений в пустотах и селективного пропитывания породы. От аллохтонного битумоида микронафтиды отличаются визуальной фазовой обособленностью. Разновидности микронафтидов диагностируются по компонентному составу экстракта в соответствии с классификацией В.А. Успенского [Успенский и др., 1964]. В микроформах встречаются все разновидности нафтидов [Гейро, 1970].

Исследование отражательной способности первой серии образцов было проведено Л.И. Боголюбовой в Геологическом институте АН СССР. Результаты анализов приведены в табл. 1 и 3. Объекты исследования — асфальтены микронафтидов, твердых нафтидов (асфальта, асфальтита) и нефтей и витринит углистых включений палеозойских отложений Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна.

Наблюдаемые экспериментально значения R могут быть измерены с точностью до третьего знака после запятой. Сопоставляя минимальные и максимальные значения R в каждой серии измерений одного образца, можно прийти к заключению, что значимой будет лишь первая цифра после запятой. Поэтому в таблицах значения R округлены до 0,1. При этом ощутимыми различиями следует считать $R \sim 0,2-0,3$.

Величина отражательной способности асфальтенов в масле R^o в изученных образцах изменяется в интервале значений 0,1–1,33, в такой последовательности:

0,10–0,25 весьма низкие значения R^o

0,30–0,50 низкие значения

0,55–0,95 повышенные значения

1,00–1,50 высокие значения

>1,50 очень высокие значения.

Опыт дальнейших исследований позволит строже обосновать предлагаемые градации значений R^o асфальтенов и, возможно, выявить образцы в интервале очень высоких значений. Не исключено, что асфальтены с очень высокими значениями R^o будут находиться уже вне системы нефти, т.е. перейдут в поровое пространство коллектора, аналогично карбонатым включениям в нефтеносных девонских песчаниках месторождений Нижняя Омра и Джебол [Гейро, 1970].

В табл. 1 даны результаты исследования образцов, отобранных по разрезам: Южный Тиман, Пашня, Уса и Сыня.

Скв. 13 Тиманская пробурена в зоне выклинивания поддоманиковой терригенной толщи девона. Эти отложения выведены здесь на дневную поверхность, и нефтепроявления, обнаруживаемые на глубине первых сотен метров, по всей вероятности, находятся в условиях воздействия факторов гипергенеза. Исключение может представлять лишь алевролит (см. табл. 1), отобранный ниже толщи туфогенных пород. Отражательная способность асфальтенов верхних образцов весьма низкая (0,2), а нижнего — повышенная (0,7).

Примером того, что гипергенные условия приводят к уменьшению величины R^o , могут служить асфальтены гильсонита Нямеда и асфальта Усть-Вои, которым свойственны весьма низкие значения R^o (см. табл. 1).

Пашнинское месторождение занимает центральное положение в южной части Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. Здесь представилась возможность исследовать образцы нефтей и микронафтидов из отложений девона, карбона и перми в интервале глубин 1–3 км, т.е. из верхней — гипергенетической и нижней — катагенетической геохимических зон; граница между ними проводится на уровне 1,2–1,5 км. В соответствии с этой границей R^o верхних образцов весьма низкая — 0,1–0,2, ниже по разрезу она отчетливо возрастает до 0,7–1,3.

В этом разрезе интересно сопоставить значения R^o асфальтенов пластовых нефтей и асфальтенов микронафтидов. В табл. 1 приведены значения R^o асфальтенов, экстрагированных из образцов терригенных и карбонатных разностей пород, а также асфальтенов нефтей — тяжелой (из залежи верхней перми, скв. 40 Лемью) и легкой (залежь среднего девона, скв. 51 Пашня). В тяжелой нефти количество асфальтенов составляет 25%, их $R^o = 0,2$, в легкой нефти концентрация асфальтенов 3% и $R^o = 1,0$.

Таким образом, отражательная способность асфальтенов в нефтях и нефтепроявлениях на близких стратиграфических и гипсометрических уровнях имеет одинаковые значимые градации.

Можно отметить, что, судя по величине отражательной способности, ароматизированность или конденсированность молекул асфальтенов возрастает в образцах карбонатных разностей пород по сравнению с терригенными, а также в каменноугольных и верхнедевонских породах по сравнению с нижнепермскими.

Таблица 1

Результаты исследования R^O асфальтенов и характеристика образцов

Место отбора образца	Глубина, м	Порода	Возраст	R^O	Насыщение породы, %	Количество асфальтенов, %	Разновидность нефтяных
Скв. 13	50	Глина	D_3^1	0,2	2,0	30	Асфальт
Тиманская	310	Песчаник	D_3^1	0,2	1,5	4	Нефть
	365	Алевролит	D_3^1	0,7	0,6	3	"
	720	Нефть, уд. вес 0,98	P_2	0,2	—	25	"
Скв. 54/51 Пашнинская	1050	Переслаивание алевролитов, аргиллитов, известняков	P_1^2	0,1	2,6	13	"
	1110	Известняк	P_1^1	0,2	0,1	6	"
	1170	"	C_2	0,7	0,1	14	Асфальт
	1340	"	C_1^1	1,0	0,1	7	Нефть
	2430	"	D_3^1	1,3	0,2	10	"
	2770	Нефть, уд. вес 0,82	D_2^2	1,0	—	3	"
	1000	Песчаник	P_2	0,2	3,0	5	"
Скв. 1 Усинская		Песчаник (СБ, экстракт)	P_2	0,3	0,5	71	Асфальтит
	1500	Известняк	C_2	0,2	2,0	36	Асфальт
	2950	Аргиллит	D_3^1	0,2	0,3	30	"
Скв. 1 Сыня	3480	Нефть, уд. вес 0,93	P_1^2	0,4	—	7	Нефть
Усть-Воя		Асфальтовое закиривание	C_1^1	0,4	—	36	Асфальт
Нямедь		Асфальтовый рудник	C_1-D_3	0,1	—	50	Асфальтит

Нефть скв. 1 Сыня представляет собой редкий для изучаемого региона случай обнаружения тяжелой нефти на глубине свыше 3 км. Эта скважина в Больше-сынинской впадине Предуральяского краевого прогиба, где нижнепермские отложения значительно погружены. Тем не менее R^O асфальтенов этой нефти (0,4) ниже R^O асфальтенов нефти среднего девона на Пашне (на примерно той же глубине залегания, до 3 км).

На Усинском месторождении выявлены две залежи нефти и локальные нефтепроявления по всему разрезу. В отложениях карбона — верхней перми тяжелая высокоасфальтеновая нефть образует массивную залежь с этажом нефтеносности свыше 300 м. В числе отобранных из этого интервала образцов, один представляет собой асфальтены спиртобензольного экстракта нефтенасыщенного песчаника (после предварительной экстракции хлороформом). В спиртобензольном экстракте выявлено высокое содержание асфальтенов (71%). Отражательная способность этих асфальтенов сохраняет ту же величину, что и в асфальтенах хлороформенного экстракта.

Проявление легкой нефти на глубине 2,7 км, приуроченное к трещиноватой зоне и не давшее промышленного притока, по-видимому, связано с нижней залежью

Таблица 2

Сравнительная характеристика некоторых нефтей Тимано-Печорского бассейна

Месторождение	Глубина, км	Удельный вес нефти	Асфальтены, %	Молекулярный вес асфальтенов
Ярега	0,2	0,945	6	1400
Пашня	3,2	0,840	9	1010
"	3,3	0,838	4	900
Уса	1,1	0,941	13	2200
"	3,3	0,848	1	2500
Нямедь	—	1,140	63	1700

Таблица 3

Сопоставление R^0 асфальтенов и витринита

Место отбора образца	Глубина, м	Порода	Возраст	R^0	
				витринита	асфальтенов
Скв. 1 Сыня	1860	Кусочки черного матового угля в песчаниках	P_2	0,6	
	2260	Крупные растительные остатки в песчаниках	P_2	0,8	
	3480	Асфальтены нефти	P_1^2		0,4
Скв. 274 Верхняя Печора	700	Алевролит с крупными углистыми остатками	P_1^2	0,6	
Скв. 5 Югид	540	Углисто-глинистый сланец	C_1	0,8	
Усть-Воя	—	Закирование асфальта в песчаниках свиты "точильного камня"	C_1		0,2
Скв. 10 Ярега	90	Углистые вароподобные включения в алевролите	D_3^1	0,5	
	120	Единичные углистые остатки в песчанике	D_3^1	0,5	
	220	То же	D_2	0,4	
Ярега, нефтешхта	202	Мелкие кусочки матового угля в аргиллите на контакте с диабазом	D_2	1,0	
Скв. 13-Тиманская	55	Асфальтены хлороформенного экстракта глины	D_3^1		0,2
	320	Асфальтены хлороформенного экстракта песчаника (над туффитом)	D_3^1		0,2
	370	То же (ниже туффита)	D_3^1		0,7

нефти в среднем девоне, равно как и нефтепроявление на глубине 2,9 км (см. табл. 1, аргиллит).

Обращает на себя внимание, что в разрезе палеозоя Усы в значительном интервале глубин R^o асфальтенов практически не меняется. Не оказали в данном случае заметного влияния ни глубина, ни возраст, ни литологический состав отложений, вмещающих нефть. По данным измерения R^o асфальтенов можно предположить, что девонские нефти Усинского месторождения либо не испытывали заметного влияния факторов катагенеза, либо утратили в современных условиях черты, присущие катагенетически измененным нефтям. Имеются дополнительные данные, свидетельствующие о том, что и по некоторым другим признакам асфальтены легкой девонской нефти Усинского месторождения близки к асфальтенам нефтей пермского комплекса и отличаются от асфальтенов нефтей среднего девона Пашни. Отличие это (табл. 2) выявляется по величине молекулярного веса асфальтенов.

Приведенная таблица показывает, что обладающие высокой отражательной способностью асфальтены пашнинской нефти характеризуются низкими значениями молекулярной массы 900–1000, а асфальтены усинских нефтей — и девонской, и пермской — отличаются более высокими значениями молекулярной массы 2200–2500 и близки между собой. (Эти определения выполнены в группе Н.П. Силиной, ВНИГРИ.)

Отмечаемая обратная связь между R^o и молекулярным весом асфальтенов, т.е. между степенью ароматизированности молекулярной структуры и ее размерами, соответствует данным, полученным А.Н. Гусевой, Т.Г. Черновой (1975 г.) и Л.Е. Свинтицких (1974).

В табл. 3 приведены результаты измерения R^o витринита углистых включений, которые удалось подобрать к рассматриваемой коллекции асфальтенов.

В соотношениях значений R^o витринита и асфальтенов наблюдается четкая закономерность: R^o асфальтенов остается заметно ниже R^o витринита во всех случаях, которые удалось сопоставить (см. табл. 3).

В разрезе Сыни на глубине 1,9 и 2,3 км (верхняя пермь, татарский ярус) R^o витринита соответственно 0,6 и 0,8, а R^o асфальтенов на уровне 3,5 км (нижняя пермь, артинский ярус) — равно 0,4. Образец витринита из отложений артинского яруса Верхней Печоры на значительно меньшей глубине имеет $R^o = 0,6$.

На соседних площадях — Югид и Усть-Воя витринит в песчаниках визейского яруса на Югиде имеет $R^o = 0,6$, а в асфальтовом закировании этих песчаников на Усть-Вое R^o асфальтенов — 0,2.

Те же соотношения между значениями R^o витринита и асфальтенов наблюдаются на Южном Тимане в отложениях девонского возраста (см. табл. 3, Ярега, нефтешахта и скв. 10, скв. 13 Тиманская).

Эти данные позволяют сделать заключение (R^o асфальтенов ниже R^o витринита), которое справедливо по отношению к нефтям Тимано-Печорского нефтегазового бассейна и должно быть проверено на примере других регионов.

Выводы

1. Предлагается новый метод исследования асфальтенов — изучение их отражательной способности. Показана возможность измерения отражательной способности асфальтенов и предложена 5-бальная шкала для оценки R^o .

2. Низкими значениями R^o характеризуются асфальтены в зоне действия явных и скрытых факторов гипергенеза. По мере усиления катагенетических факторов значения R^o возрастают.

3. Намечается обратная связь между R^o асфальтенов и их молекулярным весом.

4. При близких геологических позициях образцов R^o асфальтенов ниже R^o витринита.

5. Полученные результаты позволяют поставить вопрос об интерпретации R^o асфальтенов как показателя катагенетических изменений нефти.

Л и т е р а т у р а

- Тимофеев П.П., Боголюбов Л.И. Постседиментационные изменения органического вещества в зависимости от литологических типов пород и фациальных условий их накопления. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1971.
- Гусева А.Н., Гейро С.С. Геохимические типы нефтей Тимано-Печорского бассейна. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 8.
- Свинтицких Л.Е. Исследование химического строения асфальтенов нефтей Западной Сибири. Тюмень, 1974.
- Чернова Т.Г. Геохимические исследования смолисто-асфальтеновых веществ современных осадков пород и нефтей. М., 1975.
- Гейро С.С. Битумоиды и микронафтиды в осадочных толщах Тимано-Печорского бассейна. — В кн.: Геология и нефтегазонасыщенность северо-востока Европейской части СССР. Сыктывкар, 1970.
- Успенский В.А., Радченко О.А., Глебова Е.А. и др. Основы генетической классификации битумов. — Труды ВНИГРИ. 1964, вып. 230.

МЕТОДИКА ПЕТРОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Рассеянное органическое вещество (РОВ) является своеобразным аксессуарным минералом. В силу этого его лабораторное изучение должно начинаться с исследования в петрографических шлифах из ненарушенных пород. Этот вид исследования дает информацию о примерном количестве, размерах, конфигурации, цвете и ряде других оптических параметров включений РОВ, положении их в структуре породы. Последнее в значительной мере является критерием сингенетичности РОВ, а в совокупности с литофациальной характеристикой породы дает возможность судить об условиях захоронения ОВ и, в первом приближении, о характере исходного материала. Пространственные взаимоотношения с аутигенными минералами, отчетливо видные только в шлифах, позволяют более корректно расшифровать диагенетические трансформации РОВ и определить правомочность расчетов диагенетического расхода ОВ в каждом конкретном случае. Единство формы и содержания, установленное в результате детальных исследований состава и строения ОВ, позволяет по микрокомпонентному составу и формам включений РОВ судить о принадлежности его к тому или иному типу [Особенности..., 1974; Ларская, 1975].

Преимуществом петрографического метода является его экспрессность (50–100 шлифов в день), практически неограниченное количество шлифового материала (расшлифовке подвергается обычно весь керн опорных, параметрических, многих поисковых и структурно-картировочных скважин), возможность использования шлифотек с большим сроком хранения, большая информация об условиях накопления и преобразования РОВ в недрах. Массовость и экспрессность метода дают возможность максимально равномерно осветить характер распределения РОВ и его микрокомпонентов в разрезе слагающих седиментационный бассейн толщ, проследить их вариации по площади, установить взаимоотношения с палеофациями и степенью катагенного преобразования вмещающих пород. Перечисленные сведения необходимы при палеофациальных исследованиях и изучении нефтегазогенерационного потенциала нефтегазоматеринских толщ.

Результаты петрографических исследований облегчают выбор наиболее однородного объекта для детального химического и инструментального изучения РОВ и его отдельных фракций (по типу вмещающей породы, по количеству ОВ, его микрокомпонентному составу, геохимической фациальной принадлежности). Только с помощью массовых петрографических исследований возможно проведение корректных экстраполяций данных немногочисленных детальных исследований применительно к разрезу толщи в целом и к площади ее распространения. Для проведения экстраполяций вырабатывается комплекс коррелятивов между формой включений и составом ОВ по данным детальных анализов. Примерные коррелятивы, созданные для палеозойского разреза Русской платформы, приводились нами ранее [Ларская, 1975, 1976].

Для исследования РОВ в шлифах применяются отечественные поляризационные микроскопы типа МП-3, МП-7, МИН-8 и иные близкие по оптическим характеристикам приборы. Объектом исследования служат тонкие плоскопараллельные прозрачные петрографические шлифы, закрытые покровными стеклами. В случае непокрытых шлифов при просмотре на них следует наносить тонкий слой глицерина. Шлифы должны быть сделаны вдоль наслоения (для изучения распределения ОВ в слое) и поперек слоистости (для характеристики изменения параметров ОВ в разрезе).

В целом приемы изучения РОВ в петрографических шлифах тождественны с приемами, используемыми при исследовании минералов и рассмотренными в ряде соответствующих руководств.

При изучении РОВ шлиф просматривается вначале при обзорном увеличении $\times 40$ ("план" и окуляр 5), которое дает представление о типе и структуре по-

роды, микрокомпонентном составе, равномерности и примерной концентрации РОВ. Исследование проводится сначала в отраженном, затем в проходящем и поляризованном свете. Отраженный свет дает возможность четко идентифицировать РОВ и аутигенные минералы, так как в проходящем свете многие формы включений дисперсного ОВ и дисперсных гидроокислов идентичны по очертаниям и окраске, детритные частицы ОВ — сходны по форме и окраске с микровключениями пирита, часто образующего псевдоморфозы по РОВ. Включения ОВ в отраженном свете имеют бежевую, коричневую и черную окраску, включения гидроокислов — желтую, ярко-рыжую, красную, в гомогенных включениях — шелковистый или перламутровый отблеск; пириту свойствен характерный золотистый цвет.

При рабочем увеличении в 180–300 раз изучаются форма, степень дисперсности ОВ, оптические параметры: цвет, изотропность, характер плеохроизма, соотношение с минеральной массой и аутигенными минералами, проводится подсчет примерного количества ОВ и аутигенных минералов. Количество гомогенных частиц ОВ алевритовой и большей размерности можно подсчитать с помощью линейного окуляр-микрометра с заранее определенной ценой деления, или, что более экспрессно, по шкале М.С. Швецова [1948]. Для дисперсного ОВ, находящегося в составе органо-минеральной смеси, рекомендуется для относительно точных подсчетов применение планиметричного окуляра-сетки. Суммарная площадь, занятая включениями РОВ, соотносится с площадью шлифа, а затем, считая, как и при исследовании минеральных компонентов, что объемы соотносятся так же, как и площади, принимают вычисленные проценты (и абсолютные значения) за проценты объема. Для перехода к весовым процентам полученные значения умножают на удельный вес ОВ. Учитывая, что подобное определение не дает точности аналитических данных, но резко снижает экспрессность исследований, при массовом изучении шлифов (при исследовании нефтегазоматеринских и иных толщ) рекомендуется использовать шкалу "визуальных" определений количества РОВ по типу шкалы М.С. Швецова, которую каждый исследователь создает сам на базе сопоставления "визуальных" оценок с данными о $C_{орг}$ и аутигенно-минералогических формах железа.

Сопоставление индивидуальных шкал нескольких исследователей показало небольшие ($\pm 20\%$ от величины, определенной по $C_{орг}$) различия в определении количества детритного ОВ при содержании его до 5%.

Полуколичественный характер определения концентрации РОВ заставляет при обработке данных петрографического исследования говорить не о "содержании" ОВ, но об отнесении данной породы к той или иной группе с определенным интервалом концентрации ОВ менее 0,5; 0,5–1,0; 1–2; 2–3% и т.д. Аналогичное заключение рекомендуется делать и относительно содержания аутигенных минералов.

Одним из основных параметров РОВ являются размеры его гомогенных частиц, или степень дисперсности. Размеры частиц определяются при максимально большом увеличении с помощью окуляр-микрометра. Для изометрических, сферических или близких по форме частиц размеры определяются по длине наибольшей оси, у плоских частиц замеряются длина и ширина. В большой точности определения размеров частиц ОВ и аутигенных минералов при геохимических исследованиях необходимости нет, поэтому рекомендуется квалифицировать их размеры как мелко-, средне- и крупнопелитовые, мелко-, средне- и крупноалевритовые и песчаные. Рекомендуется выделять по размерам частиц три типа включений ОВ: с частицами менее 0,005 мм (I), с частицами размером более 0,005 мм, обладающими собственной формой и отчетливо различимыми при увеличении в 300 раз (II), и включения той же размерности, но форма которых всецело зависит от формы и размеров межзернового пространства (эпигенетичное ОВ, III тип).

Частицы ОВ I типа при увеличении в 200–300 раз далеко не всегда различимы и обычно находятся в составе органо-минеральной смеси, придавая ей своеобразную окраску. При рассмотрении морфологических разновидностей этого типа РОВ, названного нами дисперсным (I), имеется в виду форма и оптические



Р и с. 1. Формы микровключений ОВ и органо-минеральной смеси

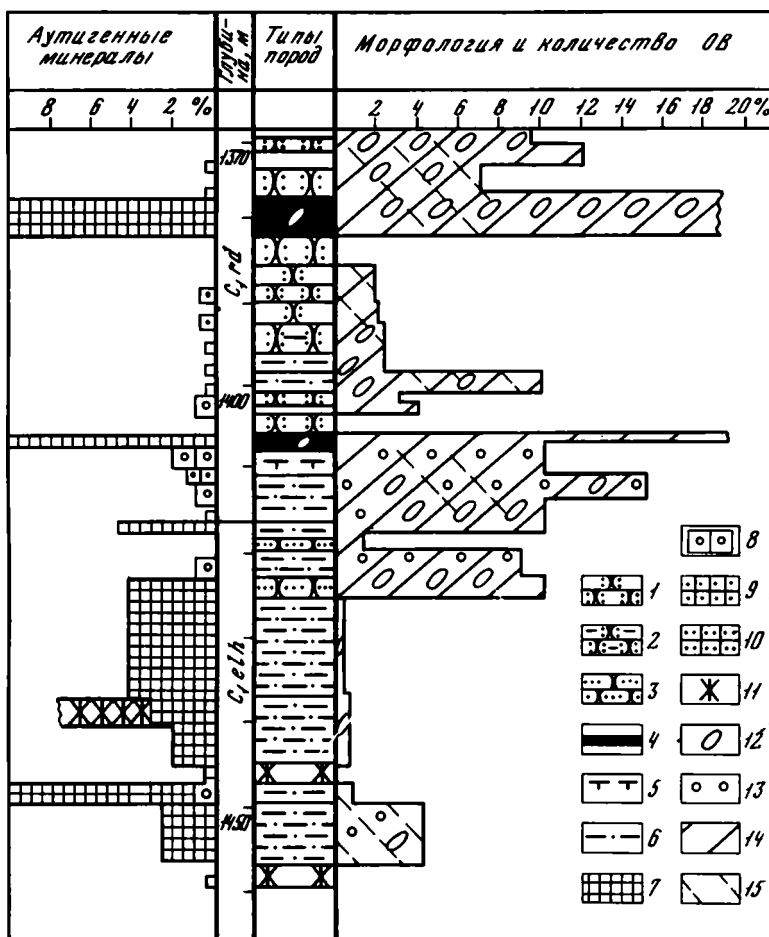
I^1 – I^9 – формы дисперсного ОВ: I^1 – пятнистое распределение, I^2 – микросгустки, I^{2K} – микросгустки с колломорфным центром, I^3 – нитевидные включения, I^4 – микропрожилки, I^5 – микропрожилки с колломорфным центром, I^6 – в межзерновом пространстве карбонатных пород, I^{7a} – в створках раковин, I^{7b} – в стиллолитовых швах, I^8 – колломорфное в частицах менее 0,005 мм, I^9 – в равномерной смеси с породой; II^1 – II^{12} – формы детритного ОВ: II^1 – частицы мелкопелитовой размерности, II^2 – фюзенизированные частицы крупнопелитовой и. большей размерности, II^3 – витреновые частицы алевроитовой и песчаной размерности, II^4 – споры и пыльца мелкоалевроитовой размерности, II^5 – обрывки макроспор и кутикулы, II^6 – удлиненные черные углистые микро- и макровключения, II^7 – черные углистые включения прихотливых очертаний, II^8 – основная красно-черная углистая колломорфная масса, II^9 – колломорфные изоморфные частицы алевроитовой размерности с ореолом дисперсного ОВ, II^{10} – тоже, но удлиненные (до 1 мм), II^{11} – дисперсное ОВ в породах, изобилующих углстым и экзинитовым микродетритом, II^{12} – водорослевый микродетрит; III^1 – III^2 – формы перемещенного ОВ: III^1 – в виде пленок на поверхности зерен, III^2 – битумоиды, нафтиды и остаточные нефти в межзерновом пространстве коллекторов

свойства включения органо-минеральной смеси, в пределах которого концентрация ОВ испытывает весьма существенные колебания. Органо-минеральная смесь представляется под микроскопом либо в виде "пятен" (I^1) различных размеров, с небольшой концентрацией ОВ, либо сгустков (I^2), отличающихся вследствие большей доли органической составляющей интенсивной окраской и четкостью контуров, либо микропрожилков разной формы ($I^{1,3,4}$) (рис. 1).

В органо-минеральных включениях сосредоточено почти все ОВ, находящееся в породе, поэтому даже при $C_{орг}$ не более 5% в этих включениях концентрация ОВ не уступает сланцевой и зачастую становится столь значительной, что частицы ОВ сливаются, образуя колломорфные образования, постепенно переходящие в органо-минеральную массу ($I^{2K,5,8}$).

Включения II типа, названные детритными, широко распространены в осадочных толщах терригенного состава и также отчетливо подразделяются на ряд разновидностей (см. рис. 1), обладающих достаточно специфичными оптическими и химическими свойствами [Ларская, 1975].

В межзерновом пространстве карбонатных и обломочных пород иногда встречается бесструктурное изотропное ОВ в виде пленок (III^1) вокруг зерен, выполнения пор разного генезиса и микротрещин (III^2). Это ОВ при обработке породы органическими растворителями почти нацело переходит в раствор. III тип особенно характерен для коллекторов в пределах месторождений, поэтому систематические петрографические исследования рассматриваемого плана приобретают



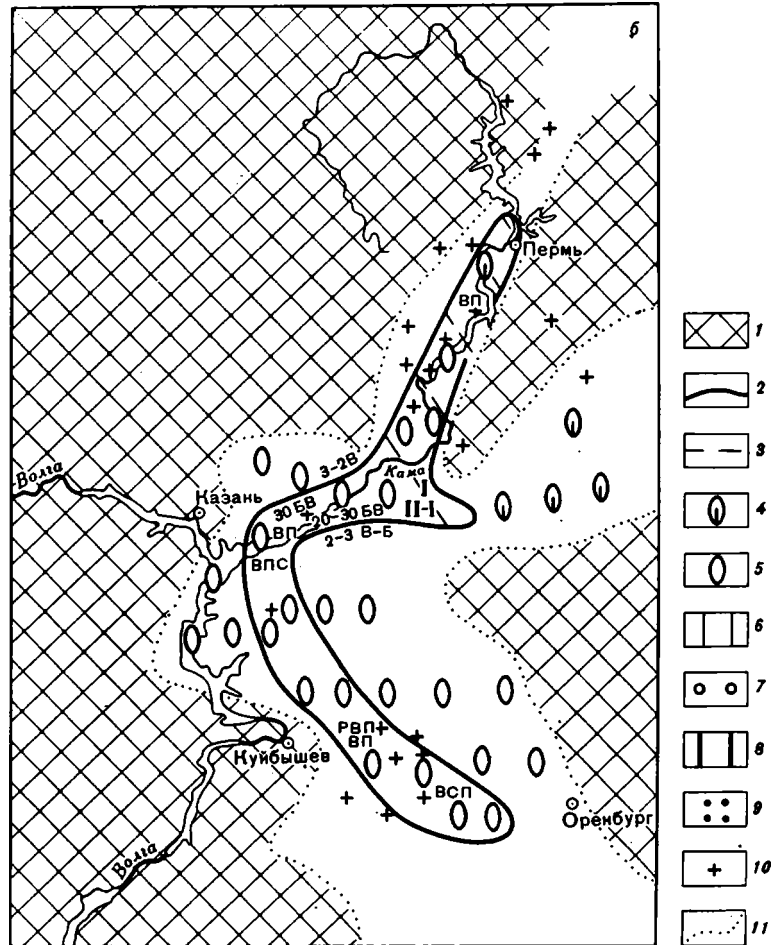
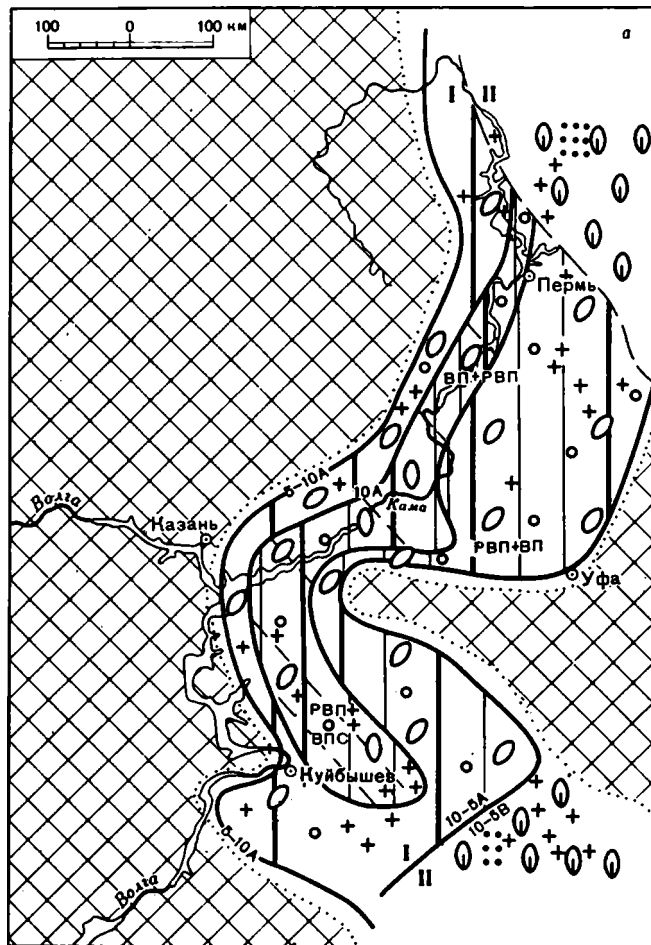
Р и с. 2. Литолого-геохимический разрез

1 — алеврит; 2 — алеврит глинистый; 3 — песчаник; 4 — угольные прослой; 5 — глина карбонатная; 6 — глина алевритистая; 7–11 — аутигенные минералы: 7–10 — пирит (7 — диагенетический в породе, 8 — диагенетический в ОВ, 9 — катагенетический, 10 — окисленный), 11 — сидерит; 12–15 — микровключения ОВ: 12 — спорово-пыльцевой микродетрит, 13 — детритное коллоидное, 14 — углистый микродетрит, 15 — гумусовое дисперсное

самостоятельное значение при изучении строения залежи и корректировке и экстраполяции величин подсчетных параметров, в частности величины остаточной нефтенасыщенности.

При описании включений РОВ следует обращать внимание: а) на их ориентировку (хаотическую, параллельную слоистости и т.д.); б) равномерность распределения микровключений в шлифах; аналогичная характеристика должна быть дана и аутигенным минералам; в) отсортированность детритных включений по размерам и морфологическим разновидностям (моно- и поликомпонентность); г) пространственные взаимоотношения с аутигенными минералами (проникновение пирита и других минералов внутрь частиц или органо-минеральных включений, пространственная изоляция включений ОВ и аутигенных минералов и т.д.).

Получение подобной информации является преимуществом данного метода по сравнению с углепетрографическим изучением дебитуминизированного концентрата ОВ. По нашим данным, при получении концентрата полностью исчезает связанная с седиментационно-раннедиагенетическими условиями специфика расположения в структуре породы органо-минеральных включений с дисперсным



ОВ. В состав микстинита включаются практически все формы дисперсного ОВ (1,2,3,4,6,7,9), ореолы вокруг детритных форм. В известной мере теряет свою индивидуальность (форму, размеры, характер связи с минеральной массой) и детрит. При выделении концентрата почти полностью исчезает возможность установления парагенетических взаимоотношений ОВ с аутигенными минералами и т.д. Вместе с тем рассматриваемый метод лишен многих преимуществ углепетрографических исследований чистого вещества и никоим образом не подменяет его. Сравниваемые методы должны применяться параллельно, взаимно дополнять и способствовать расшифровке данных.

Огромный фактический материал, полученный при массовых петрографических исследованиях; трудно и неэффективно подвергать табличной обработке. Только в том случае, если петрографические описания пополняют комплекс аналитических определений, их следует заносить вместе с остальными результатами на перфокарты или включать в таблицы.

Наиболее выразительной формой обработки материала, являются литолого-геохимические разрезы (рис. 2).

Масштаб разрезов определяется мощностью изучаемой толщи, детальностью отбора керна и его расшлифованностью, задачами проводимого исследования. Опыт показывает, что при изучении нефтегазоматеринских толщ (их мощности, площади распространения, соотношения в их составе материнских и нематеринских разностей пород) и баланса ОВ в них необходимо освещение шлифами каждого метра опорного разреза и всех разностей пород.

Нанесение результатов изучения шлифов с шагом 1 м и не менее допускают только разрезы масштаба крупнее 1:500. Разрезы более мелкого масштаба требуют предварительной генерализации наносимых данных. Применительно к ним в близких по строению толщах возможен менее детальный отбор керна, через 2–5 м. Аналогичным образом наносятся и данные об аутигенных минералах, количество которых, определяемое в шлифах, должно подвергаться периодической проверке результатами химических определений.

В литолого-геохимические разрезы рекомендуется вводить колонки, заключающие сведения о характере заполнения эпигенетичным ОВ межзернового пространства. При исследовании нефтегазоматеринских толщ (НГМТ) эту графу можно заполнять специальными условными обозначениями. При изучении нефтенасыщенности коллекторов особое внимание должно быть обращено на идентификацию эпигенетичного и сингенетичного ОВ, что требует применения комплекса битуминологических исследований для пород каждой из выделяемых разновидностей.

Для определения контуров площади распространения и изменения мощности обогащенных ОВ пачек пород, важнейших параметров объемно-генетического метода, рекомендуется построение карт (рис. 3).

Карты этого типа дают возможность определить области формирования НГМТ и примерно подсчитать площадь, в пределах которой НГМТ имеют близкое строение и суммарную мощность по-разному обогащенных ОВ пород, аутигенно-минералогические параметры рассматриваемого литолого-фациального комплекса. Серия таких карт, построенных для последовательно сменяющих друг друга в разрезе комплексов, раскрывает особенности накопления ОВ в зависимости от па-

Р и с. 3. Схематическая карта типов и количества ОВ

а, б — горизонты: а — радзевский; б — елховский; 1 — область суши; 2 — границы зон с близкими средневзвешенными значениями концентрации ОВ и мощностями нефтегазоматеринских пород: А — свыше 3% ОВ, Б — от 1 до 3%, В — 0,5–1,0% (мощность пород обозначена стоящей впереди цифрой; 3 — границы палеофаций: / — континентальной, // — мелководно-морской; 4–9 — типы ОВ: 4 — водорослевое микродетритное, 5 — экзинитовое, 6 — углистый микродетрит, 7 — микродетритное коллоидное, 8 — прослой угля и углистых сланцев, 9 — гумусовое дисперсное; 10 — местоположение разрезов; 11 — граница современного распространения толщ. Геохимические фации: РВП — резко восстановительная пиритовая, ВП — восстановительная пиритовая, ВПС — восстановительная пирито-сидеритовая, ВСП — восстановительная сидерито-пиритовая

леофаций, типа бассейнов седиментации, скорости формирования толщ, позволяет сравнивать специфику формирования НГМТ в седиментационных бассейнах разных структурных элементов первого порядка (причисление к разряду НГМТ проводится по комплексу геохимических исследований, результаты которых затем экстраполируются с помощью созданной петрографическими исследованиями основы).

Одним из перспективных видов анализа данных петрографического исследования ОВ является, на наш взгляд, составление литолого-геохимических карт в масштабе не мельче 1:1.000 000. В отличие от распространенного варианта литофациальных карт мы предлагаем совместить в плоскости карты и строение разреза по вертикали. Это дает возможность получить информацию о строении толщи в данной точке или участке седиментационного бассейна, наличии и расположении прослоев, относительно обогащенных ОВ (свыше 0,5%), степени обогащения ОВ (количество) отдельных частей разреза, соотношении "пустых" или содержащих следы ОВ пород с прослоями, обогащенными ОВ (структура предполагаемых нефтематеринских толщ), характере изменения морфологических и фациально-генетических типов РОВ во времени и в связи с вариациями литотипов и, наконец, выделить микрофациальные комплексы по характеру накопления и типам РОВ. Карта позволит показать участки бассейна с однотипным строением толщ и близким распределением РОВ и аутигенных минералов. На этой базе, так же как и на рассмотренной выше карте, представится возможность определить границы распределения и изменения мощности толщ, обогащенных РОВ; показать изменение по площади типа и количества содержащегося в них РОВ. Методика построения рассматриваемых карт рассмотрена нами ранее [Ларская, Котельникова, 1976].

Особую важность подобного рода карты приобретают при составлении баланса ОВ в толще и его плотности (на 1 км²), которые являются базой для оценки прогнозных запасов объемно-генетическим методом, позволяя проводить ее дифференцированно для отдельных участков бассейна и учитывать соотношение в разрезе разных типов прослоев различно обогащенных РОВ.

Л и т е р а т у р а

- Ларская Е.С. Исследования рассеянного органического вещества в шлифах под микроскопом. — Геол. нефти и газа, 1975, № 4.
- Ларская Е.С. Размеры и форма включений рассеянного органического вещества как функция исходного состава и условий fossilization. — Тр. ВНИГНИ, 1976, вып. 175.
- Ларская Е.С., Котельникова Э.Д. Методика построения литолого-геохимиче-

ских карт. — Тр. ВНИГНИ, 1976, вып. 191.

Особенности накопления и преобразования органического вещества докаменноугольных отложений Русской платформы/ Е.С. Ларская, К.Ф. Родионова, О.П. Четверикова и др. М.: Недра, 1974. (Труды ВНИГНИ; Вып. 143).

Швецов М.С. Петрография осадочных пород. 2-е изд. М.: Госгеолиздат, 1948.

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
ПОЧВЕННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Почвенные гуминовые кислоты (ГК) можно рассматривать как своеобразную природную систему, позволяющую изучать первичные процессы образования в геохимической обстановке сложных высокомолекулярных богатых энергией соединений, т.е. процессы, приводящие в итоге к формированию в земной коре залежей нефти, углей и других полезных ископаемых. В этой связи представляет интерес исследование природы и структурных особенностей ГК современными физико-химическими методами. Одним из характерных свойств ГК является присутствие в их структуре свободных радикалов [Steelink, Tollin, 1962, 1967; Atherton et al., 1967; и др.]. Молекулы, имеющие свободные (неспаренные) электроны, обладают магнитным моментом, обусловленным нескомпенсированным спином свободного электрона, что придает молекуле парамагнитные свойства. Основными методами обнаружения свободных радикалов являются масс-спектрометрия, микроволновая спектрометрия и спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Метод ЭПР-спектроскопии основан на резонансном поглощении энергии радиочастотного электромагнитного поля совокупностью электронных спинов, ориентированных в постоянном магнитном поле [Ингрэм, 1972]. В некоторых свободных радикалах неспаренный электрон находится на сильно делокализованной молекулярной орбитали, которая охватывает несколько магнитных ядер. Магнитные взаимодействия электрона с его ближайшим молекулярным окружением (например, с протонами) обуславливают сверхтонкую структуру спектра (СТС). В результате эффектов спинового обмена и "сверхсопряжения" возможны дальние сверхтонкие взаимодействия, поэтому метод позволяет получить ценную информацию об электронной конфигурации и химическом строении молекул [Ингрэм, 1972].

Основными параметрами ЭПР-спектра являются следующие величины:

- 1) g -фактор (безразмерная величина, зависящая от природы парамагнитного центра);
- 2) ширина линии поглощения, ΔH (расстояние между экстремальными точками первой производной линии поглощения, измеренное в единицах напряженности магнитного поля, т.е. в эрстедах);
- 3) амплитуда ЭПР-сигнала, позволяющая определить концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ).

Применение метода ЭПР-спектроскопии позволило обнаружить свободные радикалы в ГК почв, торфов и углей [Алиев, Касимов, 1971; Екатеринина, Кухаренко, 1971; Schnitzer, Skinner, 1969; Haworth, 1971], в продуктах микробного разложения лигнина [Rex, 1960; Steelink, 1964, 1966], в природных меланинах и пигментах, синтезируемых микроорганизмами [Schnitzer, Skinner, 1969], а также в продуктах окислительной полимеризации полифенолов [Atherton et al., 1967; Haworth, 1971].

Было предположено, что в структуре ГК присутствуют по крайней мере два типа парамагнитных центров. По мнению Стиллинга и Толлина [Steelink, Tollin, 1962], форма ЭПР-сигнала ГК обусловлена наложением резонанса свободных электронов в семихинонах (типа катехин-резорциновых сополимеров) и хингидронных радикалах. Вместе с тем обсуждается связь ЭПР-сигнала с ароматической природой молекул ГК, т.е. с присутствием полиеновых π -электронных радикалов [Haworth, 1971].

Задачей нашей работы было определение концентрации ПМЦ в ГК различных типов почв Советского Союза, а также изучение природы парамагнетизма молекул ГК. С этой целью препараты ГК подвергали различным обработкам (гидролиз, метилирование, пиролиз, восстановительное ацетилирование и облучение ультрафиолетовыми лучами).

Так как концентрация ПМЦ зависит от способа получения препарата, мы использовали единую во всех деталях методику для всех почвенных образцов. Препараты ГК выделяли по распространенной методике с применением NaOH. Навеску почвы (500 г) после исчерпывающего декальцирования $0,05\text{н}$ H_2SO_4 промывали водой и гумусовые вещества экстрагировали $0,1\text{н}$ раствором NaOH. Щелочной экстракт дважды пропускали через проточную суперцентрифугу при 29 000 об/мин. Перед вторым центрифугированием к экстракту добавляли 5г на литр сухого безводного сернокислого натрия для осаждения минеральных коллоидов. Гуминовые кислоты осаждали 30%-ной HCl при pH 2,0 и подвергали двукратному переосаждению из щелочного раствора. Затем осадок ГК промывали разбавленной соляной кислотой, водой, подвергали длительному водному диализу в целлофановых мешочках и высушивали при 45°C . Зольность полученных препаратов составляла 1,18–14,24 %. Однако мы не стремились получить низкозольные препараты, так как применение жестких методов очистки может вызвать некоторую денатурацию вещества (в том числе разрушение органо-минеральных связей) и оказать существенное влияние на характер ЭПР-спектра.

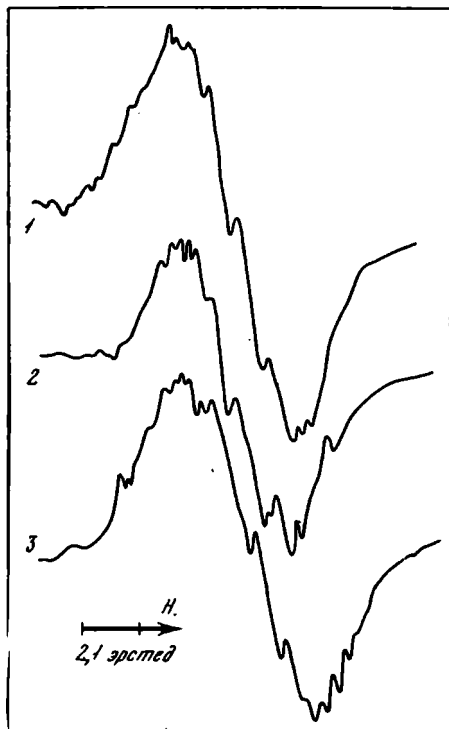
ЭПР-спектры были сняты в лаборатории космической биологии МГУ имени М.В. Ломоносова при участии К.Н. Тимофеева. В работе использован радиоспектрометр РЗ-1301 отражательного типа с высокочастотной модуляцией магнитного поля. Спектрометр работает в Ξ -диапазоне (длина волны радиочастотного поля $\lambda = 3$ см, что соответствует частоте $\nu = 9500$ МГц). Резонансное значение постоянного магнитного поля для свободного электрона лежит в области 3400 эрстед. Спектры снимали для сухих препаратов ГК и для щелочных растворов гуматов натрия (1%-ные растворы в $0,1\text{н}$ NaOH при pH 12,5). Расчет концентрации ПМЦ проводили по стандартному раствору стабильного свободного радикала иминоксильной группы. Так как форма сигнала для этого радикала и ГК отличается, то главное значение для нас имели не абсолютные величины, а их относительное изменение. Ошибка метода при определении концентрации ПМЦ составляла 15–20%.

Для всех изученных препаратов ГК обнаружен узкий синглетный сигнал ЭПР с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона ($g = 2,003$) и разной интенсивности (рис. 1–3). Ширина линии резонансного поглощения составила 3,85–4,00 (для щелочных растворов гуматов натрия) и 4,00–4,35 эрстед (для сухих препаратов ГК), а форма линии поглощения была близка к гауссовой. Концентрация ПМЦ в щелочных растворах гуматов натрия составила $0,25\text{--}2,32 \cdot 10^{17}$ спин/г (таблица), что несколько ниже данных, известных из литературы для сухих препаратов ГК. Для почвенных ГК сообщались величины порядка $0,13\text{--}4,40 \cdot 10^{17}$ спин/г [Алиев, Касимов, 1971], а для ГК углей: $6,0\text{--}9,0 \cdot 10^{17}$ спин/г [Екатерина, Кухаренко, 1971].

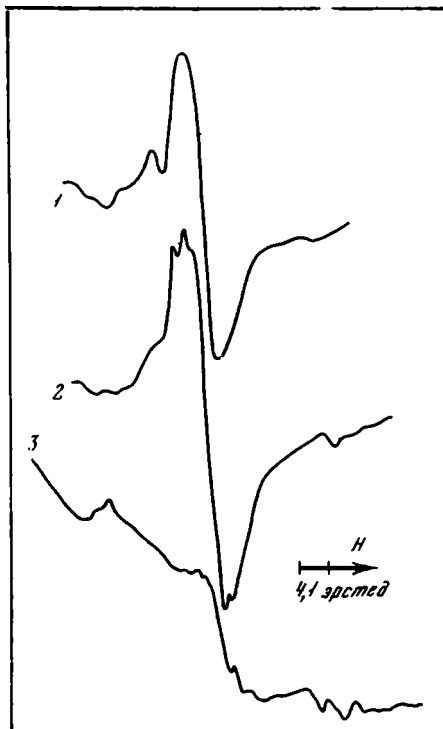
Наименьшее значение концентрации спинов имела ГК тундрово-глеевой почвы под мохово-лишайниковым покровом ($0,25 \cdot 10^{17}$ спин/г). Для зональных почв дерново-подзолистой зоны (Биостанция МГУ, Звенигород) эта величина возрастала до $0,51\text{--}0,75 \cdot 10^{17}$ спин/г. Близкое значение имела ГК серой лесной почвы (Тульская область). В то же время ГК мощного чернозема показала снижение концентрации спинов ($0,42 \cdot 10^{17}$ спин/г). К югу от черноземной зоны наблюдалось увеличение концентрации ПМЦ в ГК, и эта величина достигла максимального значения для ГК серо-бурой пустынно-степной почвы ($2,32 \cdot 10^{17}$ спин/г). Диаграмма распределения концентрации ПМЦ в щелочных растворах гуматов натрия зональных почв СССР приведена на рис. 4. Таким образом, с усилением степени аридности климата концентрация спинов в ГК почв возрастает (исключение из этого ряда представляет ГК мощного чернозема).

Присутствие в структуре ГК неспаренных электронов, вероятно, является следствием процесса гумификации, а концентрация спинов зависит от экологических условий, в которых протекает этот процесс.

Согласно распространенной гипотезе [Flaig, 1966], в основе образования ГК лежат реакции ферментативного окисления и полимеризации веществ фенольной природы. Источником фенольных соединений в почве являются продукты микро-



Р и с. 1



Р и с. 2

Р и с. 1. ЭПР-спектры щелочных растворов гуматов натрия ($g = 2,003$)

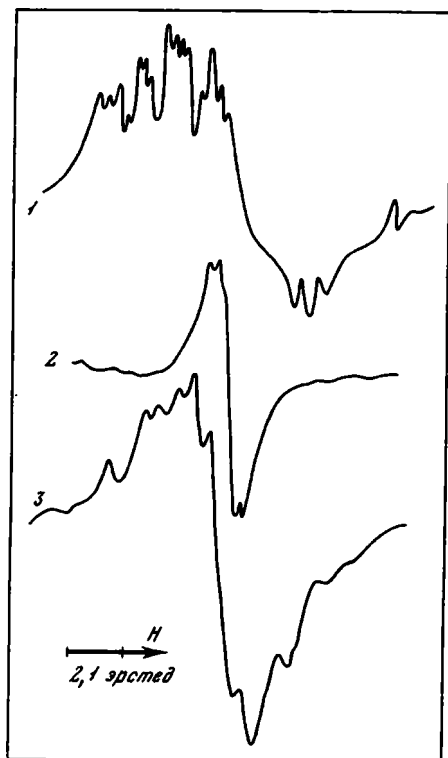
1–3 – почвы: 1 – дерново-сильноподзолистая, 2 – серая лесная, 3 – темно-каштановая

Р и с. 2. ЭПР-спектры сухих препаратов гуминовых кислот ($g = 2,003$)

1 – ГК темноцветной почвы; 2 – БГК сильноподзолистой почвы; 3 – СГК – сильноподзолистой почвы

Р и с. 3. ЭПР-спектр пигмента из гриба *Alternaria tenuis* и ГК Р-типа

1 – грибной пигмент (в 0,1 н NaOH); 2 – грибной пигмент (сухой препарат); 3 – щелочной раствор гумата натрия из горнолуговой альпийской почвы



Р и с. 3

Таблица

Концентрация ПМЦ в щелочных растворах гуматов натрия некоторых типов почв СССР

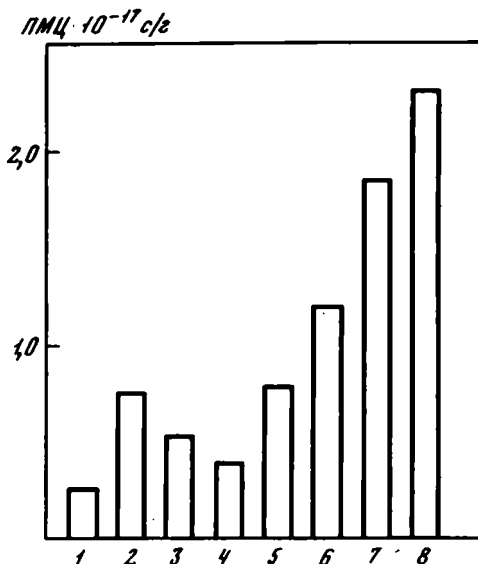
Тип почвы	Растительная ассоциация	Район	Содержание золы, %	Концентрация ПМЦ, спин/г (без множителя 10^{17}) на сухую навеску
Тундрово-глеевая	Мохово-лишайниковая тундра	Таймыр	9,72	0,25
Сильнопodzolistая	Ельник-зеленомошник	Звенигород	7,18	0,75
Дерново-сильнопodzolistая	Сосновый лес	"	7,80	0,51
То же	Березняк орляковый	"	14,25	0,64
Торфяно-глеевая	Верховое болото	"	1,18	0,72
Серая лесная	Липово-дубовый лес	Тульская область	9,70	0,53
Мощный чернозем	Целинная степь	Курский заповедник	11,90	0,42
Обыкновенный чернозем	Старая залежь	Великий Анадол	6,76	0,76
Темно-каштановая	Целинная степь	Аскания-Нова	8,17	1,22
Обыкновенный чернозем	Голодная степь	Туркмения, ст. Ломакино	3,24	1,86
Серо-бурая	Пустынно-степная	Граница Узбекистана и Туркмении	5,32	2,32
Красно-бурая оподзоленная	Сосновый лес	Крым (650 м)	11,22	0,71
Коричнево-красная	Дубово-можжевеловый лес	"	8,11	0,62
Горно-луговая	Субальпийская	Кавказ, Теберда (2800 м)	4,47	0,49
То же	Альпийская	Кавказ, гора Довгаз (300 м)	7,16	0,52

биального разложения лигнина, а также продукты метаболизма почвенных организмов. При ферментативном окислении полифенолов (например, при участии пероксидаз) образуются хиноны через промежуточные семихинонные формы. При окислении монофенолов образуются стабильные радикалы одновалентного кислорода (феноксильные), которые в растворах могут находиться в равновесии с кето-формой. Феноксильные радикалы в результате внутримолекулярной перегруппировки могут переходить в бензильные радикалы и радикалы полухинонов (передача радикального центра внеядерному углероду). При высоких концентрациях кислорода из феноксильных радикалов могут возникать семихиноны. Вследствие рекомбинации свободных радикалов происходит уплотнение структур. Отмечалось, что продукты полимеризации *p*-бензохинона в щелочной среде дают острый ЭПР-сигнал с хорошо выраженной сверхтонкой структурой [Haworth, 1971]. В почвенных условиях полимеризация протекает в гетерогенных смесях *o*- и *p*-бензохинонов и характер конечных продуктов определяется условиями pH почвы [Haworth, 1971]. Модельные эксперименты убедительно показывают, что в основе образования почвенных ГК могут лежать свободнорадикальные реакции.

Процесс гумификации, вероятно, проходит через несколько стадий, и "молодые" ГК отличаются от более "зрелых". Так, ГК из подстилки в ельнике-зеленомошнике имеют концентрацию спинов $1,35 \cdot 10^{17}$ спин/г, а ГК из почвы в той же растительной ассоциации — $0,75 \cdot 10^{17}$ спин/г. В ГК мощного чернозема, в котором имеются наиболее благоприятные условия для процесса гумификации, концентрация спинов почти в два раза меньше. Средневесовой молекулярный вес ГК этой почвы ниже, чем ГК дерново-подзолистых почв (по данным гелхроматографии). Это указывает на то, что степень зрелости ГК находится в обратной зависимости от величины

Рис. 4. Распределение концентрации спинов в щелочных растворах гуматов натрия зональных типов почв СССР

1 — тундрово-глеевая (Таймыр); 2 — дерново-сильноподзолистая (Звенигород); 3 — серая лесная (Тульская область); 4 — мощный чернозем (Курский заповедник); 5 — обыкновенный чернозем (Великий Анadol); 6 — темно-каштановая (Аскания-Нова); 7 — обыкновенный серозем (Голодная степь); 8 — суро-бурая (граница Узбекистана и Туркмении)



их молекулярного веса. На первых этапах гумусообразования в результате радикальных реакций в почвах могут накапливаться высокомолекулярные соединения, которые вступают далее во взаимодействие с минеральной частью почвы. На этой стадии возможны некоторая деструкция вещества, включение в структуру ионов тяжелых металлов и образования органо-минеральных систем с глинистыми минералами. Медленный процесс созревания (эволюции) гумусовых веществ может сопровождаться уменьшением концентрации спинов за счет рекомбинации радикалов и приводит к образованию систем, устойчивых в почвенной термодинамической обстановке. В аридных почвах наблюдаются процессы распада гумуса в периоды засухи [Алиев, Касимов, 1971]. В этом случае, вероятно, возможны процессы карбонизации, при которых происходит разрыв С-Н связей в бензольных кольцах, а возникающие неспаренные электроны за счет эффекта спинового обмена делокализованы на π -орбитали молекулы.

Хаворт [Haworth, 1971] отмечает тесную связь характера ЭПР-спектров щелочных растворов HCl-гидролизированных ГК с условиями увлажнения, типом растительности и реакцией среды. Он делит ГК на два класса в зависимости от проявления в их ЭПР-спектрах компонент СТС. ГК 1-го класса имеют четыре пика на резонансной кривой (кислые торфа и подзолы с pH 2,8–4,3). У ГК 2-го класса отсутствует сверхтонкое расщепление в спектре (менее кислые почвы и торфа с pH 4,0–7,2). Таким образом, характер ЭПР-спектра отражает условия гумификации и в комплексе с другими данными, вероятно, может служить генетическим показателем формирования ГК в различных почвенных типах.

Ранее отмечалось, что концентрация ПМЦ связана с величиной средневесового молекулярного веса фульвокислот. В нашем исследовании обнаружен рост концентрации спинов с увеличением средневесового молекулярного веса фракций ГК, полученных методом гельхроматографии на сефадексах. Для изучения этой закономерности использовали ГК Р-типа, содержащие в своем составе дериват 4,9-диоксиперилена-3,10-хинона, известный в литературе под названием Рg-фракции [Haworth, 1971]. На сефадексе G-100 ГК Р-типа разделяются на три фракции, различающиеся по цвету и величине молекулярного веса. Концентрация спинов для фракций, выходящих во внешнем объеме геля, превышает эту величину для исходного (неразделенного) препарата ГК. По мере снижения молекулярного веса концентрация ПМЦ падает и достигает наименьшего значения ($0,28-0,36 \cdot 10^{17}$ спин/г) для зеленой фракции (диоксипериленхинон). Результаты фракционирования ГК из почв высокогорных лугов (Кавказ) полностью совпадают с данными, полученными ранее для ГК из английских подзолов [Haworth, 1971]. Фракция, обогащенная диоксипериленхиноном, дает очень слабый сигнал ЭПР. Однако после

растворения в 96%-ной H_2SO_4 амплитуда сигнала резко возрастает без изменения характера спектра. Эту особенность можно связать с появлением в растворе ароматических катион-радикалов.

Мы изучили свойства темноокрашенного пигмента, полученного из мицелия чистой культуры гриба *Alternaria tenuis*, который является одним из продуцентов 4,9-диоксиперилена-3,10-хинона в почвах. Пигмент был любезно предоставлен нам Т.Г. Мирчинк (кафедра Биологии почвы, почвенный факультет МГУ имени М.В. Ломоносова). По характеру молекулярно-весагового распределения этот пигмент близок к почвенным ГК Р-типа, однако имеет низкую концентрацию спинов в щелочном растворе ($0,36 \cdot 10^{17}$ спин/г). ЭПР-спектр пигмента в 0,1н NaOH показывает четыре компонента СТС со средним значением константы СТС 1,57 эрстед, а полное расщепление в спектре составляет 12,6 эрстед. Сухой препарат пигмента дает синглетный сигнал ЭПР (см рис. 3). Близкий характер ЭПР-спектра имеют ГК Р-типа, содержащие до 20% диоксипериленхинона. Однако наличие СТС не связано с присутствием диоксипериленхинона, так как этот пигмент в щелочном растворе непарамагнитен [Haworth, 1971]. Присутствие в растворах ионов натрия можно приводить к образованию ионных пар натрия и семихинонного анион-радикала. При этом в ЭПР-спектре появляется сверхтонкая структура от Na^{23} . В то же время влияние натрия может сказываться через образование кетильных радикалов. Ароматические кетоны и кетоны с третичным атомом углерода у карбонила в результате кето-енольной таутомерии образуют свободные радикалы. Щелочные растворы Na-кетиллов обладают сверхтонкой структурой в ЭПР-спектре (от протонов). Эти факты необходимо учитывать при интерпретации ЭПР-спектров щелочных растворов гуматов натрия.

В растворах ГК ЭПР-сигнал проявляется только в сильнощелочной среде (0,1н NaOH при pH 12,5), а при подкислении амплитуда сигнала резко снижается. Значительное уменьшение сигнала наблюдается и при добавлении к щелочному раствору дитионита натрия. Это хорошо согласуется с литературными данными [Ather-ton et al., 1967] и подтверждает отнесение ЭПР-сигнала за счет семихинонных и феноксильных радикалов. Как известно, щелочная среда способствует стабилизации семихинонных и феноксильных радикалов и снижает устойчивость ионных радикалов ароматических углеводов.

Для выяснения природы ЭПР-сигнала важное значение имеет изучение препаратов, подвергнутых различным обработкам. Л.Н. Екатеринина и Т.А. Кухаренко [1971] обнаружили, что при метилировании ГК углей концентрация ПМЦ почти не меняется, но резко возрастает после восстановления препаратов двухлористым оловом. При метилировании восстановленных образцов концентрация спинов возвращается к исходной. Кислотный гидролиз и высокотемпературное окисление усиливают амплитуду сигнала, а восстановление металлическим натрием вызывает небольшое снижение концентрации спинов [Steelink, Tollin, 1962; Steelink et al., 1963]. В нашем исследовании кислотный гидролиз (6н HCl, 12 часов при 100°C) усиливал амплитуду сигнала в 4–6 раз, а щелочная обработка (2,5н KOH, 12 часов при 100°C с последующим осаждением кислотой) в 1,8 раз снижала концентрацию спинов. При метилировании диметилсульфатом концентрация спинов снижалась в 5 раз (ГК сильноподзолистой почвы) и в 2 раза (ГК мощного чернозема). После восстановительного ацетилирования (обработка уксусным ангидридом в присутствии порошка цинка при 100°C с последующим растворением остатка в 0,1н NaOH) полностью исчезли свободные радикалы в ГК сильноподзолистой почвы, а в случае ГК мощного чернозема ЭПР-сигнал уменьшился в 3 раза. При такой обработке образуются ацетокси-производные фенольных гидроксилов и хиноидных карбонилов, что приводит к исчезновению феноксильных и семихинонных радикалов. Можно предположить, что в структуре ГК подзолистых почв значительную роль играют кислородсодержащие радикалы, а в ГК чернозема присутствуют также ПМЦ, связанные с ароматическими компонентами, у которых неспаренный электрон принадлежит атому углерода бензольных колец. Пиролиз сухих препаратов ГК (нагревание до 300–500°C) сопровождается усилением ЭПР-сигнала и увеличением ширины линии поглощения (4,35–5,96 эрстед). В случае ГК черно-

зема концентрация спинов возрастала в 7–8 раз, а для ГК сильноподзолистой почвы — только в 1,5 раза. В процессе пиролиза происходят процессы карбонизации с образованием ароматических радикалов, которые связаны со степенью ароматичности соединений. Вероятно, этим объясняется различие в увеличении концентрации ПМЦ в ГК сильноподзолистой почвы и чернозема.

Облучение сухих препаратов ГК ультрафиолетовыми лучами (максимум излучения при 2540 Å) вызывает рост концентрации спинов. Появление фотоиндуцированных ЭПР-сигналов в препаратах ГК отмечали ранее Тихий [Tichy, 1971], Славинска и др. [Slawinska et al., 1975]. Действие облучения вызывает разрыв двойных связей в кольцевых системах и отрыв протонов в ароматических и алифатических группировках. В случае ГК возникающие свободные радикалы были устойчивы в щелочном растворе, а характер ЭПР-спектра при облучении не менялся. В спектрах наблюдалось некоторое увеличение линии поглощения (4,3–5,25 эрстед для сухих препаратов ГК и 4,0–4,85 эрстед для щелочных растворов гуматов натрия). Часовое облучение препаратов увеличивало концентрацию ПМЦ в 2,63 раза, а через 52 часа после трехчасового облучения концентрация спинов возвращалась к исходному значению.

Для выяснения влияния зольности препарата на его парамагнитные свойства проводили отделение “зольных” компонентов осаждением сухим серноокислым натрием. Препараты ГК растворяли в 0,1н NaOH и добавляли примерно 25 г на литр серноокислого натрия для осаждения фракции, условно названной “серыми гуминовыми кислотами” (СГК). Количество серноокислого натрия в каждом случае устанавливали экспериментально. О полноте отделения СГК судили по зольности выпадающего осадка. Щелочной раствор, содержащий (условно) фракцию “бурых гуминовых кислот” (БГК), подкисляли до pH 2,0 и выпавший осадок БГК отделяли центрифугированием. Установлено, что БГК на 85–90 % представляют препарат ГК и имеют зольность 2,12–5,72 %. Концентрация спинов в пределах ошибки эксперимента соответствует по величине концентрации ПМЦ в исходном препарате ГК.

Мы полагаем, что такой способ очистки препаратов от “зольных” компонентов позволяет получить наименее денатурированные препараты (БГК), одинаково пригодные для структурных и генетических исследований. Показано, что с присутствием фракции СГК связано наличие в ЭПР-спектрах ГК широких линий поглощения. Ранее отмечалось, что ЭПР-спектры ГК содержат две широкие линии со значениями g -факторов 2,1 и 4,3 [Алиев, Касимов, 1971; Бабанин и др., 1977]. Эти линии связывают с железом, входящим в органические комплексы, а также в состав минеральных соединений типа мелкодисперсного гетита и глинистых минералов [Бабанин и др., 1977]. Узкий ЭПР-сигнал ГК расположен на нисходящей ветви широкой линии ($g=2,1$), фрагмент которой мы наблюдали в спектрах ГК с высокой зольностью. ЭПР-спектры СГК часто показывают только широкую линию (см. рис. 2). СГК плохо растворимы в 0,1н NaOH, имеют зольность до 95%, а в их инфракрасных спектрах преобладают полосы, характерные для глинистых минералов (1072–1016, 914, 796, 695 см^{-1}). В ЭПР-спектрах БГК минеральных почв, а также ГК почв болотного ряда и торфов широкая линия со значением g -фактора 2,1 отсутствует. Исключение составили ГК темноцветной почвы под ольховыми зарослями в зоне выхода железисто-карбонатных грунтовых вод (Московская область). При зольности 4,33 % эти ГК показали интенсивную широкую линию в ЭПР-спектре, а характер спектра был близок к спектру Fe^{3+} -гуматного комплекса, полученного осаждением раствора ГК торфянисто-глеевой почвы сернокислым железом при pH 7,0. Мы полагаем, что в случае ГК темноцветной почвы широкая линия ($g=2,1$) связана с присутствием железа, входящего в органические комплексы, так как интенсивный кислотный гидролиз и окисление хромовым ангидридом в серной кислоте полностью устраняют эту линию в ЭПР-спектре. Интенсивность широких линий в ЭПР-спектрах ГК, вероятно, не связана с общим содержанием “золи” в препарате, но зависит от типа минеральных парамагнитных включений.

Выводы

1. Полученные данные подтверждают присутствие в структуре ГК двух типов парамагнитных центров. Синглетный ЭПР-сигнал с g -фактором 2,003 связан с наличием в ГК свободных радикалов типа кислородсодержащих радикалов (семихинонных и феноксилильных) и полиеновых π -электронных радикалов в ароматических структурах, образующихся при разрыве С—Н связей в бензольных кольцах.

2. Два указанных типа парамагнитных центров, вероятно, в разных соотношениях присутствуют в структуре ГК различных почвенных типов. Это подтверждается сравнением парамагнитных свойств ГК сильноподзолистой почвы и мощного чернозема, подвергнутых химическим и термическим обработкам.

3. Широкие линии в ЭПР-спектрах ГК связаны с глинистыми минералами, а также с ионами железа, образующими с ГК комплексные соединения.

4. Концентрация ПМЦ в щелочных растворах гуматов натрия составляет $0,25-2,32 \cdot 10^{17}$ спин/г. Для ряда зональных типов почв СССР концентрация ПМЦ в ГК увеличивается с усилением степени аридности климата. Из этого ряда выпадает ГК мощного чернозема, обладающие специфическими парамагнитными свойствами.

5. ЭПР-спектроскопия в сочетании с другими физико-химическими методами исследования позволяет получить ценные сведения о структурных особенностях ГК и о вероятных путях их формирования в почвах. Авторы выражают глубокую признательность К.Н. Тимофееву за ценные советы и большую помощь в работе, а также Т.Г. Мирчинк за препарат грибного пигмента.

Литература

- Алиев С.А., Касимов Р.М. Парамагнитные свойства гуминовых кислот почв Азербайджана. — Почвоведение, 1971, № 1.
- Бабанин В.Ф., Ильин Н.П., Орлов Д.С. и др. О природе линий в спектрах ЭПР гумусовых кислот. — Почвоведение, 1977, № 1.
- Екатеринина Л.Н., Кухаренко Т.А. Исследование производных гуминовых кислот (к вопросу о механизме реакции с двухлористым оловом). — Почвоведение, 1971, № 3.
- Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в биологии. М.: Мир, 1972.
- Atherton N.M., Cranwell P.A., Moyd A.J., Herworth R.D. Humic acid — I. ESR spectra of humic acids. — Tetrahedron, 1967, vol. 23.
- Fialg W. Chemistry of humic substances in relation to coalification. — In: Advances in chemistry. Boston, 1966. (Amer. Chem. Soc. Publ.; Vol. 55).
- Haworth R.D. The chemical nature of humic acid. — Soil Sci., 1971, vol. III.
- Rex R.W. Electron paramagnetic resonance studies of stable free radicals in lignins and humic acids. — Nature, 1960, vol. 188.
- Schnitzer M., Skinner S.I.M. Free radicals in soil humic compounds. — Soil Sci., 1969, vol. 108.
- Slawinska D., Slawinski J., Sarna T. The effect of light on the ESR spectra of humic acids. — J. Soil. Sci., 1975, vol. 26.
- Staelink C. Free radical studies of lignin degradation products and soil humic acids. — Geochim. et cosmochim. acta, 1964, vol. 28.
- Staelink C. Electron paramagnetic resonance studies of humic acid and related model compounds. — In: Advances in chemistry. Boston, 1966. (Amer. Chem. Soc. Publ.; Vol. 55).
- Staelink C., Reid T., Tollin G. The structure of humic acid. IV. Electron paramagnetic studies. — Biochim. et biophys. acta, 1963, vol. 66.
- Staelink C., Tollin G. Stable free radicals in soil humic acid. — Biochim. et biophys. acta, 1962, vol. 59.
- Staelink C., Tollin G. Free radicals in soil. — In: Soil biochemistry/Ed. A.D. McLaren, G.H. Peterson. Marcell Dekker, 1967.
- Tichy V. Biological activity of ultraviolet irradiated humin acids. — In: Studies about humus. Prague, 1971.

РАЗНОЕ

А.Л. Вассоевич, Н.Б. Вассоевич

НАФТА ДРЕВНЯЯ ИСТОРИЯ ТЕРМИНА

Предварительные замечания

Изучение эволюции представлений о нефти, начиная с древнейших времен, может иметь известный интерес как для истории и методологии геологической науки, так и для истории научной мысли в целом. Разумеется, подобного рода исследование, по крайней мере на начальном этапе, является терминологическим. А потому оно тесно связано с той работой, которая ведется по совершенствованию геологической и геохимической терминологии и номенклатуры [Бергер, Вассоевич, 1974]. Не подлежит сомнению, что работа в этом направлении не может осуществляться без учета лингвистических и исторических данных¹.

Необходимо указать, что за последние десятилетия в исследованиях по геологии и геохимии появился целый ряд терминов, образованных от латинского наименования нефти — *naphtha*: нафтиды [Муратов, 1954], нафтоиды [Орлов, Успенский, 1936], нафтология [Вассоевич, Муратов, 1955] и т.д. В связи с этим будут, вероятно, любопытны новейшие данные о древнейшей истории и происхождении самого слова *нефть* — *naphtha*.

Этимология

Слово *нефть* в форме *naphtha* вошло во многие европейские языки либо как самостоятельное в своем основном значении, либо как входящее в состав обозначения нефтепродуктов. Например, франц. *naphte*, нем. *Naphta*, англ. *naphthalene* (*naphtha* — слогаобразующий элемент). Однако сходным образом звучит слово *нефть* в ряде восточных языков, например: араб. *naftun*, новоперс. *naft*, тур. *neft*. Заметим, что в русский язык, по мнению ученых, слово *нефть* попало из турецкого языка [Фасмер, 1971, с.70], в западноевропейские же языки — именно из латинского языка. В связи с этим будет небезынтересно узнать, что сообщают о слове *naphtha* новейшие отечественные словари латинского языка. Последнее издание латинско-русского словаря И.Х. Дворецкого [1976, с. 660] говорит нам следующее: "*naphtha, ae f.* (егип.) нефть . . ." и указывает, что слово встречается у таких писателей, как Плиний Старший и Аммиан Марцеллин.

В действительности связь между словом *naphtha* и египетским языком конструируется в словаре И.Х. Дворецкого без достаточных оснований. На сегодняшний день египтологам сколько-нибудь достоверно неизвестны египетские термины, служившие для обозначения этого полезного ископаемого. Достаточно сказать, что большой "Берлинский словарь" египетского эквивалента слову *naphtha* не дает [Egman, Grarow, 1955]. Показательно, что случаи употребления нефти неизвестны и Лукасу — автору специального исследования о материалах и ремесленных

¹ Авторы выражают глубокую признательность за ряд ценных исторических и лингвистических указаний И.Д. Амусину, Я.М. Боровскому, А.И. Доватуре, Г.М. Глускиной, И.М. Дьяконову, А.И. Зайцеву и Ю.Я. Перепелкину.

производствах Древнего Египта [Лукас, 1958]. Не упоминает о египетских соответствиях слову *нефть* и Харрис [Harris, 1961]. Правда, в "Словаре египетских лекарственных названий" [Deines, Grapow, 1929, с. 202] нашла свое отражение гипотеза Эббеля [Ebbell, 1929, с. 120], согласно которой лекарственное средство для глаз *prj hr h's.t.f* (дословно "выходящий с нагорья его") могло соответствовать греческому *ναφθα*, употребляемому у Диоскорида [I, 101]. Но даже если это предположение могло быть доказано, выводить латинское *naphtha* из египетского *prj hr h's.t.f* было бы абсурдом. Таким образом, мы видим, что египетская этимология невозможна.

Возникает вопрос, чем руководствовался И.Х. Дворецкий, указывая на египетское происхождение слова *naphtha*. По всей видимости, автор новейшего латинско-русского слова заимствовал этимологию из старинного, хотя и чрезвычайно полного словаря Форчеллини [Forcellini, 1839, с. 135]. У Форчеллини мы читаем: *Est autem vox ex duabus Aegyptiis composita, nempe ex na, oleum, et Phthas Vulcanus, h.e. oleum igneum* — ("Составлено же слово из двух египетских, а именно, из *na* — масло и *Phthas* — Вулкан, т.е. огненное масло").

Однако это рассуждение словарь Форчеллини заимствовал из сочинений немецкого богослова и филолога Пауля-Эрнеста Яблонского, жившего в 1693—1768 гг., т.е. задолго до дешифровки иероглифов Шампольоном. Очевидно, и египетская этимология И.Х. Дворецкого соответствует представлениям о египтологии начала XVIII в.

Если же мы непосредственно обратимся к Аммиану Марцеллину [Ammianus Marcellinus, IV в., XXIII, 6, 38], в сочинении которого, по указанию новейшего латинско-русского словаря, встречается слово *naphtha*, то обнаружим, что древний писатель недвусмысленно говорит о происхождении слова *нефть*: *...species gignitur apud Persas, quam ut diximus, naphtham vocabulo appellavere gentili* — "вещество рождается у персов, которое, как мы сказали, они называли местным словом *нафта*").

Это ценнейшее свидетельство Аммиана Марцеллина не было использовано и авторами других латинских словарей, хотя они также в большинстве случаев ссылаются на словоупотребление Аммиана Марцеллина. Так, словарь Ананьева, Яснецкого, Лебединского [1862, с. 539] указывает, что слово *naphtha* пришло в латинский язык из греческого. В фундаментальных же словарях Фройнда [Freund, 1845, с. 367], Клотца [Klotz, 1866, с. 474], Георгеса [Georges, 1880, с. 967] просто приводится греческое соответствие *ναφθα*. Даже авторитетнейший этимологический словарь латинского языка Эрнута и Мейе [Ernout, Meillet, 1967, с. 429] не идет дальше греческого соответствия.

Но, может быть, в таком случае греческие словари помогут углублению этимологического исследования? Обратимся к наиболее полным из них.

Греческий "Тезаурус" Стефануса, составленный еще в XVI в. и последний раз переизданный в первой половине XIX в., до сего дня представляет наиболее полное собрание цитат, иллюстрирующих то или иное словоупотребление.

Приведенный в "Тезаурусе" материал по слову *ναφθα*, бесспорно, неоценим для исследования, в том числе и этимологического. Однако сами издатели "Тезауруса" воздержались от каких бы то ни было этимологических комментариев, если не считать приведенной в конце словарной статьи арабской формы *naft* [Stephanus, 1842—1846, с. 1388].

Не содержится указаний на этимологию слова и в немецком трехтомном словаре греческого языка Пассова [Passow, 1852, с. 318]. Умалчивает о происхождении слова *ναφθα* и словарь греческого языка римского и византийского времени, составленный Софоклисом [Sophocles, 1890, с. 778]. Однако новейший и наиболее полный греческий словарь Лиддела, Скотта и Джонса [Liddell et al., 1953, с. 1163] приводит персидское соответствие греческому *ναφθα* — *naft*, которое подтверждают и словари среднеперсидского языка [MacKenzie, 1970, с. 57]. (Отметим, что о персидском происхождении слова говорит и И.Х. Дворецкий, но уже в своем "Древнегреческорусском словаре" [Дворецкий, 1958, с. 1123], вышедшем в промежуток времени между первым и вторым изданиями латинского словаря.) Впрочем, уста-

новив заимствование слова *нафта* из персидского языка, мы еще не решили вопроса об этимологии этого слова.

В этой связи необходимо указать, что существуют работы, отстаивающие иранскую этимологию слова *нефть*. Наиболее ранняя из известных нам попыток обоснования иранского происхождения слова, вероятно, принадлежит Р. Ачаряну [1931, с. 70–71], автору этимологического словаря армянского языка. В статье, посвященной армянскому слову *napv* — *нефть*, он указывает, что слово через пехлевийский (среднеперсидский) попало в армянский язык, и предлагает для сравнения персидскую форму *naft*. Из персидского языка, по мнению Р. Ачаряна, слово заимствовали также такие языки, как арабский *naft*, турецкий *neft*, курдский *nefte*, современный ассирийский *nafta*, греческий *ναφθα*, латинский *naphtha*, грузинский *nafti* или *napti*. Р. Ачарян считает, что в конечном счете слово восходит к авестийскому *parta* “влажный, мокрый”, а через него — к индоевропейской праязыковой форме *e-nehb-*, *-nehb-*, *embh-*, *mbh-* “влажный, влага, вода, небо”. Корень этого слова можно видеть и в армянском *amr* (облако), *влага* [Ачарян, 1931, с. 70–71].

В 1934 г. под редакцией проф. А.Н. Криштофовича вышла книга Г. Потонье “Происхождение каменного угля и других каустобиолитов”, в которой говорилось: “*Naphte* — от мидийского термина *nafta* — выпотевать”². Редактор книги счел необходимым снабдить это этимологическое указание примечанием: “Этот иранский корень имеет связь с именем Нептуна, первоначального бога источников, выбивающихся из земли” [Потонье, 1934, с. 76]. В этом примечании А.Н.Криштофович предвосхитил основную идею статьи Бранденштайна, которая вышла в Германии в 1940 г.

Статья Бранденштайна [Brandenstein, 1940, с. 346–347] “Нефть и Нептун” начиналась со ссылки на работу Херцфельда, который также, вероятно, независимо от Р. Ачаряна в 1938 г. предположил иранскую этимологию слова *нефть*. И хотя Брандейнштайн признавал, что слово *нефть* не сохранилось в древнейших иранских текстах, в греческом толковании *ναφθας Μηδείας* “*ελαιον*” (“нафта, масло Медеи”) он видел подтверждение иранского происхождения слова “нефть”³.

Херцфельд связывал реконструированное древнеиранское с корнем *nab-* “быть влажным, текущим”. Бранденштайн, признавая, что такая этимология связана со многими неясностями, счел нужным продолжить доказательство. Исходя из того, что в индоевропейском праязыке должна была существовать именная основа *nehb-*, он предложил следующее построение — (*nabh-* > *nab-*) *nab* + *ta* > *nafta* “влажный”.

Но индоевропейский корень *nehb-* — уже давно и без особых трудностей связывали с латинским именем бога морей *Neptūnus*. Поэтому Бранденштайн сделал вывод о том, что нефть и Нептун являются однокоренными словами.

Думается, что уже само краткое изложение содержания статьи Бранденштайна, сходной в своих выводах с этимологическим построением Р. Ачаряна, показывает, что иранская этимология есть чистая гипотеза. При этом этимология Ачаряна — Херцфельда — Бранденштайна является гипотезой, основанной не на изучении конкретных языковых и исторических свидетельств древнейших письменных памятников (в древних иранских текстах упоминания нефти не засвидетельствованы), а построенной, в свою очередь, на гипотетическом теоретизировании по поводу реконструируемого индоевропейского праязыка⁴.

По-иному отстаивает иранскую этимологию К.В. Кострин, автор специальной брошюры, посвященной слову *нефть*. Он пишет: “В настоящее время на основании всех имеющихся фактов ученые пришли к выводу, что исходным словом для

² Рассуждение Г. Потонье ошибочно. Причины, по которым теории о мидийском происхождении слова *нефть* не могут быть приняты, рассмотрены ниже.

³ Вероятно, прежде следовало бы доказать, что Медея и Мидия одно и то же.

⁴ Утверждения Бранденштайна тем более досадны, что он попытался опровергнуть высказанную в 1936 г. совершенно правильную идею Форбса [Forbes, 1936, с. 70] об аккадском происхождении слова *нефть*, хотя в 1936 г. она еще не была в полной мере доказана. Об этом же свидетельствует и одно единственное упоминание аккадского соответствия слову *нефть* в словаре Р. Кампбелла Томпсона [Campbell Thompson, 1936, с. 43].

образования слова "нефть" было мидийское слово "нафата", что значило "просачивающаяся, вытекающая" [Кострин, 1967, с. 43–44].

Нам кажется, что взгляды, излагаемые в работе К.В. Кострина, также требуют поправки. Прежде всего следует отметить, что вывод о мидийском происхождении слова *нефть* практически очень трудно доказать. Памятники мидийской письменности до нас не дошли. Сведения о языке или языках мидян ученые черпают лишь из мидийских имен собственных или отдельных мидийских слов, заимствованных другими языками [Дьяконов, 1959, с. 366–371]. Однако и использование данных известных иранских языков не позволяет признать перевод слова "нафата" "просачивающаяся, вытекающая" удовлетворительным⁵. Иными словами, гипотеза об иранском происхождении слова "нефть" (и в этом случае) встречает целый ряд возражений.

Однако в 1973 г. С.Г. Балаев поддержал этимологические воззрения К.В. Кострина. В статье "О нефти и ее родине" он писал: "Безошибочно можно утверждать, что исходным словом для образования слова "нефть" было мидийское слово "нафата", что значило "просачивающаяся", "вытекающая" [Балаев, 1973, с. 234]. Отметим, что статья С.Г. Балаева содержит и другие ошибочные заключения с точки зрения как филологии, так и истории. Нельзя согласиться с автором, который утверждает, "что на Апшероне раньше, чем где-либо в мире, нефть вошла в хозяйственную жизнь" [Балаев, 1973, с. 229].

Воззрения, обнаруживающие близость к изложенному в книге К.В. Кострина, получили достаточно широкое распространение среди специалистов в области геологии нефти и газа. Проиллюстрируем это лишь несколькими примерами. Так, в популярной брошюре С.С. Гужова "Как ищут и добывают нефть и газ" мы читаем: "Современное название "нефть" происходит от слова "нафата", что на языке народов Малой Азии означает "просачиваться" [Гужов, 1973, с. 6]. В книге "Химия и технология нефти и газа" говорится: "Свое название нефть получила от мидийского слова нафата (просачивающаяся, вытекающая)" [Эрих и др., 1977, с. 7]. В книге В.П. Гаврилова [1978, с. 7] мы находим: "Считают, что современное слово "нефть" произошло от слова "нафата", что на языке народов Малой Азии означает просачиваться".

Пожалуй недоумение может вызвать то, почему авторы указанных работ говорят о слове "нафата", а не "нафта"? Ответить на этот вопрос нам поможет "Краткий этимологический словарь русского языка" Н.М. Шанского и др. В словаре сказано следующее: "Нефть. Заимств. не позднее XVII в. из турец. яз., в котором *nefte*, *neft* < греч. *naphtha*, передающего арабск. *nafth*, являющегося дериватом от *patha* — "кипеть" [Шанский и др., 1971, с. 542].

Мы видим, что авторы этимологического словаря, основываясь исключительно на созвучии, решили, что слово *нефть* является производным от арабского глагола *patha* (форма 3-го лица, ед. числа, мужского рода, I породы), имеющего значение "кипеть". Между тем в арабском языке существует глагол *patha* "течь, вытекать". И вероятно, этимологическое рассуждение К.В. Кострина представляет собой своеобразную контаминацию, где смешиваются значения и формы двух различных арабских (не мидийских!) глаголов.

Что же касается арабской этимологии Н.М. Шанского и других, то она, подобно рассуждению К.В. Кострина, основывается на кажущемся созвучии и потому должна рассматриваться всего лишь как народная этимология.

Необходимо отметить, что в отечественной геологической литературе высказывались и более осторожные суждения по поводу происхождения слова *нефть*. В справочнике "Геология нефти" мы читаем: "Происхождение слова "нефть" твердо не выяснено. По-видимому, оно ведет начало от греческого названия "нафта". Существует мнение, что это наименование происходит от мидийского слова "нафата" — просачиваться. По другим представлениям [Рагозин, 1884] оно ведет начало от слова "нефтарь" — очищение. Последнее предположение связано с тем, что в древности выходы нефти и газа считались священными" [Еременко, 1960, с.3].

⁵ На это любезно обратили наше внимание М.А. Дандамаев и В.А. Лившиц.

Не касаясь здесь вопроса о слове "нефтар", происхождение которого мы попытаемся объяснить ниже, укажем, что этимология слова *нефть* наукой установлена и не вызывает никаких сомнений.

Как было указано выше, сходным образом звучит слово *нефть* и в индоевропейском — персидском, и в семитском — арабском языке. И если мы, заинтересовавшись формами слова *нефть* в других семитских языках, обратимся к достаточно древним письменным памятникам, то обнаружим интересное нас слово в форме *naṭu*, употребляемое в талмудической литературе [Levi, 1924, с. 30] — в той традиционной литературе, которая слагалась в Палестине и Месопотамии приблизительно начиная со II в. до н.э. и по VI в. н.э. Одно это обстоятельство говорит о том, что документально засвидетельствованное употребление слова *нефть* в семитских языках по древности не уступает словопотреблению в языках иранских. Ведь интересное нас слово засвидетельствовано лишь в среднеперсидском языке — языке III—VII в. н.э.

Однако у нас есть возможность проследить историю слова *нефть* вплоть до глубочайшей древности. Отчасти здесь нам помогут сообщения о нефти, которые мы находим у Аммиана Марцеллина, Плиния Старшего и у других античных авторов. Более того, древние писатели могут дать нам некоторые указания для углубления этимологического исследования. Так, Аммиан Марцеллин [Ammianus Marcellinus, IV в., XXIII, 6, 15—16] говорит о месторождениях нефти в Ассирии возле озера Сосингите. Плиний Старший [Plinius Secundus, I в. до н.э. II, 235] указывает на существование нефтяных месторождений около Вавилона и в Парфянских Астагенах.

О богатых месторождениях нефти в Вавилонии сообщают также такие древнегреческие писатели, как Страбон и Плутарх, а из текста Септуагинты видно, что нефтью для растопок печей в Вавилонии пользовались еще во времена Навуходоносора (Набу-кудурри-уцура) [Prophetia Danielis, 3, 46].

Здесь следует указать, что в Вавилонии и Ассирии нефть была известна еще в глубочайшей древности. Аккадское (ассиро-вавилонское) название нефти — *naṭu(m)*.

Буассье был, вероятно, одним из первых ассириологов, отождествивших аккадское *naṭu* со словом *нефть* [Boissier, 1906, с. 37—39]. В 1910 г. Виролло, издавая клинописный текст, в котором встречалось слово *naṭu*, присоединился к мнению Буассье: [Virolleaud, 1910, с. 210], а через десять лет Майснер писал: "Побочный продукт земляной смолы — Naphtha (*naṭu*, *šaman iddi*) часто обнаруживался во многих местах Месопотамии и отправлялся оттуда дальше как осветительное и горючее средство" [Meisner, 1920, с. 348—349].

Через шестнадцать лет после этого Форбс, ссылаясь на работу Майснера, высказал предположение, что аккадское слово является родоначальным по отношению ко всем другим сходно звучащим обозначениям нефти в языках Ближнего Востока и Европы. В статье, посвященной древней нефтяной терминологии, изданной в 1936 г., Форбс писал: "...по-видимому, более общим термином, употребляемым для обозначения неочищенной нефти, было слово *naṭu*, от которого, вероятно, происходят термины *naft*, *naphtha* и т.д." [Forbes, 1936, с. 70].

Однако всего лишь через год на Втором всемирном нефтяном конгрессе в Париже Херцфельд [Herzfeld, 1937] выступил в защиту теории об иранском происхождении слова *нефть*. Он привел выдержки из древних иранских мифов. И, хотя слово "нафта" в них не упоминалось, в одном гимне богам Земли говорится о вечном огне, который не нуждается в питании и находится на южном побережье Каспийского моря. В другом гимне упоминается огонь — символ Ирана, горящий в океане. К тому же иранские мифы повествуют о божестве воды Апам-Напте, который обнаруживает много общих черт с богом Нептуном. Следствием этого явилась уже упомянутая нами выше попытка установить связь между именами этих двух богов и словом "нафта" или по крайней мере с первоначальным корнем *naṭ*.

1940 г. Бранденштайн, ревностно отстаивая эту гипотезу, попытался опровергнуть предположение Форбса об аккадском происхождении слова *нефть*, вы-

сказанное на страницах журнала "Мнемосине" ("Mnemosyne"). Бранденштайн утверждал, что аккадское *parṭu* является словом поздним и изолированным. В древнейшие времена, по его мнению, нефть именовали по-вавилонски *kurpu* и *ittū*, а по-шумерски *esir*. Вследствие этого Бранденштайн [Brandenstein, 1940, с. 346–347] считал, что аккадское *parṭu* было заимствовано из персидского языка.

Однако последующие исследования Форбса показали всю несостоятельность мнимых опровержений Бранденштайна и шаткость взглядов сторонников иранского происхождения слова *нефть*. В вышедшем в 1955 г. первом томе много-томного исследования по древней технологии Форбс убедительно обосновал аккадскую этимологию. Он писал, что происхождение слова *parṭu* "от *paratu*, *paḅātu* (вспыхивать, пылать) находится в согласии с обычаем аккадского словообразования и доказывает, что здесь слово *parṭu* не было образовано для специального применения, но описывало естественное явление, как и другие термины для битумов в Месопотамии" [Forbes, 1955, с. 13].

Форбс также упомянул о нескольких древних клинописных текстах, содержащих слово *parṭu*, из которых наиболее важный, по утверждению Хангера, датируется временем около 2000 г. до н.э. Однако складывается впечатление, что безупречно обоснованные взгляды Форбса не получили должного признания и известности у специалистов-этимологов. Так, в вышедшем в 1954 г. втором томе латинского этимологического словаря Вальде – Хофманна в словарной статье *parṭha* не упоминаются исследования Форбса [Walde, 1954, с. 142]. В то же время в этой статье со ссылкой на Херцфельда и Бранденштайна указывается, что слово восходит к иранскому корню *paḅ* – "влажный". Новейшие этимологические словари греческого языка Шантрена [Chantrains, 1974, с. 738] и Фриска [Frisk, 1973] также излагают взгляды Херцфельда и Бранденштайна и лишь в конце соответствующих словарных статей упоминают работу Форбса 1936 г., опубликованную в "Мнемосине".

Из предшествующего обзора воззрений на этимологию слова *нефть* в советской геологической литературе видно, что идея Форбса об аккадском происхождении слова оставалась совершенно неизвестной. В то же время всевозможные ошибочные суждения укоренялись достаточно широко и прочно.

1978 г. сначала в краткой заметке в "Природе", а затем в более пространной статье в журнале "Нефть и газ" А.Л. Вассоевич попытался обосновать идею об аккадском происхождении слова *нефть* и опровергнуть воззрения сторонников иранской этимологии [Вассоевич, 1978]. К сожалению, первый том исследования Форбса по древней технологии, изданный в 1955 г., не был тогда доступен автору. Однако изданный в 1967 г. выпуск аккадского словаря В. фон Зодена [Soden, 1967] благодаря обилию приведенного в нем материала делал аккадское происхождение слова *нефть* совершенно очевидным, как и то, что слово восходит к глаголу, имеющему значение "вспыхивать, воспламеняться".

Впрочем, самым поразительным может показаться то, что предположение об ассиро-вавилонском происхождении слова *нефть* было высказано еще в начале XVIII в., т.е. задолго до дешифровки клинописи и становления ассириологии как науки. В 1739 г. академик Петербургской Академии наук И.В. Вейтбрехт (1702–1747 гг.) опубликовал в "Примечаниях на ведомости" первый в русской науке трактат о нефти. В этом трактате среди прочих был затронут вопрос о происхождении слова *нефть*. И.В. Вейтбрехт писал: "Итак, сие слово нефть равно как и само дело весьма старо и вероятно, что оно от Халдеев и Ассириан прежде всех произошло, для того они свое владение около Вавилона имели, где сего масла больше других родится. Сие именование потом у Мидян, Персиян, у Греков и у Турков на их языках доныне осталось"⁶. Можно лишь восхищаться безупречной научной интуицией И.В. Вейтбрехта, который на основании одних

⁶ К.В. Кострину принадлежит та заслуга, что он обратил внимание нашей научной общественности на забытый трактат И.В. Вейтбрехта. Выдержку из трактата, ввиду того, что он уже давно превратился в библиографическую редкость, мы приводим по книге К.В. Кострина [1967, с. 37].

античных источников смог сделать столь правильное заключение, намного опередив свое время. Более двух веков понадобилось науке, чтобы идея об ассириовавилонском происхождении слова *нефть* начала получать в ней распространение.

Но какими же новыми свидетельствами, подтверждающими аккадское (ассириовавилонское) происхождение слова *нефть* располагает современная наука? Сегодня мы смело можем говорить, что в вавилонских клинописных документах *nap-tu(m)* — *нефть* упоминается начиная со староавилонского периода (XX—XVI вв. до н.э.) и сохраняется в клинописных памятниках вплоть до позднейших времен существования аккадского языка⁷. Упоминания же нефти в ассирийской клинописи относятся к новоассирийскому времени (с X в. по 605 г. до н.э. — год гибели ассирийской державы).

Аккадское слово "нефть" встречается в слоговых написаниях



nap-tu [Borger, 1956, с. 104, 14];



nap-ti;



nap-ta

[Gadd, 1926, табл. 10, строка 26, табл. 21, строка 155] и в идеографических. В последнем случае слово пишется либо с помощью шумерийской идеограммы



i-kur-ra (буквально "масло горы") = аккадскому *nap-tu*,

либо с помощью идеограммы



i-hab (буквально "зловонное

масло") = *nap-tu* [Lansberger, Gurney, 1957–1958, с. 329, 142].

Мы видим, что отождествление аккадского *nap-tu* со словом *нефть* — *naphtha* основывается не только на бесспорных фонетических закономерностях. Сами древние идеографические написания раскрывают значение слова *nap-tu* и показывают, что речь идет именно о нефти. Более того, контексты клинописных документов свидетельствуют о том же. В этой связи стоит остановиться на одном ассирийском тексте, относящемся ко времени Ашшур-аху-иддина (Асархаддона), который рисует яркую картину применения нефти — *nap-tu* в военных целях. Мы имеем в виду письмо царя Ашшур-аху-иддина, вероятно, к богу Ашшуру, содержащее реляцию о походе 673 г. до н.э. на Шубрию. Письмо написано в ритмизованной форме на вавилонском литературном диалекте аккадского языка с отдельными ассиризмами [Дьяконов, 1951, с. 219].

Из текста явствует, что нефть была неудачно использована защитниками города Уппуму (современный Фум в 3 км в югу от Илидже), когда его осаждали ассирийские войска. Об этом событии ассирийский клинописный документ, составленный от лица Ашшур-аху-иддина, повествует в следующих словах [Borger, 1956, с. 104]: *Il¹ a-di a-na-ku ina qe-reb na-ge-e šu-a-tú at-ta-al-la-ku šal-ta-ni² a-ram-mu ša eli uruUp-pu-me āl šarru-ti-šú u-šak-bi-su³ ina ituKislimi UD.21.KAM U₄-HUL-GAL-e U₄-mu lem-nu i-lit-ti a-sak-ki⁴ ina qul-ti mu-ši a-ra-mu [šú]-a-tú nap-tu is-luḥ-u-ma id-du-u išātu (IZI) "Il¹ Пока я внутри этой области ходил победоносно, ²насыпь, которую против Уппуму, — его царского города я велел утоптать. ³В (месяц) Кислиму, в день 21-ый *uḥul-gallū⁵* — день злой, порождение демона, ⁴в молчании ночи насыпь эту нефтью они облили и бросили огонь". ⁵*ina qí-bit⁶ Marduk šar₄ ilāni^{mes} i-[z]i-qam-ma^{tu} is itānu ma-nit bēl ilāni^{mes} ta-a-bu⁶ lišān^d Gira mun-na-aḥ-[zi] a-na uruUp-pu-me ú-sa-ḥir-ma⁷ [a]-[ram]-[mu] [ul] [i] [bat? XXX] dūr-šú iq-mu-ma ú-se-me di-ta-l-liš⁵ По велению Мардука — царя богов поваял северный ветер — дуновение владыки богов; ⁶языки пламени, охватывающего на**

⁷ Аккадский язык прекратил свое существование к началу нашей эры.

⁸ И.М. Дьяконов [1951, с. 219] переводит данное место следующим образом: "В 21 день, день дурной, порождение демона". Боргер же снабдил это место следующим примечанием: "Il 3. ūmu lemnu ist eine Glosse zum vorhergehenden sum Lehnworte uḥulgallū (nicht ūmu ḥulgale)".

Уппуму, он повернул и на[сыпн]е [схватил, а] стену его сжег и обратил в пепел ⁸ [...] X e-peš qabli u tāhāzi da-a-i-qu ib-bal-kit-u-ni ⁹ [...] -iš it-bu-šū-nu-ma iš-ku-nu taḥ-ta-šū-un ¹⁰ [...] -X-šū-nu-ma gul-gul-li-šū-nu ir-si-pu di-ma-ti-iš ¹¹ [...] u(?) e-lu-lu-ma il-mu-u si-hi-ir-ti āli-[šū]-un ⁸ [Мои... воины дл]я совершения сражения и битвы осадную стену преодолели ⁹ [...] ярост) но (?), атаковали их и нанесли поражение им. ¹⁰ [Они...] их [...] и черепа их сложили как башни ¹¹ [на колья тела и]х повесили и окружили (ими) окрестности города [и]х.

По клинописным текстам мы видим, что горючие свойства *partu* (m) — нефти находили у жителей древнего Двуречья и иное применение. Так, в одном заклинании мы читаем: ša kinūni par-ṭi lišān(?) —šū tu-sa-ar-pi[-ih] [Ebeling, 1949, с. 204], "У печи нефтяной, язык ее (огненный) он уничтожает".

Отметим, что уже само упоминание *kinūn parṭi* — нефтяной печи заслуживает большого интереса. К тому же данное место может быть использовано при комментировании 46-го стиха III главы Пророчества Даниила: καὶ οὐ διέλιπον οἱ ἐμβάλλοντες αὐτοὺς ὑπέρται τοῦ βασιλέως καίοντες τὴν κάμνον νάφθαν καὶ πίσσαν καὶ σπιγνύον καὶ κληματίδα. "И не переставали ввергающие их (трех отроков. — A.B., H.B.) прислужники царя жечь печь нефтью и смолою, паклей и хворостом". Ведь упоминание в клинописи *kinūn parṭi* показывает, что нет ничего странного в том, что печь, в которой пытались сжечь трех отроков, растапливали и нефтью.

Сильные горючие свойства нефти удивляли и другие народы древнего Ближнего Востока. В трактате Šabbat 26^a читаем: en madliqīn bēnāṭ ḥāḇan bahōl we'ēn šārik lūmar bēšabbāt ... miṣnē šehū' 'ār "В будни не зажигают белую нефть, тем более (буквально нет нужды говорить) в субботу ... оттого, что она взлетающая (т.е. вспыхивающая)".

И нет ничего удивительного в том, что и древние жители Двуречья образовали слово *нефть* — *partu* (m) от глагола *parāṭu* (m), *paḇāṭu* (m), означающего "вспыхивать, воспламеняться".

Таким образом, слово *нефть* по происхождению является аккадским. Из ассиро-вавилонского языка оно попадает в арамейский язык. Из арамейского его, по всей видимости, заимствуют персы, а из персидского языка — греки и римляне.

Противоречат ли данные Libri secundi Machabaeorum аккадской этимологии?

Известный интерес для истории заимствования аккадского слова *partu* (m) — *нефть* некоторыми семитоязычными народами могут представлять данные I главы II Маккавейской книги, написанной эллинизированными иудеями на греческом языке. В главе говорится о легендарных событиях, связанных с обнаружением нефтяного колодца. Для нас же особенно важно, что текст наглядно показывает непонимание уже иудеями первоначального смыслового значения слова *нефть*. В то же время он свидетельствует о попытке придать слову новое, подходящее в религиозном смысле значение.

Необходимо отметить, что данные I главы II Маккавейской книги пытались использовать сторонники иранской этимологии слова *нефть* для подтверждения своих взглядов. Так, Бранденштайн, анализируя интересующий нас текст, пишет, что еще Херцфельд ссылаясь на II Маккавейскую книгу, где рассказывается история о том, как "густая вода" — нефть воспламеняется при соприкосновении с солнцем. Херцфельд, однако, по мнению Бранденштайна, плохо перевел продолжение истории, поскольку не "густая" вода обозначается словом *Νέφθαρ*, а то место, где она была найдена. Далее Бранденштайн замечает: "Если в этом *Νέφθαρ* действительно предстает персидское обозначение, что не является неправдоподобным, поскольку рассказ идет о временах персидского пленения, то надо решить, может ли нейтральное образование на —аг служить для обозначения местопринадлежности" [Brandenstein, 1940, с. 346–347].

К.В. Кострин более категоричен. Он пишет: "...некоторые объясняли смысловое значение слова (нефть), исходя из рассказа Библии о том, как древние иудеи при переселении в Персию встретили колодец с "густой водой", которая вспыхнула высоким пламенем, когда ее налили на раскаленный жертвенный камень. Место находки таинственной "воды" было признано священным и названо "нафтар", что значит очищение. Однако в библейскую "Книгу Маккавеев" слово "нафтар" в его священном значении попало из древнеперсидского языка" [Кострин, 1967, с. 43].

Что касается названия "Нафтар", о котором говорит К.В. Кострин, то его в Библии нет. Существует форма "Нефтар" и, чтобы ее объяснить, обратимся к тексту 36 стиха I главы II Маккавейской книги: *προσεγούρευσαν δὲ οἱ περὶ τὸν Νεεμίαν τούτο Νέφθαρ, ὃ διεργηγεύεται Καθαρισμός καλεῖται δὲ παρὰ τοῖς πολλοῖς Νεφθαεῖ*. ("Окружающие Неемию называли это Нефтар, что означает Очищение. Именуется же у большинства Нефтай").

Латинский перевод Библии IV в. н.э., Вульгата, принадлежащий Иерониму, передает интересующее место следующим образом: *Appellavit autem Nehemias hunc locum Nephthar, quod interpretatur Purificatio. Vocatur autem apud plures Nephthi* ("Назвал же Нехемия это место Нафтар, что означает Очищение. У большинства же именуется Нефи).

Сопоставление греческого и латинского текстов позволяет прийти к следующим выводам.

1. Создателем названия "Нефтар", как это видно из латинского текста, является сам Нехемия.

2. Греческий текст показывает, что название "Нефтар" исходит от Неемии и его окружения.

3. Не возникает сомнения в том, что интересующее нас название родилось в довольно узком кругу людей, связанных с религиозным культом и значит оно по-гречески *Καθαρισμός*, а по-латински *Purificatio*, т.е. "Очищение".

4. В то же время из греческого и латинского текстов видно, что форма Нефтай или Нефи была широко распространенной.

5. Латинский текст показывает, что оба названия служили обозначением места. Таковы наши предварительные выводы. Теперь перейдем непосредственно к вопросу об этимологии форм *Νεφθαεῖ* и *Νέφθαρ*.

Мы уже указывали, что Херцфельд, Бранденштайн и К.В. Кострин говорят об иранском происхождении формы *Νέφθαρ*.

В.А. Лившиц любезно обратил наше внимание на то, что с формально-грамматической точки зрения форма *Νέφθαρ* в иранских языках либо могла быть именем деятеля — от корня **naf/par* (может быть от корня *pm̐b*: **pambtar* > **naftar*), либо могла образоваться в результате слияния: **nafta* + *sara* (где *-ts-* > *θ*) и буквально означать "связанное с нефтой", возможно даже "изобилующее нефтой".

Однако такие лингвистические комбинации не согласуются с предлагаемым II Маккавейской книгой переводом формы как *Καθαρισμός*.

Совершенно фантастическое объяснение, исходя из греческого языка, дает форме *Νέφθαρ* "Еврейская энциклопедия". В II томе [с. 687] мы читаем: "Нехемия назвал эту жидкость *Νέφθαρ* (ошибка! Нехемия назвал не жидкость, а место находки. — *А.В., Н.В.*), что значит "очищение" (здесь, может быть, кроется греческая этимология, комбинирующая *Ναφθα* с *ἱπτρον* — очистительная вода, также греческое слово *Νέктар* влияло на эту комбинацию)".

Автор немецкого перевода апокрифов и псевдоэпиграфов Кауч [Kautzsch, 1970] считал, что многочисленные попытки объяснить форму *Νέφθαρ* основываются на неправдоподобных толкованиях. Фактически воздержался от объяснения формы *Νέφθαρ* и Цейтлин — издатель II Маккавейской книги в серии "Jewish Apocryphal Literature" [The second..., 1954, с. 109].

Однако столь осторожный подход становится неприемлемым при специальном изучении вопроса об эволюции представлений о нефти.

Мы уже обратили внимание на то, что творцом названия был либо сам Нехемия, либо люди из его ближайшего окружения, т.е. тоже иудеи. Поэтому самым прос-

тым и самым логичным способом объяснения формы *Νέφθαρ* была бы ее этимологизация исходя из данных семитских языков (прежде всего древнееврейского и арамейского). А критерием оценки достоверности предлагаемой этимологии могло бы быть ее соответствие греческому *Καθαρῖς* и латинскому *Purificatio*.

Предположим, что *Νέφθαρ* восходит к наиболее распространенному в семитских языках трехсложному корню. Тогда первый согласный оказывается префиксальным. Коренными согласными остаются согласные, обозначенные греческими буквами *φθρ*. Им могут в семитских языках соответствовать фонемы *p t r*. Таким образом, с формально-фонетической точки зрения греческая форма *Νέφθαρ* как нельзя лучше соответствовала бы форме причастия породы *Ṣp̄ʿal* от глагола *pāṭar* *Ṣp̄ṭar*. Что же касается семантики предполагаемого глагольного корня, то в ассиро-вавилонском языке глагол *pāṭaru(m)* имеет значение "развязывать, расседлать, освобождать" [Soden, 1969, с. 848]. В древнееврейском глаголу *pāṭar* также присуще значение "освобождать, отпускать" [Gesenius, Buhl, 1921]. Это значение является в древнеарамейском языке для глагола *pāṭar* одним из основных [Винников, 1965, с. 220]. Для нас же особенно важно то обстоятельство, что в талмудической литературе интересующий нас глагол может употребляться в религиозном смысле: "освобождать (от вины), освобождать (от греха), отпускать (грехи)" [Levy, 1924, с. 30]. Но такое значение почти тождественно понятию религиозного очищения, т.е. вполне соответствует греческому *Καθαρῖς*. Что же касается латинского *Purificatio*, то ему также присуще значение "очищение" в религиозном смысле, что означает "освобождение от грехов" [Ананьев и др., 1862].

Казалось бы, все сходится. Однако значение "освобождать (от вины), освобождать (от грехов), отпускать (грехи)" засвидетельствовано для глагола *pāṭar* в талмудической и мидрашистской литературе лишь в основной породе. Для породы *ṣp̄ʿal* такое значение не зафиксировано⁹, поэтому и наше объяснение формы остается гипотезой.

Значительно меньше затруднений вызывает объяснение формы *Νεφθαεί*, которая, по свидетельству II Маккавейской книги, имела широкое распространение. Прежде всего бросается в глаза созвучие этого названия самому слову *нефть*. Конечно — *εί* в греческой форме во времена написания II Маккавейской книги уже читалось как *ī*, а за *ī* вполне могло скрываться окончание прилагательного принадлежности — нисбы. Таким образом, мы склонны переводить форму *Νεφθαεί* как "нефтяной, нефтяное (место)". Исторически эта нисба восходит к существительному "нефть", заимствованному из аккадского языка. Однако значение аккадского корня *nr̄ṭ* во времена Нехемии, по всей видимости, уже не понимали. Возможно, именно это обстоятельство заставило Нехемию или людей из его окружения пойти на изобретение формы *Νέφθαρ*, которая, с одной стороны, близка по созвучию к форме *Νεφθαεί*, а с другой — была понятна и имела подходящее в религиозном смысле значение. В сущности, форма была народной этимологией.

Так или иначе, мы склонны считать, что данные I главы II Маккавейской книги несколько не противоречат выводу об аккадском (ассиро-вавилонском) происхождении слова *нефть*. В то же время текст наглядно свидетельствует о непонимании первоначального смыслового значения аккадского слова *nr̄ṭu(m)* и о попытке дать ему новое, подходящее с религиозной точки зрения толкование.

Термин *naphtha* в системе античных естественнонаучных представлений

Показав аккадское происхождение слова *нефть* и попытавшись проследить судьбу этого слова в некоторых других языках, мы фактически еще не приступали к вопросу о термине *нефть*. Не касаясь многих спорных идей, связанных с определением термина как языкового явления, отметим, что при самом осторожном и осмотрительном подходе термином мы вправе называть слово, получившее строгое определение¹⁰. Там, где в текстах дается определение — там, по не-

⁹ На это любезно обратили наше внимание Г.М. Глускина и К.Б. Старкова.

¹⁰ На возможность такого определения любезно указал Я.М. Боровский.

шему мнению, зарождается термин. И древние тексты, в которых пытаются объяснить значение слова "нефть" — *naphtha*, т.е. в-сущности дать ему определение, существуют. Мы имеем в виду отдельные места в сочинениях греческих и латинских писателей. О некоторых из них речь шла выше в связи с вопросом об этимологии слова *нефть*.

Отметим, что в греческом языке заимствованное из персидского слово *νᾶφθα*, по всей видимости, появилось лишь в эллинистическую эпоху. Однако сама нефть, как это видно из текста истории Геродота [Herodotus, V в. до н.э., VI, 119], была известна грекам значительно раньше. В 119 главе шестой книги Геродот, повествуя о Киссийской области в Персии, описывает колодец, из которого добываются три разнородных вещества. О способе добычи этих веществ Геродот говорит сравнительно подробно, хотя и не совсем ясно: "Ведь и асфальт, и соль, и масло они черпают из него вот каким способом. Вычерпывается колодезным журавлем. Вместо же ведра к нему привязана половина меха. Погрузивши, им черпают и затем выливают во вместилище. Из него же одно в одно, другое в другое, переливаемое, оно обращается трояким образом. И асфальт, и соль уплотняются. Масло же . . . персы называют его *радинака*. Оно черное, издающее тяжелый запах".

Вряд ли могут возникнуть сомнения, несмотря на вероятное повреждение текста, что масло, о котором говорит Геродот, является нефтью. Тем более интересным представляется сообщение, что персы называют его *ῥαδινακή*. Ведь это свидетельствует о существовании у персов второго наименования для нефти, помимо заимствованного из аккадского языка *naphtha*.

Однако наиболее ценной является, на наш взгляд, возможность извлечь из Геродотовского текста древнейшее определение нефти. По Геродоту, нефть — черное масло, издающее тяжелый запах, называемое у персов *ῥαδινακή*. Таково древнейшее представление, связанное с нефтью и датированное V в. до н.э.

Древнейшее из известных нам употреблений слова *νᾶφθα* в греческой литературе содержалось в погибших сочинениях Эратосфена (III в. до н.э.). Об этом свидетельствуют выдержки из Эратосфена, приведенные в I главе XVI книги "Географии" Страбона [Strabo, I в. до н.э., XVI, I, 15, р. 743], в параграфе 15, посвященном нефти. Приведем дословный перевод и этого параграфа: "Рождается же в Вавилонии и много асфальта, о котором Эратосфен сказал, что "жидкий, который называется нефтью, рождается в Сусиде, сухой же, способный застывать, в Вавилонии".

Другие же говорят, что и жидкий асфальт рождается в Вавилонии. И вот о сухом сказано, сколь много полезного в нем, особенно для домостроительства. А говорят, что асфальтом обмазываются для уплотнения суда. Жидкий же асфальт, который называется нефтью, оказывается, имеет странную природу. Ведь нефть, поднесенная близко к огню, схватывает огонь. И если, вымазав тело ею, придвинешь — оно горит. Потушить же водой невозможно (ибо разгорается больше), кроме как весьма большим количеством, но удушенная глиной и уксусом, квасцами и птичим клеем нефть гаснет.

Ради опыта, говорят, Александр в бане подлил рабу нефти и приблизил светильник. Зажженный раб был близок к гибели, но стоявшие вокруг осилили огонь, заливая очень большим количеством воды, и спасли его.

Посидоний же говорит, что источники вавилонской нефти одни — белой, другие — черной. Из них одни являются источниками жидкой серы. (Я говорю об источниках белой нефти. Это источники, притягивающие пламя.) Другие же — жидкого черного асфальта, которым пользуются для светильников вместо оливкового масла.

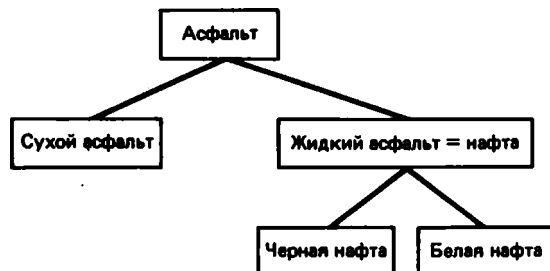
Из всех дошедших до нас древнегреческих источников приведенный текст Географии Страбона содержит наиболее пространное описание свойств нефти. Более того, текст дает возможность представить древнейшую классификацию нефтей и их естественных производных.

Асфальт (*ἄσφαλτος*) является общим обозначением для нефти и ее производных. Он в свою очередь подразделяется на сухой асфальт, "способный затвердевать", и жидкий, "именуемый нефтью". Подчеркнем, что и Эратосфен (III в. до

н.э.)' и цитирующий его Страбон (I в. до н.э.) определяют значение слова *νᾰφθα/ς* именно как жидкий асфальт.

Нефть (*νᾰφθα/ς*) подразделяется на белую и черную, как это видно из пересказываемого Страбоном сообщения Посидония. Белая нефть (по всей видимости, фильтрованная в природных условиях) характеризуется тем, что ее источники притягивают пламя. Черная нефть — “жидкий черный асфальт” не столь пожароопасна и поэтому используется в качестве заменителя оливкового масла в светильниках.

Данная эллинистическая классификация может быть изображена в виде следующей схемы:



Невольно возникает вопрос, возможно ли построить похожую схему, основываясь на сообщениях латинских писателей? Думается, что “Естественная история” Плиния Старшего представляет для такой попытки наилучший материал. Обратимся же к XXXV книге Плиния, к тем местам в тексте, которые посвящены битуму [Plinius Secundus, I в. до н.э., XXXV, 178—179] и приведем их в дословном переводе: “И битума близка природа: здесь ил, там земля. Ил всплывающий, как мы сказали, из Иудейского озера. Земля в Сирии около морского города Сидона. Сгущаются эти обе разновидности и доходят до плотности. А есть и жидкий битум, как Закинфский, который из Вавилона привозится. Там же рождается и белый. Жидкий и Аполлонийский, каковые все <разновидности> греки называют смолоасфальтом (*pissasphaltos*) на <том основании, что в них можно усмотреть> признаки смолы и битума.

Рождается и жирный и масляной консистенции в Сицилии в Агранском источнике, окрашивающий реку. Жители его собирают тростниковыми пучками, так как он очень быстро к ним прилипает. Употребляют его для светильников вместо масла, а также против чесотки животных.

Некоторые и нефту, о которой мы сказали во втором томе, приписали к родам битума. Но ее родственная огню горючая природа устраняет всякое употребление”.

Воспользовавшись указанием Плиния, обратимся ко II тому его “Естественной истории”, к тем местам, которые касаются мальты и нефти: “В городе Камогены в Самосате есть пруд, выбрасывающий горючий ил (мальтой <его> называют). Когда <он> коснется чего-нибудь твердого, он прилипает, кроме того; прикосновением преследует убегающих. Так обороняли стены, осаждаемые Лукуллом и горели воины со своим оружием. Водой еще более разжигается. Опыты показали, что тушится он только землей.

Сходной является природа нефти: так называется вытекающее наподобие жидкого битума около Вавилона и Парфянский Астакенах. У нее большое родство с огнями, и они пересекают тотчас, с какой стороны она ни окажется”.

Приведенные выдержки из “Естественной истории” позволяют, на наш взгляд, реконструировать современную Плинию классификацию нефтей и их естественных производных.

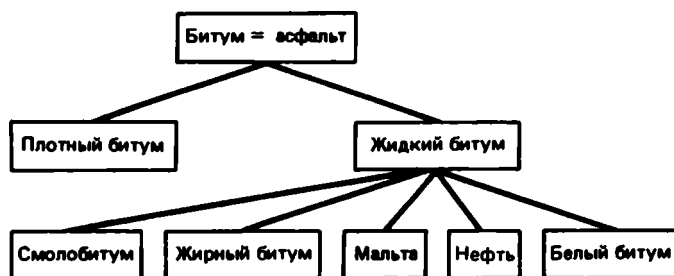
Прежде всего, из сообщений Плиния Старшего явствует, что нефть — нефту склонны считать родом жидкого битума. Природа же нефти казалась подобной природе мальты — вязкого вещества, определяемого как горючий ил. Исходя из сообщений Плиния о сходстве обоих ископаемых, можно сделать вывод, что и мальту относили к родам жидкого битума.

О битумах же автор "Естественной истории" сообщает, что по природе они близки в одних местах к илу, в других — к земле. При этом битум и тех, и других месторождений способен сгущаться и становиться плотным.

Однако Плинию был известен и жидкий битум: закинфский и вавилонский. В Вавилонии, согласно Плинию Старшему, рождается и белый битум.

В "Естественной истории" говорится, что все разновидности жидкого аполлонийского битума греки называют смолоасфальтом (*πίσσασφαλτος*) на том основании, что в них можно рассмотреть признаки смолы и битума. Это сообщение, как мы видим ниже, представляет большую ценность для выяснения соотношения между эллинистической и римской классификациями нефтей и их естественных производных. Дело в том, что растолковывая значение составного греческого слова *πίσσασφαλτος* — "смолоасфальт", Плиний Старший употребляет в качестве соответствия греческому *πίσσα* латинское *rix*, а греческому *σφαλτος* — латинское *bitumen*. То есть из этого контекста можно установить, что греческое *σφαλτος* = латинскому *bitumen*. Такое тождество подтверждает и позднеантичная традиция и традиция раннего средневековья, для которых *bitumen id est asphaltus* [Thesaurus ..., 1900—1906, с. 828].

Признав этот бесспорный факт, мы естественно приходим к выводу об известном сходстве эллинистической и римской классификаций нефтей и их естественных производных. В схематизированном виде, без учета специфики битумов конкретных европейских и азиатских месторождений, известных в древности, реконструированная римская классификация может быть изображена следующим образом:



Из приведенной схемы недвусмысленно явствует, что *bitumen* (*битум*) является общим обозначением для нефтей и их естественных производных. Этот вывод тем более важен, что в современной геологической и геохимической литературе существует известная путаница, связанная с употреблением термина *битум*. Причина ее кроется в многозначности, которую приобрел термин в конце XIX начале XX в.

В связи с создавшимся положением на семинарах, организуемых Комиссией по осадочным породам при Отделении геологии, геофизики и геохимии АН СССР, было предложено строго придерживаться того соотношения, при котором понятие о битумах является родовым, а понятие о нефтях видовым. Причем подчеркивалось, что такое соотношение "основывается на принципе приоритета и на той традиции, которой следовали многие выдающиеся геологи и химики" [Вассоевич, 1976, с. 20]. К этому мы можем добавить, что такое соотношение понятий восходит к античности и потому оно является наиболее обоснованным исторически.

Л и т е р а т у р а

Ананьев, Яснецкий, Лебединский. Полный латинский словарь. М., 1862.
 Ачарян Р. Этимологический коренной словарь армянского языка. Ереван, 1931. т. V.
 Балаев С.Г. О нефти и ее родине. — Тр. Гидропромнефти, 1973, вып. 3.
 Бергер М.Г., Вассоевич Н.Б. Геологическая терминология (материалы к методологическим указаниям). М.: Изд-во МГУ, 1974.

Вассоевич А.Л. О происхождении слова "нефть". — Природа, 1978, № 8.
 Вассоевич А.Л. Этимология слова "нефть". — Изв. вузов. Нефть и газ, 1978, № 6.
 Вассоевич Н.Б. Предисловие. — В кн.: Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1976.
 Вассоевич Н.Б., Муратов В.Н. К вопросу о классификации терминологии "каустобиолитов". — Тр. ВНИГРИ, 1955, вып. 83, геол. сб. 1.

Винников И.Н. Словарь арамейских надписей. — В кн.: Палестинский сборник. М.; Л.: Наука, 1965, вып. 13 (76).

Гаврилов В.П. "Черное золото" планеты. М.: Недра, 1978.

Гужов С.С. Как ищут и добывают нефть и газ. М.: Недра, 1973.

Дворецкий И.Х. Древнегреческо-русский словарь. М.: Гос. изд-во иностр. и нац. словарей, 1958.

Дворецкий И.Х. Латинско-русский словарь. М.: Русский язык, 1976.

Дьяконов И.М. Ассиро-вавилонские источники по истории Урарту. — Вестн. древн. истории, 1951, № 3.

Дьяконов И.М. История Мидии от древнейших времен до конца IV в. до н.э. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.

Еврейская энциклопедия. /Под ред. А. Гракови и др. Л. Кацнельсона. СПб. Т. II, Б. г.

Еременко Н.А. История науки "Геология нефти". — В кн.: Геология нефти: Справочник. Т. I. Основы геологии нефти/Под ред. Н.А. Еременко. М.: Гостехиздат, 1960.

Кострин К.В. Почему нефть называется нефтью. М.: Недра, 1967.

Лукас А. Материалы и ремесленные производства Древнего Египта: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958.

Муратов В.Н. Образование озокерита и формирование его залежей. Л.: Гостехиздат, 1954.

Орлов Н.А., Успенский В.А. Минералогия каустобиолитов. М.: Изд-во АН СССР, 1936.

Потонье Г. Происхождение каменного угля и других каустобиолитов/Под ред. А.Н. Криштофовича. М.; Л.: ОНТИ, 1934.

Разозин В.Н. Нефть и нефтяная промышленность. СПб., 1884.

Шанский Н.М., Иванов В.В., Шанская Т.В. Краткий этимологический словарь русского языка. 2-е изд., испр. и доп./Под ред. С.Г. Бархударова. М.: Просвещение, 1971.

Фасмер М. Этимологический словарь русского языка/ Пер. с нем. и дополн. О.Н. Трубачева. М., 1971, Т. III.

Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. Изд. 2-е, перераб. Л.: Химия, 1977.

Amnianus Marcellinus. Rerum gestarum lib. XXIII, 6, 15—16, 38 (ed. Seyfarth).

Boissier A. Choix de textes relatifs a la divination Assyro-Babylonienne, Genève, 1906, Vol. II.

Borger R. Die Inschriften Asarhaddons Königs von Assyrien. Graz, 1956, Bd. 14.

Brandenstein W. Naphtha und Neptunus. — Orient. Literaturztg, XLIII/10, Okt. 1940, S. 346—347.

Campbell Thompson R. A dictionary of Assyrian chemistry and geology. Oxford, 1936.

Chantraine P. Dictionnaire étymologique de la langue grecque histoire des mots. Paris, 1974, Tome III.

Deines H. von, Grapow H. Wörterbuch der ägyptischen Drogenamen. In: Grundriss der Medizin der alten Ägypter. Berlin, 1959, Bd. IV.

Ebbell B. Die ägyptische Krankheitsnamen. — Z. ägypt. Sprache und Altertumsk., 1929, Bd. 64.

Ebeling E. Beschworungen gegen den Feind und Bösen Blick aus dem Zeitromlande. — Arch. Orient., 1949, Bd. XVII.

Erman A., Grapow H. Wörterbuch der ägyptischen Sprache. Berlin, 1955, Bd. VI.

Ernout A., Meillet A. Dictionnaire étymologique de la langue latine. Paris, 1967.

Forcellini J. Totius latinatatis lexicon, consilio et cura J. Facciolati, Secundum tertiam editionem. Lipsiae; Londini, 1839, Tomus tertius.

Forbes R.J. The nomenclature of bitumen petroleum tar and allied products in antiquity. — Mnemosyne tertia series, vol: 4, f. 1, 1936.

Forbes R.J. Studies in ancient technology. Leiden, 1955, vol. 1.

Freund W. Wörterbuch der lateinischen Sprache. Leipzig, 1845, Bd. III.

Frisk H.J. Griechisches etymologisches Wörterbuch. Heidelberg, 1973, Bd. II.

Gadd C.J. Cuneiform Texts from the British Museum. London, 1926, Pt XXXIX.

Georges K.E. Ausführliches lateinisch — deutsches Handwörterbuch. Leipzig, 1880, Bd. II.

Gesenius W., Buhl F. Hebräisches und aramäisches Handwörterbuch über das Alte Testament, 17. Aufl. Leipzig, 1921.

Harris J.R. Lexicographical studies in Ancient Egyptian minerals. Berlin, 1961.

Herodotus. VI, 119.

Herzfeld E. Le Mythe Arien du naphte. — II Congrès Mondial du Pétrole. Paris, 1937.

Kautzsch E. Die Apokryphen und Pseudepigraphen des Alten Testaments. Tübingen, 1900, Bd. I.

Klorz R. Handwörterbuch der lateinischen Sprache. Braunschweig, 1866, Bd. II.

Landsberger B., Gurney O.R. Practical vocabulary of Assur. — Arch. Orient., 1957—1958, Bd. 18.

Levi J. Wörterbuch über die Talmudim und Midraschim. Berlin; Wien, 1924, Bd. III, IV.

Liber secundus Machabaeorum, I, 36.

Liddell M., Scott R., Jones H. Greek-english lexicon. Oxford, 1953.

MacKenzie D.H. A concise Pahlavi dictionary. London, 1970.

Meisner B. Babylonien und Assyrien. Heidelberg, 1920, Bd. I.

Passow Fr. Handwörterbuch der griechischen Sprache. Leipzig, 1852, Bd. II. I. Abt.

Plinius Secundus (Major). Naturalis historia, lib. II, 235, XXXV.

Prophetia Daniell, 3, 46.

Soden W. von. Akkadisches Handwörterbuch. Lief. 8, Wiesbaden, 1967, S. 742; Lief. 9, Wiesbaden, 1969, S. 848.

Sophocles E.A. Greek lexicon of the Roman and Byzantine periods. New York; Leipzig, 1890.

Stephanus H. Thesaurus Graecae linguae... Paris 1842—1846, Volumen quintum.

Strabo. Geographica, XVI, I, 15.

Thesaurus linguae Latinae. Lipsiae, 1900—1906, v. II.

The second book of Maecabees. — In: Jewish apocryphal literature /Ed. S. Zeitlin. New York, 1954.

Virolleaud Ch. De quelques textes divinatoires. — In: Babyloniaca, Paris, 1910, T. III.

Walde A. Lateinisches etymologisches Wörterbuch. 3. Neubearb. Aufl. J.B. Hofman. Heidelberg, 1954, Bd. II.

О ЕСТЕСТВЕННЫХ ГРАНИЦАХ ШКАЛЫ КАТАГЕНЕЗА

Шкалы катагенеза, к которым нередко обращаются исследователи различного геологического профиля, должны отражать не только меру изменения тех или иных свойств минеральных и органических компонентов седиментитов, но и причину этих изменений, т.е. интенсивность и длительность воздействия важнейших катагенетических факторов — температуры и давления. Перечень работ, посвященных этому вопросу, слишком велик, поэтому отметим только некоторые из распространенных: Ю.А. Жемчужникова и А.И. Гинзбург [1960], Н.Б. Вассоевича [1962, 1975], Н.М. Страхова, Н.В. Логвиненко [1959], А.В. Копелиовича [1965], М.Л. Левенштейна [1969], Н.В. Логвиненко [1968], В.С. Вышемирского, А.Э. Конторовича, А.А. Трофимука [1971], И.И. Аммосова, И.В. Еремина, Г.С. Калмыкова [1971], Л.И. Сарбеевой [1968], К. Паттейски, М. Тайхмюллер [Patteisky, Teichmüller, 1960], А. Худа, К. Гутьяра, Р. Хикока [Hood et al., 1975], Б. Альперна [Alpern, 1967].

Обычно в основе шкал катагенеза лежит несколько параметров, отражающих изменения химического состава и оптических свойств углей, как правило, мацералов группы витринита, которые чутко реагируют на повышение температуры и увеличение длительности ее воздействия — факторов, определяющих ход катагенетических процессов. При этом неизбежно приходится сталкиваться с трудностью сопоставления этапов углефикации для осадочно-породных бассейнов (ОПБ) не только одной страны, но и тем более разных государств: углефикационные промышленные стандарты (основанные на количественных критериях, не имеющих фундаментальной объективной природы) распространяются на классификации углей для научных целей. Кроме того, в последние годы заметно проявилась тенденция к выделению произвольных этапов углефикации по критериям, не отражающим коренных изменений в процессе углефикации. Если к этому добавить неудовлетворительное состояние метрологического обеспечения замеров микрофотометрических и микроспектральных характеристик углей, то ясно, что обмен представлений в области катагенетических процессов изменения осадочных пород и углей, определения главных фаз образования нефти и газа в значительной мере затруднен.

Все это стимулирует поиск новых средств решения проблемы. В свете системного подхода к вопросам литогенеза необходим комплексный метод выявления естественных вех, перерывов постепенности в катагенетических процессах. Пространственно-временные координаты совпадения этих меток по многим показателям можно относить к рубежам шкалы катагенеза. Такие естественные вехи катагенеза назовем *семами* (от греч. *σημα* — знак, отметка, сигнал¹) и подразделим на кахитосемы и литосемы.

Кахитосемы — это отметки катагенеза по данным о переломах, скачках в ходе углефикации ОБ (кахитов). Наиболее изучены кахитосемы витринита, особенно по данным микрофотометрии и элементного анализа. Значительно меньше сведений о переломных рубежах в изменении молекулярной структуры, физических и химических свойств лейптинитовой группы мацералов.

Хорошим индикатором некоторых границ катагенеза могут служить быстрые изменения свойств рассеянного органического вещества (РОВ) в период главной фазы нефтеобразования (ГФН). По крайней мере, три такие границы выделяются по положению уровней изменения РОВ, отвечающих: 1) началу главной зоны нефтеобразования — Γ_3 Н; 2) максимуму генерации и эмиграции УВ — Γ_3 Н; 3) завершению процесса нефтеобразования — Γ_3 Н. Положение этих уровней в ряду катагенеза можно определить по атомным отношениям Н/С, (Н—О)/С, О/С. При этом, конечно, нужно придерживаться принципа "прочих равных условий": нефтематерин-

¹ Одним из первых в геологии его использовал Н.Б. Вассоевич. В примечании от редактора к статье Эглинтон и Кельвина "Химические ископаемые" (в кн. "Органическая геохимия" М.: Недра, 1971, вып. 3, с. 195) он ввел термин "биосема", или ископаемые биомолекулы.

ские породы глины — монтмориллонит-гидрослюдистого состава, РОВ — алинового типа и т.д. Перспективен поиск катагенетических границ появления или исчезновения ископаемых биомолекул (биосем, по Н.Б. Вассоевичу) : моносахаридов, изопреноидов, стероидов, каротиноидов и т.д.

Среди литосем, т.е. индикаторов катагенеза по минералогическим превращениям и изменению свойств осадочных пород, важнейшими являются глины. В зависимости от термобарической обстановки катагенеза они способны к изоморфным замещениям, перестройке кристаллической решетки.

В качестве показателя катагенеза наиболее известен процесс гидрослюдизации монтмориллонита. Во всем диапазоне катагенеза наблюдается непрерывный ряд преобразований: чистый монтмориллонит — смешанослойные образования типа "монтмориллонит-гидрослюда" — собственно гидрослюда политипа 1М — гидрослюда политипа 2М. Но даже эта, безусловно, лучшая литосема как показатель катагенеза уступает витриниту углей. Дело в том, что гидрослюдизация монтмориллонита зависит не только от геологических факторов катагенеза. Она протекает медленнее в мощных глинистых толщах по сравнению с глинистыми прослойками, замедляется в отложениях, обогащенных ОВ или монтмориллонитом [Лебедев и др., 1976] и т.д. Среди других литосем необходимо отметить непрерывные ряды минералогических превращений: каолинит — диккит — пирофиллит, гейландит, анальцит — ломонтит. Минералогические изменения глин хорошо дополняют сведения об их физических свойствах.

Менее ясна индикаторная значимость минералогических и структурных изменений песчано-алевролитовых пород. Не исключено, что весьма представительные литосемы будут выявлены при изучении замещений неустойчивых обломочных зерен глинистыми минералами или смены типов контактов между обломочными зернами. Были предприняты попытки использовать такие изменения в качестве показателей катагенеза [Малинин, 1963; Копелиович, 1965; Карпов, Лопатин и др., 1969; Карпов, Левенштейн и др., 1969], но универсальных литосем подобного типа пока не выявлено.

Границы катагенеза недостаточно проводить только по скачкам углефикации витринита. Универсальная шкала для литологов широкого профиля, нефтяников и угольщиков должна учитывать переломы в ходе изменения других мацералов углей, критерии степени изменения рассеянного ОВ, осадочных пород и отдельных минералов. В качестве первого шага к ее построению целесообразно ориентироваться на области примерного совпадения пространственных границ как можно большего числа сем катагенеза. С этой целью оценим условный информационный вес (P) каждого такого узла совпадений различных сем катагенеза как вероятность события, определяемую известным отношением числа m случаев, благоприятных событию, к числу n всех равновероятных случаев: $P = m/n$.

Рассматриваются следующие процессы: углефикация витринита (1) и лейптинита (2); ГФН для глинистых нефтематеринских пород (НМП) с ОВ алинового типа (3); гидрослюдизация монтмориллонита (4); превращение каолинита в диккит (5); изменение минералов-индикаторов катагенеза — цеолитов (6). Этот перечень признаков, конечно, не претендует на исчерпывающую полноту. Кроме того, следует учитывать, что современный уровень изученности процессов катагенеза пород и ОВ не позволяет уверенно выделять такие границы.

Поэтому предлагается, взяв за основу наиболее разработанную шкалу Н.Б. Вассоевича [1975]², рассмотреть возможные варианты соотношения с ней естественных рубежей катагенеза, отвечающих перерывам постепенности в изменении свойств ОВ (седикахитов) и осадочных пород.

1-я граница катагенеза. К этому рубежу между диа- и катагенезом завершается преобразование осадков в породы. Хотя известно, что устойчивость глинистых минералов и слюд в данной зоне изменяется довольно резко и здесь развиты процессы перераспределения аутигенных минералов, тем не менее трудно назвать литосемы, которые помогли бы точно определить эту границу.

² Границы и соотношения мощностей градаций этой шкалы взяты примерно такие же, как между этапами углефикации в Донбассе.

Обычно верхнюю границу катагенеза связывают с разделом между торфом и бурными углями, который проводят по $C = 60\%$, $W^d = 75\%$ и исчезновению углеводов. Но этот переход постепенный.

В.А. Успенский и О.А. Радченко убедительно показали, что с диагенезом связана первая критическая фаза перестройки ОБ, которой отвечает наибольшая за историю ОБ потеря массы в виде летучих продуктов биохимической углефикации: CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2 . Для описываемой границы характерно то, что "интенсивность биохимического метанообразования снижается почти до нулевых значений" [Рогозина и др., 1974, с. 125]. Резко снижаются также масштабы генерации CO_2 .

2-я граница катагенеза. Уверенно определяется по началу гелификации — процессу, стремительно изменяющему петрографические свойства углей сильнее, чем любой другой углефикационный процесс [Teichmüller, 1974].

Здесь коренным образом изменяются коллоидные свойства углей и образуется собственно витринитовая группа мацералов. Арконовое ОБ быстро проходит через пептизированное состояние, во время которого оно становится мягким, легко деформируемым. Н. Якоб [Jacob, 1961] и М. Тайхмюллер [Teichmüller, 1974] полагают, что возможной причиной таких резких изменений является новообразование битуминозных веществ в коллоидной системе углей, которые являются растворителями для неподвижных коллоидных частиц. Это первый, уверенно выделяемый скачок углефикации.

По данным ряда исследователей [Segonzac, 1970; Doebl et al., 1974], в глинах монтмориллонитового состава этой узкой области катагенеза отмечается появление смешанослойных образований. $P = 0,33$.

3-я граница катагенеза. Граница прото- и мезокатагенеза уверенно выделяется по второму скачку углефикации витринита и лейптинита. Угли приобретают свойство спекаемости, увеличивается содержание водорода в витрене, сильно возрастают концентрации УВ в экстрактах из углей [Hood et al., 1975]. В этот момент из групп лейптинита и витринита выделяются подвижные флюоресцирующие вещества, в частности экссудатинит [Teichmüller, 1974]. Только в этой зоне появляются двухвершинные спектры флюоресценции споринита [Ottenjann et al., 1974]. С Гутьяр [Gutjahr, 1966] отмечает изменение цвета спор от желтого до оранжевого. По еще не подтвержденным данным [Brooks, Smith, 1969], в углях появляются изопреноидные УВ — пристан и фитан. О переломе в ходе углефикации свидетельствует также исчезновение гуминовых кислот³. По М. Тайхмюллер [Teichmüller, 1974], в этой области из резинита, "битуминита" и десмоколлинита начинается образование тонкозернистого микринита.

На данном рубеже катагенеза в глинах наблюдается ярко выраженный перелом в эволюции РОВ алинового типа, который сопровождается началом ГФН. Особенно заметно это проявляется в изменении состава и резком увеличении выхода хлороформенного битумоида.

Среди литосем, пожалуй, самое значительное событие связано с появлением ломонтита — минерала каркасных силикатов [Kisch, 1968; Hood, Castaño, 1974]. Эта граница шкалы катагенеза отличается высоким значением $P = 0,83$.

4-я граница катагенеза. Самым характерным для нее является быстрое усиление новообразований и преобразований углеводов (УВ), которые входят в состав бензиновой и керосиновой фракций, генерируемых РОВ алиновой природы. Здесь наступает максимум ГФН⁴, который обычно сопровождается массовым развитием процессов десорбции микронепти и интенсивной эмиграцией ее путем растворения в отжимаемых из глин седиментационных водах. В этом же узком энергетическом интервале катагенеза протекает вторая стадия дегидратации глин, когда удаляется первый из двух слоев межслоевой воды [Burst, 1969]. В результате такого перехода связанной воды в капиллярную возникает поток флюидов, который и играет

³ Правильнее сказать, что в связи с укрупнением молекул они переходят в нерастворимую форму гуминов.

⁴ Соответствует уровню GZ_2H .

решающую роль в эмиграции микронепти из глин в породы-коллекторы. Остальные лито- и кахитосемы этого рубежа катагенеза менее отчетливы:

- в глинах Донбасса исчезает монтмориллонит как самостоятельный материал [Карпова, 1967];
- глины переходят в слабые аргиллиты [Теодорович, 1971];
- завершается смена анальцим-гейландитовой фации ломонитовой фацией цеолитов [Запорожцева и др., 1963; Kisch, 1968];
- достигает максимума пик на спектре флюоресценции споринита в диапазоне волн 630–670 нм [Ottenjann et al., 1974];
- по весьма малочисленным данным об австралийских углях, здесь достигает максимальных значений отношение пристана к фитану в экстрактах из углей [Brooks, Smith, 1969];
- цвет спор изменяется от желто-оранжевого к оранжево-коричневому [Gutjahr, 1966];
- здесь же С.Г. Неручев, Н.Б. Вассоевич и Н.В. Лопатин [1976] отмечают переломный момент в эволюции существенно гумусового ОБ, который характеризуется стремительным увеличением содержания углерода и максимальными концентрациями хлороформенного (ХБ) и спиртобензольного (СББ) битумоида. Ниже этой зоны генерация жидких УВ в основном прекращается.

Информационный вес узла совпадения сем катагенеза этой границы $P = 0,66$.

5-я граница катагенеза. Очень убедительно определяется по ряду кахитосем. Здесь наблюдается "поразительнейшее явление на диаграммах витринита" [Pateisky, Teichmüller, 1960, с. 12], достигающего наименьшей истинной твердости, минимальной внутренней влажности и наибольшей текучести при коксовании. Если до сих пор из ароматических группировок молекул витринита отдавался главным образом кислород и очень мало водорода, то здесь начинается обратный процесс, связанный с внезапной резкой отдачей водорода, когда кислород в значительной мере истощился. Многие исследователи связывают с этим также начало активной генерации CH_4 витринитом.

Примерно на этой границе наблюдается скачок углефикации лейптинита ("скачок Штаха"), который фиксируется по резкому изменению цвета спор и быстрому увеличению отражательной способности (ОС) спор, кутикул и смол. ОС мацералов лейптинитовой группы внезапно становится равным ОС витринита.

По М. Тайхмюллер [Teichmüller, 1974], на этой границе происходит очень резкая инверсия оптических свойств экссудатинита и так называемого битуминита. Их ОС даже превышает ОС витринита. Эти мацералы М. Тайхмюллер называет уже "мета-экссудатинит" и "мета-битуминит" и относит к инертинитам.

По инструментальным замерам [Grayson, 1975], полиноморфы становятся непрозрачными. Флюоресценция споринита исчезает [Ottenjann et al., 1974; Gijzel, 1975]. В этот период не только оптические, но и химические свойства споринита внезапно приближаются и сливаются со свойствами витринита.

Знаменательной особенностью этого момента в истории рассеянного нефтематеринского ОБ алинового типа является то, что темпы новообразования жидких УВ резко снижаются и уступают место таковым газообразным УВ [Вассоевич, 1975]. Это завершение главной фазы нефтеобразования.

Данный этап катагенеза является также переломным в эволюции структуры существенно гумусового РОВ: ускоряется обуглероживание, генерация битуминозных компонентов затухает, генерация газовых гомологов метана достигает максимума, а содержание CO_2 падает до минимума [Неручев и др., 1976].

На этом уровне катагенеза развиты уже типичные аргиллиты. Каолинит переходит в дикиит, а отношение гидрослюды к монтмориллониту в смешанослойных образованиях достигает 3:1 и более [Теодорович, 1971].

В полевошпат-кварцевых песчаниках уменьшение пористости обусловлено растворением зерен кварца на контакте и переотложением его в порах. Встречаются кристаллы регенерационного кварца, развиты конформные и появляются сутурные (микростилолитовые) контакты, а также сопряжения зерен через вторичный кварц [Карпов, Лопатин и др., 1969; Карпов, Левенштейн и др., 1969]. Полевые шпаты частично разрушаются и каолинизируются.

Пятую границу отличает самый высокий информационный вес узла совпадения сем катагенеза $P = 0,83$. На этом заканчивается перечень естественных границ катагенеза, положение которых может быть определено достаточно строго.

Еще не выявлено убедительных перерывов постепенности в процессах изменения минеральной и органической частей пород, которые однозначно утвердили бы границу мезо- и апокатагенеза, а также позволили бы обоснованно расчленить большую по мощности подстадию апокатагенеза. Поэтому предлагаемое ниже деление этой зоны катагенеза следует рассматривать как ориентировочное, предварительное, которое может сильно измениться в ближайшее время.

6-я граница катагенеза. В зоне, где по витриниту $C = 90\%$, а $V = 15-18\%$, многие физические свойства углей изменяются еще довольно быстро. Исчезают все мацералы лейптинитовой группы, т.е. по своим свойствам они уже неотличимы от мацералов группы витринита. В очень тонких шлифах в исключительных случаях различимы только крупные макроспоры [Петрографические типы..., 1975].

По данным Е.А. Рогозиной, С.Г. Неручева, В.А. Успенского [1974], отмечается максимум главной зоны газообразования для рассеянного ОБ алинового типа.

Литосемы отличаются здесь заметными изменениями: в зоне с $V=15-16\%$ (на витринит) исчезают собственно цеолитовые фации. Ломонитовая фация цеолитов сменяется пренит-пумпеллит-метаграувакковой фацией [Kisch, 1975]. Повсеместно развиты диоктаэдрические слюды поли типа 1М [Карпова, 1967]. Практически полностью исчезают смешанослойные глинистые минералы. Пористость аргиллитов не превышает $1-1,5\%$.

Кварцевые тонкозернистые массивные песчаники отличаются типичными конформно-регенерационными структурами, обладают низкой пористостью и высокими сопротивлениями. Поровое пространство таких песчаников столь сильно изменено, что они не могут быть коллекторами порового типа даже в случае отсутствия глинистого цемента. В прослоях с глинистым цементом по обломкам гидрослюд образуется сарциит [Карпов, Лопатин и др., 1969]. Информационный вес этой границы $P = 0,33$.

7-я граница катагенеза. К. Патеиски и М. Тайхмюллер [Pateisky, Teichmüller, 1960] описали скачок углефикации витринита при $C = 91\%$ и $V = 8\%$. В этот момент, по их данным, выход водорода снова возрастает, кислород практически не отдается, микротвердость и сопротивление угля сдавливанию достигают максимума, ориентация ароматических группировок характеризуется высокой степенью упорядоченности, и с этим связано появление здесь электрической проводимости и ярко выраженной анизотропии ОС.

По С.Г. Неручеву, Н.Б. Вассоевичу, Н.В. Лопатину [1976], отмечается очередной переломный момент в эволюции рассеянного ОБ существенно гумусового типа — резко снижаются амплитуда сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и величина δC^{13} ; концентрация CO_2 внезапно возрастает, а метана и его газовых homologов уменьшается почти до нуля. Здесь начинается массовый переход поли типа гидрослюды 1М в 2М [Карпова, 1967; Логвиненко, 1968]. Аргиллиты имеют тонкослоистую текстуру и пористость менее 1% . В них появляется сарциит [Малинин, 1963].

Кварцевые тонкозернистые неглинистые песчаники отличаются кварцевым обломком и конформно-микростилолитовой структурой [Карпов, Лопатин и др., 1969]. Условный информационный вес этой границы $P = 0,33$.

8-я граница катагенеза. По К. Патеиски и М. Тайхмюллер [Pateisky, Teichmüller, 1960]; небольшой четкий излом углефикации витринита расположен в точке с $C = 93,5\%$; $H = 2,5\%$; $V = 4\%$. Здесь особенно сильно увеличивается содержание углерода. Лишь фюзинит с его высокой ОС отличается от витринита, в целом же угли выглядят однородными.

Для РОВ существенно гумусового типа показателен очередной, четвертый перелом эволюции — в элементном составе наблюдаются сильное обуглероживание, потеря водорода, резко активизируется генерация метана [Неручев и др., 1976].

Некоторые количественные показатели естественных границ катагенеза

№ гра- ницы	C, %	H/C, атомн %	O/C, атомн. %	V, %	R ° max, %	λmax, нм	LOM	ΣT	Ориентировочная температура, °C	
									tmax	tmin
						на витринит				
1	60	1,20	0,50	63	—	490	1,0	—	—	—
2	71	0,92	0,24	50	0,38	570	6,0	35	60	30
3	77	0,87	0,16	42	0,57	590	8,0	95	105	60
4	80	0,80	0,12	39	0,76	630	9,5	170	125	85
5	87	0,75	0,04	29	1,24	670	11,5	400	150	105
6	90	0,60	0,025	16	1,95	—	13,0	1000	180	125
7	91	0,50	0,02	8	2,45	—	16,9	1500	200	135
8	93,5	0,25	0,01	4	3,50	—	18,5	3000	220	150
9	96,5	0,10	0,01	1,5	7,00	—	20,0	—	280	180

Примечание: $\lambda_{\max}$ — положение спектрального максимума флюоресценции споринита в начале облучения [Ottenjann, et al., 1974]; LOM — критерий катагенеза углей [Hood et al., 1975]; ΣT — суммарный тепловой импульс [Лопатин, 1976а]; $t, ^\circ\text{C}$ — ориентировочные температуры для осадочных бассейнов со средним геотермическим градиентом $3^\circ\text{C}/100\text{ м}$ и примерными темпами погружения $15\text{--}65\text{ м/млн. лет}$.

В этой зоне повсеместно развита аутигенная гидрослюда политипа 2М, часто встречаются кварцитовидные песчаники [Логвиненко, 1968; Коссовская, Шутов, 1971]. В аргиллитах нередко серицит [Теодорович, 1971]. Поскольку здесь отчетливо совпадают только две семьи катагенеза из рассматриваемых шести, $P = 0,33$.

9-я граница катагенеза. Последний четко выраженный излом углефикации витринита расположен в зоне с $C = 96,5$; $H = 0,8\%$, $V = 1\text{--}1,5\%$, которую обычно описывают как границу метаантрацитов и полуграфитов [Patteisky, Teichmüller, 1960]. Сильная отдача водорода антрацитовой стадии здесь снова резко ослабевает. При $C = 96\%$ весь углерод связан в гексагональных ароматических решетках [Krewelen, 1961]. Наблюдается очень резкая анизотропия ОС. Только рентгеноструктурные исследования и электропроводность подтверждают, что это еще не кристаллическое вещество, а метаантрацит.

Начинается интенсивная мусковитизация гидрослюда политипа 2М; типичны серицит, мусковит, хлорит; развивается процесс филлитизации; формируются структуры, уже характерные для пород метагенеза: мозаичные, шиповидные, линзовидно-сегрегационные [Логвиненко, 1968]. Часто встречается пиропиллит.

Здесь происходит смена пренит-пумпеллиит-метаграувакковой минералогической фации пумпеллиит-актинолит-сланцевой [Kisch, 1975].

10-я граница между катагенезом и метагенезом (т.е. собственно метаморфизмом) не может быть строго определена. Наблюдается постепенный переход метаантрацитов и полуграфитов в чистые графиты. Завершаются полная перекристаллизация осадочных пород и их превращение в метаморфические. Широко развиты филлиты и кварциты. Характерна ассоциация низкотемпературной субфации метагенеза: кварц — альбит — мусковит — хлорит.

Таким образом, точно соотнести перерывы постепенности (скачки, переломы) в изменении свойств мацералов углей и осадочных пород, выбранных в качестве естественных границ шкалы катагенеза, едва ли возможно. Это связано главным образом с тем, что, помимо температуры, давления и времени (длительности воздействия геологических факторов катагенеза), на преобразование минералов пород в сильной мере влияют ионный состав и динамика пластовых вод, фациальные условия, мощность пласта и другие факторы, не оказывающие существенного воздействия на превращения вещества углей и вообще седиментитов. В значительной мере поэтому, а также благодаря лучшей изученности скачки углефикации витринита относятся к решающим критериям расчленения катагенеза.

По комплексу кахито- и литосем достаточно уверенно выделяются 1–5-я естественные границы прото- и мезокатагенеза. В апокатагенезе положение таких границ все еще мало обосновано. В таблице систематизированы некоторые количественные показатели описанных выше естественных рубежей катагенеза.

Если нет вообще данных о кахито- или литосемах катагенеза, то весьма ориентировочно положение границ шкалы может быть определено с помощью суммарного теплового импульса Σt [Лопатин, 1976а], по значениям, отмеченным в таблице, а границы 3–5 также и по одной из программ равномерного непрерывного погружения пласта модели (РАНЕО) [Лопатин, 1976б].

Построение шкалы по естественным рубежам катагенеза открывает новые возможности для плодотворного обмена информацией в широкой области геологических знаний: литологии осадочных образований, углепетрографии, геохимии РОВ, нефти и газа. Только на такой основе может быть разработана международная шкала катагенеза.

Предлагаемый вариант шкалы катагенеза, основанный на данных о перерывах постепенности в эволюции минеральной и органической составляющих осадочных образований, следует рассматривать в первую очередь как попытку обратить внимание на необходимость расширения исследований в этом перспективном направлении.

Л и т е р а т у р а

- Аммосов И.И., Еремин И.В., Калмыков Г.С. Шкала антрацитификации. — Тр. ИГиРГИ, 1971, вып. 2.
- Вассоевич Н.Б. О стадиях литогенеза нефтематеринских отложений терригенного типа. — В кн.: Вопросы литологии и минералогии осадочных пород. Баку, 1962.
- Вассоевич Н.Б. Происхождение нефти. — Вестн. МГУ. Геология, 1976, № 5.
- Вышемирский В.С., Контарович А.З., Трофимук А.А. Миграция рассеянных битумоидов. Новосибирск: Наука, 1971.
- Жемчужников Ю.А., Гинзбург А.И. Основы петрологии углей. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
- Запорожцева А.С., Вишневецкая Т.Н., Глушинский П.И. Цеоциты меловых отложений севера Якутии. — Литол. и полезн. ископ., 1963, № 2.
- Карпов П.А., Левенштейн М.Л., Лопатин Н.В. и др. Сопоставление степени измененности терригенных отложений Донбасса и Нижней Волги из зон равной углефикации углей. — Литол. и полезн. ископ., 1969, № 4.
- Карпов П.А., Лопатин Н.В., Шилин А.В. и др. Катагенетические преобразования терригенных нефтегазоносных пород. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1969, № 8.
- Карпова Г.В. Глинистые минералы и постседиментационные изменения каменноугольных терригенных отложений Большого Донбасса: Автореф. докт. дис. М., 1967.
- Копелювич А.В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. — Тр. ГИН АН СССР, 1965, вып. 121.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Проблема эпигенеза. — В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971. (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 221.)
- Лебедев Б.А., Аристов Г.Б., Бро Е.Г. и др. Влияние эпигенетических процессов на параметры коллекторов и покрышек в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. Л.: Недра, 1976.
- Левенштейн М.Л. Основные проблемы регионального метаморфизма углей. — В кн.: Геология угольных месторождений. М.: Наука, 1969.
- Логвиненко Н.В. Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л.: Наука, 1968.
- Лопатин Н.В. К определению влияния температуры и геологического времени на катагенетические процессы углефикации и нефтегазообразования. — В кн.: Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1976а.
- Лопатин Н.В. Историко-генетический анализ нефтеобразования с использованием модели равномерного непрерывного опускания нефтематеринского пласта. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976б, № 8.
- Малинин С.И. Вторичные изменения пород, вмещающих ископаемые угли. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
- Неручев С.Г., Вассоевич Н.Б., Лопатин Н.В. О шкале катагенеза в связи с нефтегазообразованием. — В кн.: Горючие ископаемые. М.: Наука, 1976. (Международ. геол. конгр. XXV сессия. Докл. сов. геологов).
- Петрографические типы углей СССР/А.И. Гинзбург, Е.С. Корженевская, И.Б. Волкова и др. М.: Недра, 1975.
- Рогозин Е.А., Неручев С.Г., Успенский В.А. О месте и условиях проявления главной фазы газообразования в процессе погружения осадков. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 9.
- Сербеев Л.И. К вопросу об измерении отрицательной способности витринита. — В кн.: Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород. Л.: Наука, 1968.
- Страхов Н.М., Логвиненко Н.В. О стадиях осадочного породообразования и их наименованиях. — Докл. АН СССР, 1959, т. 125, № 2.
- Теодорович Г.И. О минералого-геохимических критериях битумо- и нефтеобразова-

- ния. — В кн.: Проблемы геологии нефти. М.: Недра, 1971. (Тр. ИГиРГИ; Вып. 2).
- Alpern B.* Quelques applications géologiques du pouvoir réflecteur des charbons. — Commun. prés. Coll. intern. Le charbon en tant que roche et matière première. Freiberg, 1967.
- Brooks J.D., Smith J.W.* The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas: II. Coalification and the formation of oil and gas in the Gippsland basin. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1969, vol. 33, N 10.
- Burst J.F.* Diagenesis of Gulf coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. — *AAPG Bull.*, 1969, vol. 53, N 1.
- Doebel F., Heling D., Homann W.* et al. Diagenesis of Tertiary clayey sediments and included dispersed organic matter in relationship to geothermics in the Upper Rhine Graben. — Reprint of "Approches to Taphrogenesis", Sci. Rept N 8, Stuttgart, 1974.
- Gijzel P. van.* Polychromatic UV-fluorescence microphotometry of fresh and fossil plant substances, with special reference to the location and identification of dispersed organic material in rocks. — *C.N.R.S., Paris*, 1975.
- Grayson J.F.* Relationship of palynomorph transfluency to carbon and hydrocarbons in clastic sediments. — *C.N.R.S., Paris*, 1975.
- Gutjahr C.C.M.* Carbonization of pollen-grains and spores and their application. — *Leidse geol. Meded.*, 1966, vol. 38.
- Hood A., Castaño J.R.* Organic metamorphism: its relationship to petroleum generation and application to studies of authigenic minerals. — *CCOP Techn. Bull.*, 1974, N 8.
- Hood A., Gutjahr C.C.M., Heacock R.L.* Metamorphism and the generation of petroleum. — *AAPG Bull.*, 1975, vol. 59, N 6.
- Jacob H.* Über bituminöse Schiefer, humose Tone, Brandschiefer und ähnliche Gesteine. — *Erdöl und Kohle*, 1961, Bd. 14.
- Kisch H.J.* Coal rank and "very-low-stage" metamorphic mineral facies in associated sedimentary rocks. — *C.N.R.S. Paris*, 1975.
- Kisch H.J.* Coal rank and lowest-grade regional metamorphism in the southern Bowen Basin, Queensland, Australia. — *Geol. en Mijnbouw*, 1968, vol. 41(1).
- Krevelen D.W. van.* *Coal*. Amsterdam, Elsevier, 1961.
- Ottenjann K., Teichmüller M., Wolf M.* Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten mit Auflicht-Anregung, eine mikroskopische Methode zur Bestimmung des Inkohlungsgrades gering inkohlter Kohlen. — *Fortschr. Geol. Rheinld. und Westf.*, 1974, Bd. 24.
- Patteisky K., Teichmüller M.* Inkohlungs-Verlauf, Inkohlungs-Messstäbe und Klassifikation der Kohlen auf Grund von Vitrit-Analysen. — *Brennstoff-Chem.*, 1960, Bd. 41, N 3—5.
- Segonzac D. de.* The transformation of clay minerals diagenesis and low-grade metamorphism. — *Sedimentology*, 1970, vol. 15.
- Teichmüller M.* Über neue Macerale der Liptinit-Gruppe und die Entstehung von Mikrinit. — In: *Beiträge der Kohlenpetrographie zur Prospektion auf Erdöl und Erdgas. Ein Symposium*. Krefeld, 1974.

О ПОНЯТИИ "ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ"

Термин "гуминовые кислоты" встречается едва ли не в каждой работе, посвященной органическому веществу современных и ископаемых осадков, почв, поверхностных и подземных вод, каустобиолитов и других природных объектов. В литературе обсуждаются химический состав гуминовых кислот, их строение, генезис, концентрации, свойства, биологическая роль и т.д. Однако разные авторы вкладывают в термин "гуминовые кислоты" разное содержание, вследствие чего существенно затрудняется обобщение имеющегося литературного материала, возникают предпосылки для возникновения неправомерных аналогий и логических ошибок в теоретических построениях и т.д. Поэтому целесообразно рассмотреть вопрос о том, что такое "гуминовые кислоты", каковы те диагностические (*необходимые и достаточные*) признаки, по которым можно однозначно установить, что какие-либо конкретные органические соединения, находящиеся в природных объектах, относятся к классу "гуминовые кислоты". В понимании диагностических признаков класса "гуминовые кислоты" проявляется несколько различных подходов.

В одном из них учитываются некоторые свойства органических соединений (отношение к кислотам, цвет, аморфность в осадке) и способ выделения этих соединений из природных объектов. Например, по А.Ф. Драгуновой [1957, с. 47], гуминовые кислоты — это соединения "извлекаемые щелочными растворами из почв, торфов, бурых углей, углистых сланцев, сапропелей и затем осаждаемые при подкислении раствора в виде аморфного темноокрашенного вещества". Сходное определение содержится у М.М. Кононовой [1963, с. 24]: "Вещества, извлекаемые из почвы растворителями (NaOH , KOH , NH_4OH , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaF , щавелевокислый натрий, мочевины и др.) и осаждаемые из полученных растворов при подкислении минеральными кислотами в виде темноокрашенного геля".

Если принять такое понимание диагностических признаков органических соединений, образующих в совокупности класс "гуминовые кислоты", т.е. понимание, акцентирующееся на *извлекаемости* их из природных объектов, то тогда все те органические соединения, которые не могут быть извлечены, например, водными растворами щелочей непосредственно из природных объектов (как бы эти соединения при этом ни были сходны по любым иным признакам с соединениями, которые можно извлечь таким способом), "гуминовыми кислотами" названы быть не могут и ими не являются¹. С позиций рассматриваемого подхода, такие распространенные в литературе выражения, как "гуминовые кислоты морских (речных, озерных, иловых, подземных и т.д.) вод", "прочносвязанные гуминовые кислоты" и другие бессмысленны и не должны существовать. Раз из воды нельзя извлечь водным раствором щелочи никаких органических соединений (а это, естественно, невозможно), то значит в этой воде нет и быть не может "гуминовых кислот". Таковы неизбежные следствия из принятия признака *извлекаемости* органических соединений в качестве диагностического признака "гуминовых кислот". В то же время из сухого остатка воды (после выпаривания) водной щелочью можно извлечь темноокрашенные кислотоосаждаемые органические соединения, т.е. гуминовые кислоты. В самой воде гуминовых кислот нет и быть не может, а в остатке они есть — этот парадокс следствия принятия признака *извлекаемости* в качестве диагностического.

Вторая сторона вопроса связана с тем, что, выдвигая признак *извлекаемости* в качестве диагностического, необходимо строго ограничительно оговаривать способ (условия) извлечения, иначе этот признак теряет всякий смысл. А это в свою очередь ведет к возникновению противоречия между ограничительным (по способу выделения) определением класса "гуминовые кислоты" и поискам лучшего спосо-

¹ Формулировка определения (понятия) должна содержать в себе все те признаки, каждый из которых необходим, а все в совокупности достаточны для однозначной диагностики принадлежности какого-либо конкретного объекта к данному классу. Идентификация конкретных объектов проводится исключительно по этим признакам. Черты сходства или различия уже идентифицированных объектов с вновь идентифицируемыми, выявляемые при рассмотрении любых иных признаков, не имеют при этом никакого значения.

ба экстракции интересующих исследователя органических соединений, так как те соединения, которые выделены из природных объектов способом, отличным (хотя бы только чуть-чуть) от ограничительно указанного (например 0,1н раствор гидроксида натрия), "гуминовыми кислотами" не являются и названы так быть не могут. Данное противоречие ведет либо к расплывчатости формулировок, затрудняющих однозначную диагностику конкретных соединений, либо к множественности определений класса "гуминовые кислоты", соответственно тому, какой способ выделения использует тот или иной автор.

В другом подходе к пониманию диагностических признаков класса "гуминовые кислоты" учитывается то обстоятельство, что *извлекаемость* есть следствие свойства *растворимости*. И именно это свойство выдвигается в качестве диагностического признака. Например, по определению, содержащемуся в Геологическом словаре [1973], гуминовые кислоты — это "вещества, растворимые в водных щелочах и осаждаемые из раствора минеральными кислотами". Сходное определение, содержащее указание на темный цвет и аморфность выпадающего осадка, приводится в Толковом словаре по почвоведению [1961]. Отличие этих определений от определений первой группы, казалось бы, небольшое, но приведенное уточнение (не *извлекаемые* водными щелочами, а *растворимые* в водных щелочах) оказывается весьма существенным. Ведь свойством растворимости в водных щелочах могут обладать и те соединения, которые невозможно извлечь данным растворителем непосредственно из природного объекта. Такими не извлекаемыми щелочными растворами, но растворимыми в них являются темноокрашенные кислотоосаждаемые соединения, содержащиеся в природных водах, прочно связанные с глинистыми минералами и др.

Благодаря этому, на первый взгляд незначительному нюансу в формулировке понятия, во-первых, появляется возможность на совершенно законном основании говорить о существовании водорастворенных, прочносвязанных и других гуминовых кислот, т.е. о состояниях или формах нахождения органических соединений определенного класса. Во-вторых, становится абсолютно несущественным способ выделения гуминовых кислот из природных объектов, так как для диагностики органических соединений в качестве "гуминовых кислот" *необходимо и достаточно* чтобы они, уже выделенные каким-либо способом из природного объекта, могли: а) растворяться в водных растворах щелочей и б) выпадать в темный гелеобразный осадок при подкислении данного раствора.

В третьем подходе в той или иной мере используются признаки, характеризующие элементный состав или структуру органических соединений. Так, например, Д.С. Орлов [1974] считает, что для диагностики органических соединений в качестве "гуминовых кислот" непригодны такие признаки, как цвет (по визуальной окраске), растворимость и некоторые другие. Ставя во главу угла признаки, характеризующие химическое строение органических соединений, Д.С. Орлов приводит пять признаков, *необходимых и достаточных* для диагностики идентифицируемых соединений в качестве гумусовых (гуминовых и фульвовых) кислот. Если из этих признаков вычленишь ту часть, которая относится к гуминовым кислотам и дать ее в виде понятия, получится следующее определение: гуминовые кислоты — это органические соединения, отличающиеся содержанием углерода в пределах 46–62 вес.%, азота — 4–6 вес.%, наличием в продуктах окисления щелочным раствором перманганата калия бензол (пиридин) карбоновых кислот, наличием "негидролиземого" азота в количестве 30–60% от общего азота, значениями $E_{1\text{ см}, 465\text{ нм}}$ в пределах 0,045–0,110, характером инфракрасных спектров поглощения².

Если следовать этому определению, привлекающему, казалось бы, строго химическим подходом, то тогда все органические соединения, обладающие всеми перечисленными диагностическими, т.е. необходимыми и достаточными признаками, есть "гуминовые кислоты" не з а в и с и м о от того, каким способом они выделены из природных объектов, не з а в и с и м о от того, растворяются или не растворяются они в водных растворах щелочей, выпадают или не выпадают в темноокрашенный гелеобразный осадок при подкислении щелочного раствора. Безусловно,

² Этот признак Д.С. Орлов не расшифровывает в виде конкретных спектральных характеристик.

происходит кардинальное изменение понятия "гуминовые кислоты", поскольку отбрасываются, признаются несущественными все те признаки класса "гуминовые кислоты", которые принимались (в том или ином виде) в качестве определяющих.

Вместе с тем Д.С. Орлов, возможно даже не подозревая об этом, на практике выявляет принадлежность органических соединений к классу "гуминовых кислот" не по перечисленным выше признакам, а по растворимости в водной щелочи, коагуляции при подкислении щелочного раствора и цвету выпавшего осадка. В своих поисках диагностических признаков "гуминовых кислот" Д.С. Орлов опирается на следующий сформулированный им принцип: "Для установления признаков должны быть использованы стандартные препараты гуминовых кислот" [1974, с. 259]. В соответствии с этим принципом этот автор выделил из почв *щелочно-растворимые и кислотоосаждаемые темноокрашенные органические соединения*, исследовал их строение и свойства и некоторые из выявленных признаков (т.е. свойств щелочно-растворимых и кислотоосаждаемых темноцветных органических компонентов почв) объявил диагностическими для класса "гуминовые кислоты". Таким образом, еще до исследования химического строения органических соединений, слагающих выделенные препараты, Д.С. Орлову было известно, что это суть "гуминовые кислоты", потому что они растворялись в водной щелочи, осаждались кислотой и имели темную окраску. Требование "для установления диагностических признаков гуминовых кислот должны быть использованы стандартные препараты гуминовых кислот" невыполнимо. Диагностическими являются те признаки, по которым было установлено, что мы имеем дело со "стандартными препаратами гуминовых кислот", а не те дополнительные признаки соединений, которые будут выявлены при исследовании этих уже диагностированных препаратов.

Между выражениями "гуминовые кислоты — это..." и "исследование гуминовых кислот показало, что им свойственно..." есть принципиальная разница. В первом случае описываются признаки, по которым *можно опознать* гуминовые кислоты, а во втором описываются какие-то свойства *уже опознанных* (по другим свойствам) гуминовых кислот. В основе же того хода рассуждений, который приводит Д.С. Орлова к "диагностическим" признакам гуминовых кислот, лежит отождествление, смешения этих двух принципиально различающихся выражений.

Аналогичное отождествление, смешение диагностических признаков и свойств уже диагностированных объектов является основой встречающегося в литературе принципиального разграничения двух классов природных органических соединений — "гуминовых кислот" и "сапропелевых кислот".

Выделение сапропелевых кислот в особый класс и его противопоставление классу гуминовых кислот введено в литературу Н.М. Караваевым и Н.Ф. Будяк [1960]. Изучая щелочно-растворимые и кислотоосаждаемые компоненты сапропелей, которые обычно именовали "гуминовые кислоты сапропелей", авторы установили, что эти соединения характеризуются незначительной ролью конденсированно-ароматических структур в составе молекул и по данному признаку отличаются от гуминовых кислот гумолитов (торфов, углей). Это исследование блестяще подтвердило ту точку зрения, согласно которой сапропели не должны содержать в себе таких гуминовых кислот, которые были бы химически идентичны гуминовым кислотам гумолитов, и имело большое значение для дальнейшего развития научных представлений. К сожалению, авторы ошибочно отождествили понятия "гуминовые кислоты вообще" и "гуминовые кислоты гумолитов". Желая подчеркнуть структурную неидентичность щелочно-растворимых и кислотоосаждаемых компонентов гумолитов и таких же компонентов сапропелей, авторы предложили именовать последние не гуминовыми, а "сапропелевыми" кислотами.

В результате получилось, что структурное противопоставление двух объектно различающихся (т.е. находящихся в существенно различных природных объектах) категорий щелочно-растворимых и кислотоосаждаемых соединений переросло в противопоставление классов "гуминовые кислоты вообще" и "сапропелевые кислоты".

При этом было упущено из виду, что щелочно-растворимые и кислотоосаждаемые компоненты гумолитов были идентифицированы в качестве "гуминовых кислот" *до того*, как была установлена их структура и *независимо* от структуры. Иден-

тификация этих соединений в качестве "гуминовых кислот" была произведена по таким признакам, как растворимость в водных щелочах, коагуляция при подкислении раствора, темный цвет и аморфность осадка. Поэтому, в сущности, нет оснований не именовать "гуминовыми кислотами" точно такие же по данным (для класса "гуминовые кислоты" — диагностическим) признакам компоненты сапропелей. И это нисколько не будет противоречить тому, что химическая структура гуминовых кислот гумолитов и гуминовых кислот сапропелей различна.

Вместе с тем при противопоставлении подклассов "гуминовые кислоты гумолитов" и "гуминовые кислоты сапропелей" особенности строения соединений также *не являются* диагностическими признаками. Противопоставление в данном случае происходит по объектному (в качестве диагностического) признаку. Диагностическим признаком (не вообще свойством, а именно диагностическим признаком) сапропелевых кислот как особой группы органических соединений, входящих в объем класса "гуминовые кислоты", является не слабая роль конденсированно-ароматических структур, а нахождение этих соединений в составе сапропелей. Таким образом, для подкласса "гуминовые кислоты гумолитов" диагностическим признаком является не значительная роль конденсированно-ароматических структур, а нахождение этих соединений в составе гумолитов.

Таким образом, термин "сапропелевые кислоты", являющийся синонимом термина "гуминовые кислоты сапропелей", на щелочно-растворимые и кислотоосаждаемые компоненты, содержащиеся не в сапропелях, как вполне определенных природных объектах, *не может* быть распространен.

В последнее время, однако, термин "сапропелевые кислоты" и противопоставление этого класса классу "гуминовые кислоты" появились в работах, посвященных рассмотрению не каустобиолитов, а органического вещества современных и ископаемых осадков. В этих работах структура щелочно-растворимых и кислотоосаждаемых соединений уже рассматривается и практически используется в качестве *д и а г н о с т и ч е с к о г о* признака соответствующих классов. Принято [Четверикова и др., 1974], что "гуминовые кислоты" отличаются *наличием* конденсированно-ароматических структур, а "сапропелевые кислоты" — *отсутствием* таких структур. Объектный признак, т.е. характер природного объекта, в данном подходе диагностическим не является и соответственно никакого значения не имеет. Щелочно-растворимые и кислотоосаждаемые компоненты гумолитов, с позиций рассматриваемого подхода, являются частным случаем "гуминовых" (т.е. с конденсированно-ароматическими структурами) кислот, а щелочно-растворимые и кислотоосаждаемые компоненты сапропелей — частным случаем "сапропелевых" (т.е. без конденсированно-ароматических структур). Использование терминов "гуминовые" и "сапропелевые" кислоты в данном подходе отражает эталонированность выделяемых классов по структурно различающимся (как это установили Н.М. Караваев и Н.Ф. Будяк [1960] щелочно-растворимым и кислотоосаждаемым компонентам сапропелей и гумолитов. При этом сохраняют свою силу все высказанные ранее возражения против переноса понятия "гуминовые кислоты" на существенно новый объект.

Если следовать рассматриваемому подходу, то возникает проблема термин призванного обозначать класс "щелочно-растворимые и кислотоосаждаемые темнокрасные соединения вообще". С нашей точки зрения, терминологически правильнее было бы не вводить новые и совершенно неоправданные ограничения для понятия "гуминовые кислоты", сужая его до объема "щелочно-растворимые и кислотоосаждаемые темнокрасные соединения с наличием конденсированно-ароматических структур", а, сохраняя его исходное и достаточно общепринятое содержание, говорить о противопоставлении "конденсированно-ароматических гуминовых кислот" и "неконденсированно-ароматических гуминовых кислот".

Следует также сказать, что в практическом плане использование предлагаемых О.П. Четвериковой с соавторами разделительно-диагностических признаков соединений (наличие или отсутствие конденсированно-ароматических структур) достаточно затруднительно. Препараты щелочно-растворимых и кислотоосаждаемых соединений всегда представляют собой сложную гетеромолекулярную смесь, и *однозначная* диагностика всех органических соединений, присутствующих в анализируе-

мой смеси, возможна только в том случае, если исследование препарата на наличие конденсированно-ароматических структур даст отрицательные результаты. Тогда становится очевидным, что *все* органические соединения в данной смеси суть "сапропелевые" (в терминах О.П. Четвериковой) кислоты. Если же проба на наличие конденсированно-ароматических структур даст положительные результаты, это значит, что в данной смеси *есть* "гуминовые" кислоты, но одни или в смеси с "сапропелевыми" — установить нельзя.

Анализ различных трактовок термина "гуминовые кислоты" показывает, что во всех них с различной степенью очевидности все же используются одни и те же диагностические признаки класса "гуминовые кислоты". Соответственно этим реально и логически непротиворечиво используемым общим и отличительным, необходимым и достаточным признакам можно определить, что гуминовые кислоты — это находящиеся в различных природных объектах органические соединения, отличающиеся растворимостью в слабых водных растворах щелочей, коагулирующей при подкислении щелочного раствора, темной краской и аморфностью в осадке.

В рамках этого объема можно выделять любые классы, подклассы, виды и подвиды гуминовых кислот, различая их по тем признакам, которые окажутся дополнительно существенными в том или ином подходе к рассмотрению гуминовых кислот: по характеру объектов, эти кислоты содержащих, по формам их нахождения в природе, особенностям углеродного скелета молекул, элементному составу, молекулярному весу, гидролизруемости, физиологической активности, особенностям взаимодействия с элементами и т.д. Важно только, выделяя такие подклассы, не переносить частные признаки подклассов на класс "гуминовые кислоты вообще".

Гуминовые кислоты образуются путем вторичного синтеза из низкомолекулярных осколков и продуктов трансформации биоорганических соединений [Манская, Дроздова, 1964], содержат в качестве структурных элементов самые разнообразные соединения: аминокислоты, углеводы, полифенолы, пигменты, пуриновые и пиримидиновые основания и др. Некоторые авторы [Четверикова и др., 1974] используют сведения о структуре гуминовых кислот в современных и древних осадках для суждений о типе тех организмов, из продуктов деструкции вещества которых образовались те или иные конкретные смеси гуминовых кислот. В основе таких биогенетических суждений лежит предположение, что из остатков, точнее, из вещества *н и з ш и х* водных организмов образуются *только неконденсированно-ароматические* гуминовые (по терминологии О.П. Четвериковой с соавторами — "сапропелевые") кислоты, а из вещества *в ы с ш е й* растительности — *только конденсированно-ароматические* гуминовые кислоты.

Являются ли действительно сведения о структуре гуминовых кислот *н е о б х о д и м ы* и *д о с т а т о ч н ы* м основанием для суждений о типе исходных (для конкретных гуминовых кислот) организмов? Из многих возможных аргументов против такой интерпретации остановимся только на одном.

Как известно, гуминовые кислоты гумолитов, т.е. генетически в основном макрофитогенных образований, практически всегда содержат конденсированно-ароматические структуры. Но из вещества высших растений могут возникать и неконденсированно-ароматические гуминовые кислоты. Вот что писали Н.М. Караваев с соавторами о результатах изучения сапропелей месторождения Олера: "В состав этой (сапропелевой. — Е.З.) массы, кроме остатков и продуктов превращения микроорганизмов, могли войти только продукты глубокого разложения *высших* растений [1964, с. 877]. И далее: "Мы не обнаружили в составе сапропелевой массы ни остатков лигнина, ни гуминовых кислот, подобных (по структуре. — Е.З.) торфяным или почвенным, хотя участие *высших* растений в формировании сапропелевой залежи Олера *безусловно* имело место" [там же, с. 879] (Курсив везде наш. — Е.З.). Таким образом, отсутствие конденсированно-ароматических структур еще не доказывает, что "сапрокислоты" есть продукт трансформации вещества *и м е н н о н и з ш и х* водных организмов.

В то же время наличие конденсированно-ароматических структур в гуминовых кислотах современных и древних осадков может быть, как отмечают сами О.П. Четвериков с соавторами [1974, с. 273], "связано либо с унаследованностью элементов

лигнина, которые, как правило, являются аллохтонными по отношению к бассейну осадконакопления, либо с преобразованием автохтонного (главным образом фито-зоопланктонного. – Е.З.) углеводного материала в ароматические структуры, что возможно в окислительных условиях” и, следовательно, также не доказывает именно наземно-макрофитогенную природу исходных (для конкретных гуминовых кислот) организмов.

Из этих примеров видно, что из биогенетически одного и того же исходного вещества, в зависимости от конкретных условий трансформации, могут получаться вещества, как содержащие конденсированно-ароматические структуры, так и не содержащие их. И напротив, различные по биогенетической природе исходные вещества могут давать сходные по строению продукты вторичного синтеза. Следовательно, строение гуминовых кислот определяется не столько спецификой исходных организмов, сколько особенностями всей совокупности условий их образования и последующего изменения. В число этих условий, несомненно, входит и специфика вещества исходных организмов, но отнюдь не в качестве ведущего фактора. В силу множественности и непостоянства значимости отдельных факторов, образующих в совокупности условия образования гуминовых кислот, диагностика типа организмов, из части вещества которых сформировались какие-либо конкретные гуминовые кислоты, по данным химического исследования последних практически невозможна. В то же время исследование по выявлению взаимосвязей химических характеристик гуминовых кислот в морских осадках со спецификой частных фациальных обстановок представляются весьма перспективными в силу несомненной “фациальности” химического облика основной массы гуминовых кислот.

Резюмируя, можно сказать следующее.

1. Диагностическими признаками для класса “гуминовые кислоты” являются: 1) растворимость в слабых водных растворах щелочей; 2) коагуляция при подкислении раствора; 3) темный цвет и аморфность в осадке. Все остальные признаки (способ извлечения, химическое строение, характер природного объекта и т.д.) для диагностики являются несущественными.

2. Противопоставление классов “гуминовые кислоты” и “сапрокислоты” не мотивировано и возникло вследствие смешения диагностических и недиагностических признаков. Термин “сапропелевые кислоты” является синонимом термина “гуминовые кислоты сапропелей” и диагностическим признаком сапропелевых кислот является не структура соединений, а их нахождение в составе сапропелей как определенных природных объектов.

3. Перенесение термина “сапропелевые кислоты” на компоненты объектов, не являющихся сапропелями, неправомерно. Использование данного термина для обозначения неконденсированно-ароматических гуминовых кислот нецелесообразно в силу возникающей терминологической путаницы.

4. Поскольку структура гетерополиконденсатов не может считаться адекватным отражением типов исходных организмов, наделение терминов “сапропелевые кислоты” и “гуминовые кислоты” вторым (биогенетическим) смыслом не обосновано и ведет только к ошибкам в теоретических построениях.

Л и т е р а т у р а

Геологический словарь. М.: Недра, 1973. Т.1.

Дрезунова А.Ф. Отношение гуминовых кислот к некоторым растворителям и усовершенствованные методы определения кислых функциональных групп. – В кн.: Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Харьков, 1957, ч. 1.

Караванов Н.М., Будяк Н.Ф. Исследования так называемых гуминовых кислот преобразованных сапропелей. – Докл. АН СССР, 1960, т. 132, № 1.

Караванов Н.А., Вернер Р.А., Королева К.И. О составе и химической природе сапропелевых кислот. – Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 4.

Кононова М.М. Органическое вещество почв. М.: Изд-во АН СССР, 1963.

Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почвы. М.: Изд-во МГУ, 1974.

Толковый словарь по почвоведению. М.: Изд-во АН СССР, 1961.

Четверикова О.П., Пентин Т.Ю., Дубовик В.И. О строении основной части рассеянного органического вещества осадочных пород. – В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М.: Наука, 1974.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<i>Часть первая</i>	
Сидикахиты на этапах седиментогенеза, диагенеза и раннего катагенеза	
<i>Е.А. Романкович</i> . Успехи изучения органического вещества в морях и океанах	7
<i>Л.И. Боголюбов, П.П. Тимофеев, С.В. Пронин</i> . Микрокомпонентный состав органического вещества "черных сланцев" Бискайского залива и их нефтегазоматеринский потенциал	18
<i>П.Н. Куприн</i> . Преобразование органического вещества во вмещающих отложениях на стадии диагенеза и раннего катагенеза	39
<i>С.Г. Наручев, Л.И. Климова</i> . О возможности биогенного накопления в осадках Р, V, U и некоторых других элементов и определении аэробных окислительных потерь органического вещества	57
<i>А.И. Данюшевская, В.А. Матеева</i> . Гуминовые кислоты и аминокислоты как отражение генезиса и уровня преобразования рассеянного органического вещества	65
<i>О.А. Чичгова, Я.М. Аммосова, Е.Ю. Милановский, А.Л. Александровский, А.Е. Черкинский</i> . Исследование органического вещества разновозрастных ископаемых почв	81
<i>Е.С. Ларская</i> . Фациальные обстановки седиментогенеза и фоссилизация органического вещества в осадках (на примере палеозойских отложений Русской платформы) ..	87
<i>А.Н. Гусева, И.Е. Лейфман</i> . О процессах изменения биомолекул при фоссилизации органического вещества	95
<i>Часть вторая</i>	
Сидикахиты на разных этапах катагенеза	
<i>Е.С. Корженевская, И.Н. Дроздова, А.В. Лапо</i> . К вопросу о "восстановленности" углей (в аспекте фитерального анализа)	105
<i>В.Т. Сафронов</i> . Углеродистое вещество в различных типах осадочно-метаморфических пород докембрия	112
<i>О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Е.Е. Карношина</i> . Катагенез кайнозойских отложений осадочных бассейнов Востока СССР	119
<i>Н.П. Силина, В.С. Соболев, Г.М. Парпарова, В.И. Ермакова</i> . Особенности состава битумоидов триасовых отложений Аралсорской скважины Прикаспийской впадины ..	125
<i>А.И. Конюхов</i> . К воссозданию постседиментационной истории глинистых пород — возможных источников углеводородов	137
<i>Часть третья</i>	
Методические вопросы	
<i>Г.С. Калмыков</i> . Распознавание витринита по отражательной способности в двух оптических средах	143
<i>С.Н. Белецкая, Л.И. Сергеев, Л.П. Басукова</i> . Изучение распределения легких углеводородов в поровой системе пород для диагностики миграционных процессов	153
<i>Б.П. Назаревич, И.А. Назаревич, Е.И. Стефанова, А.Н. Стафеев</i> . Об особенностях расчета степени катагенеза по методу суммарного импульса тепла для осадочно-породного бассейна Восточного Предкавказья.	169
<i>С.С. Гейро</i> . Отражательная способность асфальтенов как возможный показатель катагенетических превращений	174
<i>Е.С. Ларская</i> . Методика петрографических исследований органического вещества ..	180
<i>М.П. Колесников, Я.М. Аммосова</i> . ЭПР-спектроскопия свободных радикалов почвенных гуминовых кислот	187
<i>Часть четвертая</i>	
Разное	
<i>А.Л. Вассоевич, Н.Б. Вассоевич</i> . НАФТА. Древняя история термина	195
<i>Н.В. Попатин</i> . О естественных границах шкалы катагенеза	209
<i>Е.М. Заславский</i> . О понятии "гуминовые кислоты"	217

Успехи изучения органического вещества в морях и океанах/ Е.А. Романкевич. — В кн.: Накопление и преобразование сидахитов. М.: Наука, 1979, с. 7—17.

Показано непрерывное возрастание интереса исследователей к изучению трансформаций, круговорота и судьбе различных форм ОВ в морях и океанах. Отмечено, что современный этап изучения ОВ в морях и океанах характеризуется рядом особенностей, из которых наиболее значительной является постепенный переход к системным исследованиям. По новым данным охарактеризованы баланс и распределение растворенного, взвешенного и осаждаемого ОВ в Мировом океане, морфология его различных форм, их химический состав, а также наиболее актуальные вопросы методики сбора и анализа проб.

Табл. 1, Ил. 4. Библ. 40 назв.

УДК 550, 4, 08: 53+54: 547,9

Микрокомпонентный состав органического вещества "черных сланцев" Бискайского залива и их нефтегазоматеринский потенциал/ Л.И. Боголюбова, П.П. Тимофеев, С.В. Пронин. — В кн.: Накопление и преобразование сидахитов. М.: Наука, 1979, с. 18—38.

Выявлен исходный материал ОВ "черных сланцев" Бискайского залива и предложена классификация его микрокомпонентного состава. Установлена связь последнего с фациальными особенностями накопления этих сланцев. Показано, что "черные сланцы" с существенно гумусовым составом микрокомпонентов ОВ приурочены к зоне мелководной прибрежно-морской седиментации, а с существенно сапропелевым составом (в том числе и аодорослевым) — к зоне относительно более глубоководной прибрежно-морской седиментации. По степени углефикации ОВ относится к стадии начального и среднего протокатагенеза (ПК₁, ПК₂). По данным люминесцентно-битуминологического анализа нефтяных компонентов в ОВ "черных сланцев" не обнаружено. Сделан вывод о том, что "черные сланцы" с существенно сапропелевым составом ОВ являются потенциально нефтегазоматеринскими толщами, а с существенно гумусовым — потенциально газоматеринскими.

Табл. 3, Ил. 1. Библ. 7 назв.

УДК 551.3.051

Преобразование органического вещества во вмещающих отложениях на стадии диагенеза и раннего катагенеза/ П.Н. Куприн. — В кн.: Накопление и преобразование сидахитов. М.: Наука, 1979, с. 39—56.

Мощная толща субкальневых плиоцен-четвертичных отложений по степени литификации подразделяется на осадки, переходные отложения и горные породы. Каждый из интервалов содержит ОВ, в особенностях состава и свойствах которого устанавливается влияние диагенетических и раннекатагенетических преобразований. На обширном фактическом материале по многим районам Мирового океана показано, что в этой толще катагенетических слабо измененных отложений происходит генерация УВ, в том числе легких жидких УВ (С₄—С₇). Отмечены различия в количестве и составе индивидуальных УВ осадков и переходных отложений — с одной стороны, и горных пород — с другой. В целом состав УВ в отложениях стадии диагенеза и раннего катагенеза адекватен составу нефтяных УВ. Однако от последних они отличаются исключительно низкими содержаниями и несколько другими соотношениями индивидуальных углеводородных соединений.

Табл. 4. Библ. 42 назв.

УДК 553.98.061.3

О возможности биогенного накопления в осадках Р, V, U и некоторых других элементов и определении аэробных окислительных потерь органического вещества/ С.Г. Неручев, А.И. Климова. — В кн.: Накопление и преобразование сидахитов. М.: Наука, 1979, с. 57—64.

Показано, что наиболее вероятным механизмом накопления Р, V, U и ряда других элементов является их прижизненное накопление организмами. Первоначально очень низкое содержание микроэлементов в ОВ значительно возрастает при его частичном "сгорании" в ходе аэробного и анаэробного диагенеза. На этой основе предлагается метод количественной оценки полных (аэробных+анаэробных) диагенетических потерь ОВ.

Ил. 4. Библ. 14 назв.

УДК 552.57: 551.352

Гуминовые кислоты и аминокислоты как отражение генезиса и уровня преобразования рассеянного органического вещества/ А.И. Данюшевская, В.А. Матвеева. — В кн.: Накопление и преобразование сидахитов. М.: Наука, 1979, с. 65—80.

Показано, что снижению витринитового и увеличению альгинитового материала в РОВ отвечает определенная тенденция изменения состава ГК, выражаемая ростом алифатичности, содержания азота, гидролизующего материала и кислородных соединений, боковых радикалов с гидрофильными группами и кислых аминокислот. Изученные ГК индивидуальных и смешанных форм РОВ представляют три основные генетические категории, характеризующиеся специфическими параметрами. Границей обнаружения ГК и аминокислот явились палеоглубины около 3 км градации и (МК₁) катагенеза РОВ.

Табл. 2. Ил. 5. Библ. 67 назв.

УДК 550.4:547.9

Исследование органического вещества разновозрастных ископаемых почв / О.А. Чичагова, Я.М. Аммосова, Е.Ю. Милановский, А.П. Александровский, А.Е. Черкинсий. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979, с. 81–86.

Для голоценовых почв, погребенных в песчаных дюнах Куршской косы (Литовская ССР), выявлена направленность диагенетических преобразований ГК, существенно изменяющих их первоначальное строение, ОВ верхнеплейстоценовых почв, несмотря на более древний возраст, в большей мере отражает ход древнего почвообразования благодаря лучшей его консервации в толще карбонатных лессов.

Табл. 2. Ил. 4. Библ. 9 назв.

УДК 553.98.061.32:552.14

Фациальные обстановки седиментогенеза и фоссилизация органического вещества в осадках (на примере палеозойских отложений Русской платформы) / Е.С. Ларская. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979, с. 87–94.

Рассмотрена специфика концентраций, плотности запасов, облика включений и состава РОВ и его фракций в широком спектре континентальных и морских фаций зон гумидного и аридного климата. На основе близости морфологии включений и фациальной принадлежности проведено сопоставление состава ОВ современных и литифицированных осадков.

Библ. 11 назв.

УДК 550.4:552.57/58; 550.47

О процессах изменения биомолекул при фоссилизации органического вещества / А.Н. Гусев, И.Е. Лейфман. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979, с. 95–104.

Прослежен характер изменения биомолекул в биохимических и химических процессах, сопровождающих фоссилизацию ОВ. Рассмотрены направленность изменения биомолекул в биохимических процессах, основные группы химических реакций, происходящих при фоссилизации органических соединений (гидролиз, химическая стабилизация, геополимеризация), длительность протекания анализируемых процессов. Сформулированы понятия о биохимической, химической и геохимической устойчивости биосоединений и их диагенетических дериватов, определяющие переход в ископаемое состояние.

Ил. 1. Библ. 23 назв.

УДК 552.57 (477–571)

К вопросу о "восстановленности" углей (в аспекте фитерального анализа) / Е.С. Корженевская, И.Н. Дроздова, А.В. Лапо. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979, с. 105–111.

Кратко рассмотрена история формирования термина "восстановленный" уголь. Показано, что ни цвет в проходящем и отраженном свете, ни отражательная способность и структура витринита, ни содержание пирита не являются доказательством различной степени восстановленности углеобразующего вещества. Применение фитерального анализа к донецким углям выявило, что в блестящем ингредиенте углей типа "в" содержание витринизированной древесины кордаитовых выше, в витринизированный перидермы лепидодендроновых — ниже, чем в блестящем ингредиенте равноуглефицированных углей типа "а". Авторы считают, что угли, определяемые как различные по степени восстановленности, формировались за счет некромассы разных фитоценозов, и это отразилось на их качественных различиях.

Табл. 1. Ил. 1. Библ. 47 назв.

УДК 551.71/72:552.5+552.16

Углеродистое вещество в различных типах осадочно-метаморфических пород докембрия / В.Т. Сафронов. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979, с. 112–118.

Всестороннее исследование докембрийских осадочно-метаморфических отложений, составляющих, по данным акад. А.В. Сидоренко, большую часть докембрийского фундамента, невозможно без изучения углеродсодержащих пород, так как последние обязательно присутствуют в разрезах всех докембрийских регионов земного шара. Рассмотрено содержание углеродистого вещества (графита) в различных типах осадочно-метаморфических пород от низов архея до фанерозоя. На основе вывода Св.А. Сидоренко о том, что средняя распространенность углерода в докембрийских осадочно-метаморфических породах сопоставима с содержанием C_{org} в фанерозойских отложениях, сделано заключение, что общее количество углеродистого вещества в докембрийских отложениях значительно превосходит массу C_{org} , захороненную в породах фанерозоя. По сумме данных (обнаружение следов жизнедеятельности даже в самых древних породах, определение углеводородов, аминокислот и других органических соединений и т.д.) сделан вывод о биогенной природе углеродистого вещества в осадочно-метаморфических породах докембрия.

Табл. 1. Библ. 41 назв.

УДК 552.578 (571.66)

Катагенез кайнозойских отложений осадочных бассейнов Востока СССР/ О.К. Б а ж е н о в а, Ю.К. Б у р л и н, Е.Е. К а р н ю ш и н а. — В кн.: Накопление и преобразование сидекахитов. М.: Наука, 1979, с. 119—124.

Рассмотрен характер катагенетических преобразований ОБ кайнозойских отложений осадочных бассейнов Камчатки, Корякского нагорья, Чукотки и Сахалина. Показано, что в области незавершенного геосинклинального развития степень максимальных катагенетических изменений РОВ выше (до градации MK_4), чем в области позднекайнозойской складчатости (до MK_3). Одновременно в направлении континент — океан увеличивается мощность зоны ПК, что свидетельствует о замедлении темпа катагенетических изменений в приокванических бассейнах.

Ил. 1. Библ. 7 назв.

УДК 552.578.3 (574.12)

Особенности состава битумоидов триасовых отложений Аралсорской скважины Прикаспийской впадины/ Н.П. С и л и н а, В.С. С о б о л е в, Г.М. П а р п а р о в а, В.И. Е р м а к о в а. — В кн.: Накопление и преобразование сидекахитов. М.: Наука, 1979, с. 125—136.

Исследовано РОВ (C_{org} до 0,3%) континентальных отложений (интервал 3159—6661 м). Накопление ОБ происходило в сидерито-окисной и окисно-сидеритовой обстановке. Размеры потерь ОБ в анаэробный период диагенеза составляли 50—80%. РОВ (градация MK_2 — MK_3) представлено сорбимикстинитом, окисленным в диагенезе. В сильноокислительных условиях формируются битумоиды, в составе которых преобладают масла, спиртобензолные смолы и асфальтогеновые кислоты. ХБ (А), по данным ИКС, в основном представлен кислородсодержащими структурами нейтрального типа — фталатами. Окислительные условия в диагенезе не способствовали образованию в составе битумоидов циклических структур — нафтеновых и ароматических УВ, а также бензолных смол и асфальтенов.

Табл. 2. Ил. 1. Библ. 19 назв.

УДК 553.982.061.33

К воссозданию постседиментационной истории глинистых пород — возможных источников углеводородов/ А.И. К о н ю х о в а. — В кн.: Накопление и преобразование сидекахитов. М.: Наука, 1979, с. 137—142.

Рассмотрены процессы трансформации глинистых минералов в катагенезе. Проанализированы возможности воссоздания первоначального минерального облика нефтематеринских глинистых пород, до изменения в катагенезе. Сделан вывод о том, что "омоложение" возраста отложений, установленное К-Аг методом, по мере погружения пород на большие глубины может быть использовано для суждения о количестве разбухающих минералов в составе минерального спектра глин на докатагенетической стадии их существования. Дело в том, что трансформация разбухающих минералов сопровождается в катагенезе поглощением больших количеств К, в результате чего происходит формирование гидрослюдистого пакета. Однако избыточное содержание К по сравнению с первоначальным приводит к искажению Аг/К соотношения, на основании которого можно судить о возрасте породы. Величина отклонения возраста глин, прошедших катагенез, от истинного, определенного другими методами, говорит о количестве поглощенного в катагенезе К. Зная эту величину, можно говорить об исходном содержании в глинистых породах разбухающего компонента, с трансформацией которого в катагенезе связано отжимание межслоевой прочно связанной воды и углеводородных флюидов. Таким образом, можно предполагать о возможности эмиграции микро нефти из материнских пород на стадии катагенеза.

Библ. 18 назв.

Распознавание витринита по отражательной способности в двух оптических средах / Г.С. Калмыков. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979. с. 143—152.

Отражательную способность исследуемого твердого ОБ, измеренную в одной микро-точке в воздушной ($R_{\text{в}}^0$) и масляной ($R_{\text{м}}^0$) средах, сопоставляют с ОС витринита, показанной в табл. 4 ГОСТ 12113-66. Различие в величинах ОС, обусловленное неодинаковыми показателями преломления исследуемого ОБ и витринита, характеризуется показателем $R_{\text{м}}^0/R_{\text{в}}^0$, где $R_{\text{в}}^0$ — ОС в масле, найденная по $R_{\text{м}}^0$ упомянутого ГОСТ. На основании измерения ОС, выполненного по методу "двух сред" в 65 образцах (аншлифах), установлено, что показатель $R_{\text{м}}^0/R_{\text{в}}^0$, близкий к единице (0,85—1,10), свойствен преимущественно витринитам, а 1,10—1,50, иногда до 1,85 и более — твердым битумам и микринитам.

Табл. 1. Ил. 1. Библ. 22 назв.

УДК 552.578.3:553.061.33.

Изучение распределения легких углеводородов в поровой системе пород для диагностики миграционных процессов / С.Н. Белецкая, Л.И. Сергеев, Л.П. Басукова. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979, с. 153—168.

На примере пород, содержащих битумоид различного генезиса, показана возможность сравнительного изучения легких УВ (C_7-C_{15}) из открытых и закрытых пор для качественной оценки состояния миграционных процессов. Предложен метод расчета количества легких УВ. Обсуждены различные показатели миграции. Учитывая неизбежность потери легких УВ из открытых пор, для количественной оценки состояния миграционных процессов рекомендуется использовать показатели, рассчитанные на основании состава тяжелых УВ ($C_{15}-C_{30}$). Индекс миграции, предложенный Баркером, как показал анализ, не может быть использован для оценки нефтематеринских свойств без проведения комплексного изучения распределения битумоида в поровой системе пород.

Табл. 4. Ил. 5. Библ. 12 назв.

УДК 552.574.123 (470.62/.67)

Об особенностях расчета степени катагенеза по методу суммарного импульса тепла для осадочно-породного бассейна Восточного Предкавказья. Б.П. Назаревич, И.А. Назарович, Е.И. Стефанова, А.Н. Стафеев. В сб.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979 с. 169—173.

На примере осадочно-породного бассейна (ОПБ) Восточного Предкавказья подтверждена возможность расчета степени катагенеза пород по методу суммарного импульса тепла (СИТ), предложенного Н.В. Лопатиным. Дано сопоставление параметра углфикации ОБ R^0 и значений СИТ, показана их высокая корреляционная связь и отмечено систематическое завышение степени катагенеза, определенной по методу СИТ, на одну градацию по сравнению с результатами определения отражательной способности витринита. Предложены новые цифровые граничные значения СИТ, отвечающие различным градациям катагенеза. Рассмотрены причины несовпадения данных двух методов определения степени катагенеза пород.

Табл. 1. Ил. 2. Библ. 8 назв.

УДК 553.98.061.3

Отражательная способность асфальтенов как возможный показатель катагенетических превращений / С.С. Ге й р о. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979, с. 174—179.

Предложен новый метод исследования асфальтенов по измерению их ОС. Показано, что низкими значениями ОС характеризуются асфальтены в зоне действия явных и скрытых факторов гипергенеза. Значения ОС возрастают по мере усиления факторов катагенеза. Намечается обратная связь между ОС и молекулярным весом асфальтенов.

Табл. 3. Библ. 6 назв.

УДК 552.121:552.574.

Методика петрографических исследований органического вещества / Е.С. Ларская. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979. с. 180—186.

Петрографические исследования в шлифах из ненарушенных пород позволяют получать сведения о микрокомпонентном составе, парагенетических взаимоотношениях ОБ с вулканогенными минералами, положении частиц fossilizedированного РОВ в структуре породы. В статье рассмотрены методические приемы идентификации и описания включений РОВ, способы обработки массовой информации, получаемой в процессе исследований.

Ил. 3. Библ. 5 назв.

ЭПР-спектроскопия свободных радикалов почвенных гуминовых кислот/ М.П. Колесников, Я.М. Аммосова. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979, с. 187–194.

Методом ЭПР-спектроскопии изучены парамагнитные свойства ГК главнейших типов почв СССР. Узкий синглетный сигнал с g -фактором 2,003 связан с присутствием в структуре ГК свободных радикалов типа кислородсодержащих радикалов (семихиноновых и фенокисильных) и полиеновых π -электронных радикалов в ароматических структурах. Два указанных типа ПМЦ, вероятно, в разных соотношениях присутствуют в ГК различных почвенных типов. Этот факт подтверждает сравнение парамагнитных свойств ГК сильноподзолистой почвы и мощного чернозема, подвергнутых химическим и термическим обработкам. Широкие линии в ЭПР-спектрах ГК связаны с глинистыми минералами, а также с ионами железа, образующими комплексные соединения с ГК. Концентрация ПМЦ в щелочных растворах гуматов натрия составляет $0,25\text{--}2,32 \cdot 10^{17}$ спин/г. Для зональных типов почв концентрация ПМЦ в ГК увеличивается с усилением степени аридности климата. Из этого ряда выпадает ГК мощного чернозема, обладающие специфическими парамагнитными свойствами.

Табл. 1. Ил. 4. Библ. 16 назв.

УДК 552.57:553.982:553.985

Нафта. Древняя история термина/ А.Л. Вассоевич, Н.Б. Вассоевич. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979, с. 195–208.

Рассмотрен вопрос о происхождении древнейшей истории термина нефть — “нафта”. На основании памятников на латинском, греческом, аккадском (ассиро-вавилонском) и других языках сделан вывод о том, что слово “нефть” по происхождению аккадское и восходит к глаголу, означающему “вспыхивать, воспламеняться”. Прослеживаются пути заимствований и определяется место термина “нафта” в системе античных естественно-научных представлений.

Библ. 67 назв.

УДК 553.061.3:551.734 (471.45)

О естественных границах шкалы катагенеза/ Н.В. Лопатин. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979, с. 209–216.

Исследователи различного геологического профиля обращают внимание на трудность сопоставления различных шкал катагенеза. Это связано в первую очередь с тем, что в основе таких шкал — углификационные промышленные стандарты, базирующиеся на грациях показателей, не отражающих естественные процессы. Определены ориентировочные границы катагенеза, отражающие перемены постепенности в ходе катагенетического изменения органической и минеральной составляющих осадочных пород. Рассмотрены процессы углификации витринита и лейптинита, развития главной фазы нефтеобразования, гидрослюдизации монтмориллонита, превращения каолинита в диоксит и изменения каркасных силикатов — цеолитов.

Табл. 1. Библ. 40 назв.

УДК 550.4+661.7

О понятии “гуминовые кислоты”/ Е.М. Заславский. — В кн.: Накопление и преобразование сидикахитов. М.: Наука, 1979, с. 217–222.

Анализ различных трактовок диагностических признаков класса “гуминовые кислоты” и вытекающих из их принятия логических следствий приводит к выводу о том, что логически непротиворечивыми необходимыми и достаточными признаками “гуминовых кислот” являются растворимость в слабых водных растворах щелочей, коагуляция при подкислении этого раствора, темный цвет и аморфность в осадке. Все остальные возможные признаки (способ извлечения, химическое строение, характер природного объекта и др.) для диагностики являются несущественными. Противопоставление классов “гуминовые кислоты” и “сапрокислоты” не мотивировано и возникло вследствие смешения диагностических и недиагностических признаков. Термин “сапрокислоты” является синонимом термина “гуминовые кислоты сапропелей”, а диагностическим признаком сапрокислот является не структура соединений, а их нахождение в составе сапропелей как природных объектов. Перенесение термина “сапрокислоты” на компоненты объекта, не являющиеся сапропелями, неправомерно. Использование данного термина для обозначения неконденсированно-ароматических гуминовых кислот нецелесообразно в силу возникающей терминологической путаницы. Наделение терминов “сапрокислоты” и “гуминовые кислоты” вторым (биогенетическим) смыслом необосновано, поскольку структура гетерополиконденсатов не является адекватным отражением типов исходных организмов и ведет только к логическим ошибкам в теоретических построениях.

Библ. 9 назв.