

## Новые идеи и гипотезы

УДК 553.061.3

### Конденсационные превращения эндогенного метана под воздействием серы — возможный путь генезиса нефти

М. А. Лурье, Ф. К. Шмидт

*МИХАИЛ АБРАМОВИЧ ЛУРЬЕ — доктор химических наук, старший научный сотрудник Института нефте- и углехимического синтеза (ИНУС) при Иркутском государственном университете. Область научных интересов: каталитическая гидропереработка нефти, проблемы нефтеобразования. E-mail www.compasgm@rambler.ru, тел. (395)42-97-57.*

*ФЕДОР КАРЛОВИЧ ШМИДТ — доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Иркутского государственного университета. Область научных интересов: катализ, физическая химия.*

664033 Иркутск-33, а/я 4020, ИНУС, тел. (395)42-76-98, E-mail aschmidt@chem.isu.ru

Дискуссия сторонников теорий биогенного и абиогенного происхождения нефти и газа продолжается уже многие годы. Несмотря на широкое признание биогенной концепции, за последние 50 лет накопилось достаточно много материала, свидетельствующего о несоответствии ряда базовых положений данным об условиях образования компонентов нефти, ее составе, свойствах, возможности миграции, условиях залега-ния, балансе углерода в земной коре [1—39]. Из всего комплекса выявленных в последнее время несоответствий и противоречий достаточно отметить те из них, которые касаются возможностей образования нефтяных компонентов в условиях нахождения (и трансформации) биоматериала в земной коре и сбора рас-сеянных углеводородов в залежи нефти.

#### О противоречиях концепции биогенного происхождения нефти

Основные скопления нефти в геологическом прошлом и ко времени разведки и разработки месторождений не подвергались воздействию температур, превышающих 100 °С. Согласно биогенной концепции при генезисе нефти происходит разрыв углеродной связи, энергия которой достаточно высока. Разрыв С—С-связи требует температур порядка 300—330 °С, которых в нефтегазоносных комплексах бассейнов нет и, вероятно, не было. Увеличение давления с глубиной должно смещать химические реакции в сторону образования соединений с большим молекулярным весом, что также не соответствует действительности. В принципе температура и давление являются необходимыми, но не достаточными факторами, обуславливающими образование углеводородов из органического вещества. По одному из вариантов биогенной теории [40] образование углеводородов нефти могло идти за счет энергии тектонических процессов, при которых возникают мощные локальные электромагнитные поля на участках с повышенным содержанием органического вещества. Образующиеся в сильных полях потоки электронов при взаимодействии с продуктами распада живых организмов могли приводить к появле-

нию радикалов  $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{CH}_2\cdot$  и  $\text{H}\cdot$ , разрыву углеродных связей, расщеплению органического вещества и выделе-нию жидких и газообразных углеводородов. При данной трактовке генезиса нефти, как и в случае других разно-видностей биогенной концепции, за пределами рассмот-рения остается вопрос, каким образом попадают в неф-тяные системы некоторые гетероатомы и формируется характерная для нефти ассоциация элементов с целым рядом устойчивых свойств.

Другим аспектом является связь между количест-вом и составом природных углеродных систем и био-генного органического вещества. Доля захороненного в морских осадках органического вещества от общего его количества в морской воде (коэффициент фосси-лизации) обычно достигает 0,1—0,4%, а среднее со-держание биогенных остатков в осадочных морских отложениях — менее 0,2—0,5%, т.е. углерод этих био-генных структур составляет лишь малую часть от все-гда преобладающего эндогенного углерода [21]. При-менительно к нефтеносным бассейнам Саудовской Аравии показано, что с помощью геохимической био-генной модели [41] можно объяснить образование лишь 5—7% запасов нефти.

Подобное несоответствие наблюдается и для ме-сторождений Татарстана [42], из которых уже извле-чено 2,7 млрд. тонн нефти, в то время как оценка материнского биогенного материала составляет 709 млн. тонн для всей осадочной толщи. Несоответствие нефтегенерирующего потенциала осадочных толщ и количеств извлекаемой нефти дает основание для утверждения о нефтегенерирующей роли кристалличе-ского фундамента осадочных бассейнов. В Татарстане имеется ряд залежей, из которых уже извлечены все балансовые запасы, а добыча продолжается, и прове-денные исследования [42] позволяют считать, что месторождения подпитываются «легкой и газирован-ной» нефтью из глубин.

Персидский залив содержит около 50% мировых запасов нефти, а площадь его составляет 1%. Нефть и газ обнаруживаются там, где вообще отсутствует чехол осадочных пород [43], без которых нефть, согласно биогенной теории, не должна образоваться.

В рамках биогенной теории нет ясного ответа и на вопросы по элементному составу нефти, в частности, не объяснено резкое увеличение атомного соотношения Н/С при переходе от нефтеобразующего керогена (Н/С=1-1,2) к нефти (Н/С=2) [12]. Увеличение содержания водорода могло бы происходить в процессах катагенеза и термогенеза и сопровождаться образованием огромных количеств сопутствующего углерода, который не обнаруживается ни в «нефтематеринских», ни во вмещающих, ни в транзитных породах. Следовательно, в процессе генезиса нефти из органического вещества нужно допустить участие источника водорода неорганического происхождения.

В соответствии с теорией органического происхождения нефти [22] сера, не являясь основным компонентом биогенных молекул, попадает в органическое вещество либо на стадии керогена, либо в ходе более поздних процессов, например, в результате деятельности бактерий, выделяющих сероводород или серу. Однако представление об «осернении» нефти как о вторичном процессе не проясняет наблюдаемых одинаковых закономерностей распределения серы по фракциям независимо от типа нефти, ее местонахождения и наличия прямых корреляций между количествами серы, металлов, асфальтосмолистых компонентов и другими характеристиками нефтяных систем.

В большинстве нефтей мира на 1000 атомов углерода приходится от 10–30 до 120 атомов серы, тогда как в живом организме этот показатель составляет от 0,5 до 3–4 [12, 23, 24]. В рамках концепции органического происхождения нафтидов трудно объяснить, почему количества серы в нефти на порядок выше, чем азота, а содержание ее в биоматериале на порядок меньше [24]. Из 20 аминокислот, образующих биологические системы, сера входит в состав всего двух. Может ли в процессе нефтеобразования соотношение этих элементов измениться столь существенно — на два порядка? Как известно из теории и практики переработки нефтепродуктов, азот удаляется из углеводородных структур намного труднее, чем сера. Поэтому предполагать одновременное протекание реакций деазотирования и «осернения» нет оснований. Маловероятно также и последовательное протекание этих процессов в условиях нефтеобразования (до 150 °С), предписываемых органической теорией. К этому следует добавить, что содержание азота в растительных организмах всего на порядок меньше, чем углерода [24], а в нефти — на три порядка.

В континентальных нефтях содержание азота ниже, чем в липидах соответствующих осадочных отложений, причем нефтяные азотсодержащие соединения отличаются по химическому составу от липидных [25]. В нефтях Западной Сибири отсутствуют, в частности, алифатические амиды, содержащиеся в липидах современного озерного осадка. К тому же нет убедительных данных о возможности преобразования состава липидов или привнесения каких-либо соединений в процессе формирования нефтей.

В «живом» организме нет углеводов, полициклические ароматические углеводороды не синтезируются живыми клетками и не всегда обнаруживаются в осадках. Источники этого компонента нефтей и возможные процессы их образования до сих пор не выявлены [26]. О невозможности возникновения ароматических углеводо-

родов в обычных пластовых условиях из рассеянного органического вещества сообщается в [20].

Теоретическая схема эволюции асфальтенов органического вещества [27] предусматривает карбонизацию на начальных стадиях катагенеза (уменьшение Н/С от 1,7–2,0 до 1,08, затем увеличение Н/С до 1,3). Как указывалось выше, подобное увеличение должно сопровождаться огромными отложениями углерода, что не наблюдается на практике. Маловероятно также гидрирование в соответствующем масштабе в связи с недостаточно высоким давлением и низкой концентрацией водорода в пластовых условиях.

Не объясняет биогенная теория и того, откуда и каким образом в нефтяной флюид попадают металлы. Появление в нефтях Ni- и VO-порфиринов, не обнаруживаемых в асфальтеновых компонентах современных осадков и липидах, объясняется сторонниками биогенного происхождения многоступенчатыми замещениями меди в ее комплексах [27] и Fe и Mg в гемах и производных хлорофилла соответственно [25]. Хлорофилл, также как и гемоглобин, никогда не встречается в нефти [44]. Порфирины могут быть не биогенного происхождения. Они присутствуют в метеоритах [45] и синтезируются в соответствующих условиях [46, 47]. Порфирины помимо этого обнаруживаются наряду с пристаном и фитаном в мантийных ксенолитах [48]. В метеоритах обнаруживаются также терпены [45] и ряд аминокислот [49, 50].

С позиции биогенной теории трудно объяснить также увеличение концентрации алканов и изопреноидных углеводородов с глубиной [27–31], поскольку эти углеводороды принято считать биомаркерами [32], которые должны по мере опускания осадочных пород и увеличения степени преобразованности и термической зрелости органического вещества уменьшаться в количестве или совсем исчезать. Так, биомаркеры практически отсутствуют в легких нефтях, их нет и в газоконденсатной зоне [33]. Это противоречие может быть снято, если учесть, что относимые к биологическим меткам соединения могут иметь бактериальную природу, появляться в нефти в результате деятельности бактерий, развившихся на основе углеводородных глубинных флюидов, и являться парагенетическим продуктом превращения последних. Показано, в частности [8, 34], что гопаноиды и ациклические изопреноиды генерируются бактериями. Нефти, залегающие при температурах, неприемлемых для бактериальной деятельности, обычно лишены оптической активности [51].

В решении вопроса о предшественнике нефти использование сравнения изотопных составов нефти и возможного биогенного источника, некорректно, поскольку изотопный состав природной углеводородной системы определяется не только соотношением  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  в первоисточнике углерода, но и совокупным вкладом в изотопное фракционирование различных процессов на всех стадиях нефтеобразования. Фракционирование в ходе биогенного нефтеобразования должно происходить, прежде всего, из-за различия скоростей разрывов связей между разными изотопами углерода  $^{12}\text{C}$ – $^{12}\text{C}$ ,  $^{12}\text{C}$ – $^{13}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ – $^{13}\text{C}$  [35, 37]. С изменением молекулярной массы могут происходить как изотопное облегчение, так и утяжеление [37]. Поэтому наследование изотопного состава источника трудно выявить. Как показано в [35], легкий изотопный со-

став углерода битумов не является абсолютным доказательством их биогенного происхождения. Например, при исследовании изотопного состава природной углеводородной системы установлено [36] квантованное распределение величины  $\delta^{13}\text{C}$  в смежных соединениях и фракциях нефтей.

Аргументом против биосферного происхождения нефти являются трудности объяснения миграции рассеянной микронепти, отсутствие достаточно надежных моделей реальных процессов сбора рассеянных углеводородов в локализованные потоки и их скопления в залежи. Рассеянное органическое вещество (РОВ) характеризуется атомным соотношением  $\text{H/C} \approx 1$  и содержится в породах в большинстве случаев в количестве до 1%. Остается неясным, почему в «нефтематеринских свитах» супергигантских месторождений его концентрация остается малой и не превышает 4–5%? Почему в некоторых случаях из одной скважины поступает громадное количество нефти, а рядом пробуренные десятки и сотни скважин ничего не дают? При этом залежи углеводородов нередко отсутствуют в ловушках между продуктивными пластовыми системами, а те и другие по физико-химическим и флюидодинамическим параметрам не отличаются друг от друга [40]. Латеральная миграция РОВ должна быть затруднена из-за разноблоковой структуры фундамента и осадочного чехла, а также вертикально восходящего струйного характера миграции глубинных флюидов. О невозможности процессов миграции РОВ за пределы залежей жидких и газообразных углеводородов уже неоднократно, в частности в [5–10, 18, 20], указывалось. Следует заметить, что в горных породах миграция затруднена и извлечение может происходить только под воздействием высоких температур или сильных химических реагентов [17].

Таким образом, имеющаяся к настоящему времени информация ставит под сомнение утверждение сторонников биогенной концепции о том, что биоматериал осадочных пород является основным исходным веществом для формирования нефтегазовых систем.

### Неорганическая концепция происхождения нефти

Достаточно надежной основой для анализа информации о нефте- и газообразовании является неорганическая концепция, по которой генезис горючих ископаемых является частью глобальных эволюционных процессов дифференциации вещества Земли, выноса его и энергии из внутренних частей планеты к периферии и во внешнее пространство. Концепция абиогенного образования природных углеводородов в связи с общими процессами развития геосфер предлагалась еще Д.И. Менделеевым [52], выдвинувшим идею мантийного происхождения нефти. Дальнейшее развитие эта идея получила в гипотезе П.Н. Кропоткина о существовании углеводородной ветви глубинных флюидов [1], наличие которой было подтверждено результатами геологических исследований многих авторов.

В 50-е–90-е годы прошлого века концепция образования нефтегазовых систем из глубинных углеводородных флюидов была теоретически обоснована результатами геологических наблюдений, геохимических, геофизических и термодинамических исследований [1–13, 16]. Однако осталось неясным, какие химические реакции являются ключевыми в процессе нефтеобразования.

### Синтез углеводородов из оксидов углерода и водорода, как один из возможных путей абиогенного образования нефти

Наиболее вероятным путем абиогенного образования нефтяных систем принято считать синтез на основе оксидов углерода и водорода [10, 23, 53–56]. Обоснованием такой точки зрения является наличие этих газов в тех или иных количествах во флюидах, поступающих из недр Земли [5, 7, 57–60], и экспериментально доказанная возможность получения из них органических соединений различного типа. Наиболее подробно данный подход изложен в [54, 55]. Предполагается, что мономером, помимо оксидов углерода, может быть и метан. В [23, 61] отмечена близость составов природных углеводородных систем и техногенных продуктов синтеза Фишера–Тропша и каталитической полимеризации пропилена. Высокая термодинамическая вероятность образования углеводородных смесей с групповым составом, близким к составу природных газоконденсатных и нефтяных систем, была обоснована в [53].

Вместе с тем существуют факты, не позволяющие считать гидрирование оксидной формы углерода единственно возможным направлением эволюции флюидных газовых смесей. Прежде всего, в веществе протопланеты термодинамически более вероятной формой углерода был метан. Расчеты равновесия газовых систем для большой глубины надежно свидетельствуют об их восстановленном характере, с преобладанием водорода и метана [7, 59]. Эти газы имеются в составе жидкого ядра планеты [62]. Наряду с  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$  газовые системы магматического слоя содержат и определенное количество оксида углерода [5, 60]. Кроме того, верхние слои мантии, вследствие эволюции планетарного вещества в сторону повышения потенциала кислорода имеют признаки преобразования углерод- и водородсодержащего компонента в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [60].

Несмотря на то, что литосферные слои верхней мантии умеренно окислены, и содержат помимо  $\text{CO}$  некоторое количество  $\text{CO}_2$ , температурные условия в этой зоне ( $>1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) [63] скорее всего не благоприятствуют их гидрированию. В более «холодных», близких к поверхности Земли слоях с повышенным потенциалом кислорода металлы (возможные катализаторы реакций синтеза на основе оксидов углерода) должны находиться, главным образом, в окисленной форме, а первыми стадиями синтеза из оксидов углерода являются адсорбция, активация и гидрирование на металлических центрах [64, 65]. Вода, продукт гидрирования оксидов углерода, накапливаясь вследствие более низкой летучести, будет подавлять гидрирование, причем этот эффект должен усиливаться с понижением температуры по мере движения флюида в направлении к поверхности Земли.

Распространенность в земной коре металлов-катализаторов ( $\text{Fe} \gg \text{Ni} > \text{Co}$ ) и характер зависимости селективности процесса Фишера–Тропша от их природы [66] таковы, что следовало бы ожидать не свойственного для нефти набора компонентов. Получаемые на промышленных  $\text{Fe}$ - и  $\text{Co}$ -катализаторах смеси состоят, в основном, из нормальных парафинов, олефинов и кислородсодержащих соединений, а в случае использования  $\text{Ni}$ -катализатора преимущественно образуется  $\text{CH}_4$ , а не высшие углеводороды [56]. Оле-

фины, всегда присутствующие в продуктах реакции Фишера—Тропша, в нефтях, за редким исключением, отсутствуют. Цикланы же и ароматические углеводороды — обязательные компоненты нефтей — практически не образуются в присутствии указанных катализаторов. Несмотря на то, что модифицирование катализаторов позволяет широко варьировать групповой состав продуктов, в том числе получать цикланы и ароматику [56, 67], наблюдаемые различия в составе продуктов синтеза Фишера—Тропша и нефти, присутствие в нефти серы, мышьяка и других каталитических ядов не позволяют считать оксиды углерода единственно возможным углеродным источником нефти.

Использование реакции Фишера—Тропша для объяснения образования нефти не дает также ответа на вопрос, каким образом в нефтях появляется весь комплекс гетерокомпонентов. В составе флюидов может присутствовать сероводород [5, 6, 23, 57, 68] и сера [62, 68], а критические параметры серы таковы, что она может существовать в жидком или газообразном виде на всем пути движения флюидов. К тому же в зонах конденсации серы из газообразного в жидкое состояние («зонах отгонки») резко активизируются реакции выделения элементной S из  $SO_2$  [69]. Следовательно, металлы, находящиеся на поверхности флюидовыводящих каналов, и транспортируемые газами расплавы имеют в случае S-содержащих флюидов сульфидный характер, т.е. являются ядами для каталитических реакций синтеза из оксидов углерода [56, 70]. Таким образом, специфика синтеза Фишера—Тропша накладывает ряд ограничений на его протекание в земной коре и мантии. Учитывая наличие двух принципиально отличных типов флюидных систем (водородно-углеродных и S-содержащих) [71], можно полагать, что в первом случае имеется определенная вероятность реализации синтеза Фишера—Тропша, но в основном, с образованием  $CH_4$  (см. выше). При этом необходимо иметь в виду следующее. Неизбежное прохождение CO через высокотемпературную зону должно сопровождаться усилением роли реакции Будуара с образованием  $CO_2$  и C. Наличие в мантийных флюидах даже небольшого количества воды и  $CO_2$  должно приводить к резкому падению степени превращения смеси CO— $H_2$  до углеводородов, а образование C и  $H_2$  вызывает зауглероживание катализаторов и усиление метанообразования.

#### **Метан и сера — неизменные компоненты газовых флюидов Земли**

Результаты химико-математического исследования природных углеводородных систем [61] с характерными признаками незавершенности превращений показывают, что следы CO и  $H_2$  в них отсутствуют, а место сырья неизменно занимает  $CH_4$ . Метана в тропосфере над нефтегазоносными системами содержится в 1,2—1,5 раза больше, чем в среднем по планете, а изотопный состав углерода близок к средней пробе метана из газовых месторождений [59].

Все это дает основание полагать, что основную роль в процессе глубинного образования нефти играет не оксид углерода, а непосредственно метан. Именно он служит исходным материалом для конденсационных превращений. К тому же  $CH_4$  — хороший растворитель углеводородов и наряду с водой, находящейся в

сверхкритическом состоянии, может успешно выполнять транспортную функцию в нефтенакплении.

По данным [60] для мантии характерно преобладание восстановленных форм углерода. Из глубинной высокотемпературной зоны углерод выносится, главным образом, в виде метана [7, 13]. Совместно с другими газовыми компонентами, содержащими водород, азот, углерод и серу, метан из ядра поступает с восходящими потоками в верхние слои [72]. Согласно [73], источником эндогенного  $CH_4$  является внешняя часть верхней мантии. Абиогенный  $CH_4$  может также генерироваться из  $CO_2$  [74].

В результате разгрузок глубинных флюидов по каналам, возникающим при деформации пород, в гидро- и атмосферу выносится огромное количество  $CH_4$ . Минимальный вклад содержащегося в нем ювенильного углерода в дегазацию Земли составляет  $5 \cdot 10^{13}$  г/год [75]. Согласно [76], в атмосферу Земли за счет дегазации ежегодно поступает  $2 \cdot 10^{12}$  м<sup>3</sup>  $CH_4$ . По данным [75], всего лишь за 500 млн. лет к поверхности было вынесено  $2,5 \cdot 10^{22}$  г углеводородов, а по прогнозам запасы нефти составляют  $2 \cdot 10^{17}$  г. Определенная часть эндогенного  $CH_4$ , видимо, сохраняется в земной коре в виде газогидратов.

Одним из главных флюидообразующих элементов является также сера. Ее масса в глобальных оболочках Земли (ядро, нижняя и верхняя мантии) даже несколько выше, чем масса углерода и водорода [77, 78]. Доля серы в ядре в целом доходит до ~1,8% [77], а в жидком ядре — до 12% [72]. Согласно [62], восходящие газовые потоки «изначально специализированы на переносе C и S». Во многих магматических системах сера играет роль совместимого элемента, «поскольку ее поведение может контролироваться присутствием расплавленных или твердых сульфидов» [78], и это делает серу исключением среди других летучих компонентов. Наряду с металлами она является одним из главных составляющих мантийных источников флюидов [79].

Помимо элементной формы сера может транспортироваться глубинным флюидом в составе элементоорганических соединений, которые разрушаются при снижении давления и вследствие усиления окислительного потенциала при встрече флюида с соответствующими геохимическими барьерами (карбонатные породы,  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O$ , растворенный  $O_2$ ) [80]. Сера, выделяющаяся на этой стадии эволюции глубинного потока, видимо, достаточно активна. В определенной степени это может быть характерно и для азота, который также может входить в состав элементоорганических соединений [80].

Благодаря своеобразию физико-химических свойств, сера — активный участник геохимических процессов, что проявляется, в частности, в образовании сульфидных руд [62, 68, 74] — в так называемом «серном перехвате транспортируемых металлов» [68].

Среднее содержание серы в земной коре 0,047% [81], а в нефтях — от десятых долей до 10%. Нефть, таким образом, как уголь и сульфиды металлов, является компонентом земной коры, аккумулирующим серу.

#### **Сернистость нефтей — следствие взаимодействия эндогенных метана и серы**

Нефти представляют собой сложные гетерогенные, коллоидно-дисперсные системы, содержащие помимо

углерода и водорода гетероэлементы и прежде всего S, N, V и Ni. Поэтому недостаточно рассмотреть возможные пути образования углеводородной составляющей. Необходимо выяснить причины и механизмы интегрирования всех компонентов нефти в единую систему. Ни в одном из развиваемых представлений о генезисе нефти [73, 82, 83] не уделяется должного внимания этой проблеме. Необходимость ее тщательного изучения обусловлена наличием устойчивых корреляционных связей между концентрациями S, N, металлов и другими характеристиками нефти, а также однотипным распределением гетероатомов по фракциям.

До сих пор окончательно не выяснено, чем обусловлена наблюдаемая ассоциация гетероатомов в нефтях, являются ли S, N и металлы компонентами — «спутниками», не влияющими существенно на процесс генерации нефти, или они играют значительную роль в ее генезисе.

Из абиогенной «оксидной» концепции следует, что в результате гидрирования оксидов углерода и последующего укрупнения молекул образуется смесь углеводородов, а собственно нефтяная система со всеми ее особенностями формируется на качественно других этапах. Так, согласно [23, 61], возникновение серосодержащей углеводородной системы может быть результатом осернения углеводородов, образующихся из радикала  $\cdot\text{CH}_2$  в ходе реакции Фишера—Тропша. Таким образом, осерненность рассматривается как результат вторичных процессов. Подобное объяснение не имеет смысла из-за наличия серы во флюидах наряду с  $\text{H}_2$  и оксидами углерода в глубинных слоях Земли, что исключает возможность протекания реакции Фишера—Тропша при наличии каталитического яда.

По мнению других сторонников «оксидной» концепции [53], высокомолекулярные компоненты (смолы, асфальтены), являющиеся концентраторами гетероэлементов, образуются в верхних зонах земной коры при контакте углеводородов с кислородом в результате каталитического парциального окисления. Подобный подход также не содержит ответа на вопрос, откуда и каким образом в нефти появляются в наблюдаемых количествах S, N, V и Ni.

На основании данных о наличии большого количества метана и серы в составе эндогенных флюидов и реакционной способности системы  $\text{CH}_4\text{—S}$  [84] нами была предложена гипотеза [85, 86] о взаимодействии метана и серы как начальной стадии конденсационных процессов. Согласно гипотезе важнейшую роль в образовании нефти играют алкан-сульфидные превращения, и сера выполняет системообразующую функцию.

Предположение о протекании эндогенных конденсационных процессов вполне согласуется с результатами термодинамического моделирования систем  $\text{C—H}$ ,  $\text{C—H—N—S—O}$  в равновесных и метастабильных условиях подъема мантийного флюида по геобаротерме [13, 16, 87]. Эти результаты говорят в пользу гипотезы о глубинном образовании углеводородной системы, содержащей гетероатомы.

Гипотеза объясняет и преобладание соединений двухвалентной серы и ее более высокую (на 1–2 порядка) по сравнению с кислородом концентрацию в нефтях. Следует добавить, что в мантийных флюидах присутствуют такие металлы, как V, Fe, Ni, Co и Cr

[88], способные оказывать каталитическое воздействие. Восстановительные бескислородные флюиды по пути к верхней мантии и земной коре обогащаются металлами [88]. Как показано термодинамическими исследованиями [87], металлоорганические соединения термо- и бароустойчивы в РТ-условиях верхней мантии, а следовательно, металлы в их составе могут транспортироваться в верхние слои Земли.

Взаимодействие серы с  $\text{CH}_4$  и последующие конденсационные превращения продуктов реакции в нефтяную систему можно назвать по аналогии с «серным перехватом транспортируемых металлов» серным перехватом углеводородного компонента глубинных флюидов. Участие серы в процессах рудо- и нефтеобразования делает их в той или иной степени связанными друг с другом.

### Реакционный потенциал системы метан-сера

Рассмотрим особенности реакционного потенциала системы  $\text{CH}_4\text{—S}$ . Исследование термодинамики реакции  $\text{CH}_4$  с S при мольных соотношениях S:C = 0—0,5:1, температурах 430—1330 °С, давлениях 0,01—10 МПа [89] показало, что при температурах выше 530 °С в ходе окисления метана серой могут образовываться углеводороды  $\text{C}_2$ , пропилен, алифатические, циклические и ароматические тиолы.

Известно [84], что сера уже при температуре выше 160 °С находится в радикальном состоянии. Выше 500 °С она существует преимущественно в виде высокорекционной двухатомной частицы, а начиная с 1500 °С диссоциирует на свободные атомы-радикалы. Радикалы серы инициируют превращения углеводородов (дегидрирование, осернение, конденсация) [84]. При термическом воздействии в радикальном состоянии существует и метан.

Одним из основных направлений реакций серы с алканами является образование тиолов [84]. Следует отметить, что внедрение S в углеводородную структуру приводит к обращению полярности и увеличению кислотности соседних связей  $\text{C—H}$  [90] и существенному (на 13—22 кДж/моль) снижению их прочности, причем атака радикалов на связь  $\text{S—H}$  идет на 4—5 порядков быстрее, чем на связь  $\text{C—H}$  [91].

Установлено [84, 89], что продуктами реакции серы с  $\text{CH}_4$  являются  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , диметилмоно- и дисульфиды,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$  и элементная S. С увеличением молекулярного веса алкана реакции осернения протекают намного быстрее [84]. Так, например, *n*-бутан превращается при 570 °С в тиофен с выходом ~70%, из диметилпентанов при 160—180 °С образуется смесь сульфидов с выходом 72%, а нормальные гептан и октан уже при 60—90 °С образуют меркаптаны и дисульфиды. Образовавшиеся сернистые соединения могут генерировать в свою очередь различные высокорекционноспособные интермедиаты, дальнейшее превращение которых приводит к появлению ряда более высокомолекулярных продуктов [84, 92]. Поскольку в составе мантийных флюидов всегда присутствует вода, способная полностью подавлять образование  $\text{CS}_2$ :



протекание реакции «S-окисления» в этом направлении маловероятно.

В целом, экспериментальные данные [84, 89, 93] свидетельствуют, что при взаимодействии  $\text{CH}_4$  и других алканов с серой при температурах 500–1000 °С и давлениях до 40 МПа в присутствии катализаторов и без них протекает окислительная конденсация и образуется целый ряд более высокомолекулярных продуктов (тиолы, сульфиды, полисульфиды, сернистые гетероциклы, олефины, ароматические углеводороды, продукты полимеризации и асфальтосмолистые структуры).

Конденсация  $\text{CH}_4$  происходит и в присутствии сульфидов различных металлов даже без добавки в систему элементарной S [94]. При 700–900 °С образуются этилен, пропилен, алифатические  $\text{C}_5$ , циклопентан, бензол, продукты уплотнения с линейной и ароматической структурой и  $\text{H}_2\text{S}$ . Эти данные служат подтверждением возможности взаимосвязи генезиса сульфидных руд и нефтегазовых систем.

Несмотря на термодинамическую разрешенность конденсации  $\text{CH}_4$  под воздействием  $\text{H}_2\text{S}$  при температурах 700–1000 °С, давлении 0,1–10 МПа при мольных соотношениях  $\text{H}_2\text{S}:\text{CH}_4 = 0-0,5:1$  [95], осуществить данную реакцию пока не удается. Наличие в реакционной смеси  $\text{H}_2\text{S}$ , следовательно, должно замедлять конденсационный процесс.

Первичными продуктами взаимодействия алканов с S могут быть тиолы или олефины и  $\text{H}_2\text{S}$  [84]. Очевидно, соотношение скоростей этих двух конкурирующих реакций зависит от относительных концентраций исходных компонентов в реакционной среде, термобарических условий и каталитического воздействия.

Под действием серы из тиолов образуются сульфиды, а последние, в свою очередь, превращаются в полисульфиды и тиофены [84]. Образующиеся в результате реакций конденсации углеводороды не должны препятствовать этим окислительным процессам. Известно, в частности, что в среде углеводородов тиолы под действием S окисляются до дисульфидов [96]. Взаимодействие с серой ароматических углеводородов приводит к увеличению кольчатости и появлению серосодержащих колец [84].

Образующиеся олефины, реагируя с серой, могут генерировать всю гамму S-содержащих соединений, а также высокоуглеродистые структуры. Кроме того, олефины, взаимодействуя с  $\text{H}_2\text{S}$ , образуют тиолы и сульфиды [84]. В отличие от серы, реагирующей со всеми компонентами реакционной смеси,  $\text{H}_2\text{S}$  взаимодействует лишь с олефинами и переход S в это менее активное состояние должен приводить к замедлению конденсации.

Согласно термодинамическим расчетам [89], при взаимодействии  $\text{CH}_4$  с серой выход этилена должен составлять 0,2 моль/моль  $\text{CH}_4$  (10 МПа и 1300 °С), увеличиваясь с повышением давления. Установлено [84], что этан и пропан переходят в алкены при 650–750 °С (время контакта 0,004–0,1 с) с выходом 65–95%, а при переходе от этана к *n*-бутану скорость S-дегидрирования увеличивается в 400 раз, возрастая еще более для углеводородов изостроения, также образующихся в ходе процесса.

Олефины, образующиеся на первой стадии взаимодействия алканов с S, или из дисульфидов [84], или в результате пиролиза, помимо полимеризации могут вступать в реакцию гидрирования при наличии  $\text{H}_2$  во

флюидах при соответствующих термобарических условиях.

Реакции непредельных углеводородов с S протекают достаточно интенсивно. Так, в случае *n*-пентана (160–220 °С) тиол образуется с выходом до 40%, *n*-гексен при 210 °С весь вступает в реакцию присоединения к двойной связи, а при 270–280 °С образует сульфиды, дисульфиды и асфальтоподобный остаток [84].

Серу необходимо рассматривать не столько как стехиометрического участника, а главным образом, как инициатора всего комплекса реакций. Известно [84], что скорость реакции с алканами не зависит от давления паров S, она выполняет каталитические функции, а реакции с углеводородами, в целом, протекают по радикально-цепному механизму.

Конденсирующая способность S проявляется не только во внутримолекулярном ее внедрении с последующей цепочкой превращений, но и в образовании межмолекулярных связей и возникновении надмолекулярных структур [97]. «Сшивающая» способность S успешно используется для изменения реологических свойств остаточных фракций (гудронов) с целью получения дорожных битумов [98–100]. Добавка S при энергетическом воздействии оказывает дегидроконденсационное и окислительное действие, в результате чего происходит дополнительная ассоциация, изменяется соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды, усиливаются межмолекулярные взаимодействия. Так, при термической обработке (200–250 °С) элементарной серой гудрона малосернистой западносибирской нефти [99] молекулярная масса и содержание асфальтенов возрастает с 813 до 950 и с 6,8 до 11,5% соответственно, а с увеличением времени термообработки возрастает также степень внедрения серы в асфальтеновые структуры.

Примером окислительного S-дегидрирования техногенного продукта может служить превращение полиэтилена при 160–310 °С с выделением  $\text{H}_2\text{S}$  и образованием ароматизированного полимерного каркаса, содержащего конденсированные полиитиено-тиофеновые и полинафто-тиофеновые блоки [101].

Термодинамические расчеты равновесия систем C–H и C–H–N–O–S (температура до 2330 °С, давление до 2280 МПа) свидетельствуют об устойчивости тяжелых углеводородов и N–O–S-углеводородных соединений в термобарических условиях верхней мантии и неустойчивости  $\text{CH}_4$  в пределах 45–22800 МПа и 1130–2330 °С и мольном отношении H/C меньше 4 [13, 16, 87]. Предполагается, что тяжелые углеводороды верхней мантии в случае метастабильного их подъема по геобаротерме могут не разлагаться и не детонировать [39]. Устойчивость полициклических ароматических углеводородов при высоких РТ-параметрах доказана в [102].

Значительная часть нефти представляет собой кинетически устойчивые коллоидные частицы различного размера, ядро которых состоит, в основном, из асфальтенов и порфиринов, которые окружены слоем высокополярных, ароматических и смолистых структур. Как показали исследования абсорбционных электронных спектров нефтей и нефтепродуктов [103], асфальтены являются уникальными донорами и акцепторами электронов, не имеющими аналогов в при-

роде. Таким образом, образовавшиеся асфальтены в свою очередь могут быть активными, инициируя процессы с переносом заряда, в частности с углеводородов сольватной оболочки, что должно приводить к их ионизации и ускорению превращений. Обнаружение фрактального строения растворов асфальтенов в толуоле и его смесях с *n*-гептаном [104] свидетельствует о способности асфальтенов к интенсивным межмолекулярным взаимодействиям и формированию надмолекулярных структур.

### Закономерности распределения серы в нефтях

Химически связанная форма серы в виде S-органических соединений имеется в нефтях всех месторождений мира. При этом наблюдаются прямые корреляции между содержанием S, N, O, ароматических структур, металлов (V, Ni), асфальтосмолистых компонентов, величиной вязкости и плотностью нефтей [28, 31, 105–111]. Содержание серы прямо коррелирует с количественным соотношением V:Ni [61]. Концентрации серы и всех других указанных гетерокомпонентов в нефтяных фракциях также возрастают с их утяжелением, причем, ни общее количество серы в нефти, ни глубина ее залегания и геологический возраст, ни присутствие различного биоматериала (гумус, сапрпель) не изменяют характера этой зависимости [12, 61].

Следует отметить, что при зонировании территории юго-востока Западной Сибири по содержанию гетероатомных соединений в нефтях юрского комплекса [112] установлено, что относительные содержания отдельных составляющих для каждого класса гетерокомпонентов (S, N, O) существенно не различаются во всех зонах. Это явление легче объяснимо для нефтей, существенно не различающихся по возрасту, исходя из предположения об их образовании из малых молекул по реакциям конденсации.

Обнаруживается также определенная зависимость состава нефтей от глубины залегания. Чем ближе к поверхности Земли находится нефть, тем, как правило, выше концентрация S-содержащих, ароматических высокомолекулярных соединений и асфальто-смолистых веществ [28, 106, 113]. В [114] методами статистического и кластерного анализов для большого числа нефтеносных бассейнов убедительно показано, что на больших глубинах находятся нефти в среднем малосернистые и малосмолистые.

Нефти различного возраста отличаются распределением серы по фракциям [115]. В «древних» нефтях наблюдается более низкое в сравнении с «молодыми» содержание серы в легких фракциях и более резкое нарастание ее доли с повышением температуры кипения фракции, а также отсутствие H<sub>2</sub>S и относительная термическая стабильность серосодержащих соединений. Для «молодых» нефтей характерны неустойчивость и интенсивное выделение H<sub>2</sub>S при нагревании.

Одним из плохо объяснимых явлений до сих пор остается отсутствие олефинов в подавляющем большинстве нефтей. Видимо, это обусловлено их высокой реакционной способностью и вступлением в реакции гидрирования, взаимодействия с S и H<sub>2</sub>S.

Исходя из вышеизложенного о цепочке превращений S-соединений (тиолы → сульфиды → тиофены),

можно отметить связь состава этой группы соединений со степенью конденсированности нефтяной системы в целом, а характер превращений в указанном ряду определяет детерминированность ее формирования. Нефти, в зависимости от преобладания того или иного типа S-соединений (меркаптановые, сульфидные, тиофеновые), существенно различаются по степени конденсированности и фракционному составу [116].

Меркаптаны во всех нефтях сосредоточены в легких фракциях (до 200 °C). Меркаптановые нефти характеризуются наибольшим количеством светлых фракций, низким содержанием асфальтосмолистых компонентов и плотностью. В легких фракциях этого типа нефтей содержится значительная часть общей S (на порядок выше, чем в дистиллятах других нефтей). Так, в бензиновых дистиллятах меркаптановых нефтей находится в 50–70 раз больше серы, чем в соответствующих фракциях нефтей других типов. Меркаптановые нефти менее термостабильны, и в некоторых случаях содержат H<sub>2</sub>S и элементную S [116].

Нефти тиофенового типа отличаются «выветренностью», не содержат бензиновых фракций и «агрессивную серу», они наиболее термостабильны. В средних и высококипящих дистиллятах таких нефтей S-соединения на 85% состоят из производных тиофена [116].

Сульфидные нефти занимают промежуточное положение. В целом для всех нефтей с утяжелением фракций наблюдаются увеличение количества тиофенов и уменьшение доли меркаптанов. Доля тиофеновой S, кроме того, увеличивается с ростом общего ее содержания в нефти [117, 118], что можно объяснить углублением конденсации и увеличением ее скорости.

С повышением температуры кипения фракций состав S-соединений всех типов нефтей нивелируется. Такое «схождение» трудно объяснимо с позиций теории биогенного происхождения, т.к. следовало ожидать различий прежде всего именно в составе тяжелых фракций из-за различий в типах материнского биоматериала. Другим фактом, противоречащим органической теории, является нарастание доли меркаптанов с глубиной. Например, среди месторождений Западной Сибири нефть Уренгойской площади выделяется самым высоким содержанием меркаптанов, и именно она залегает наиболее глубоко [119]. Вместе с тем, по мере опускания осадочного слоя, ужесточения термических условий и предполагаемого этой концепцией углубления процесса созревания нефти в системе должны накапливаться термодинамически более стабильные компоненты, т.е. доля тиофеновых структур, в отличие от лабильных меркаптанов должна расти.

Детерминированность нафтидогенеза, проявляющаяся в однотипности ряда характеристик нефтей, в частности, в распределении S по фракциям, обусловлена особенностями превращений серы в углеводородной системе. Например, установлено, что молекулярные формы S, в случае ее смесей с алканами C<sub>9</sub>–C<sub>12</sub>, зависят от количества атомов углерода, а физико-химические свойства системы, в том числе способность продуцировать H<sub>2</sub>S (без катализатора при 110–190 °C), изменяются «пилообразно» с max и min, приходящимися на четное или нечетное число атомов углерода [120]. Определяющая роль фактора четности-нечетности обнаруживается и в распределении *n*-ал-

канов [31, 105] и *n*-алкилбензолов [121] в нефтях. Для алканов и моноалкилбензолов так приходится на нечетные члены ( $C_{15}-C_{23}$ ), тогда как у метил-*n*-алкилбензолов — на четные ( $C_{14}-C_{22}$ ).

### Связь нефте- и рудообразования

На представлениях о связи рудо- и нефтегазообразования с глобальными процессами перераспределения энергии между геосферами, дифференциации вещества Земли и ее глубинной дегазации основывается развиваемая в ряде работ, в частности [79, 122—124], общая флюидодинамическая концепция формирования месторождений полезных ископаемых. В качестве свидетельств подчиненности единым законам рассматриваются факторы локализации скоплений нефти и руд в единой трансглобальной системе глубинных разломов, наличие крупных нефтегазоносных и рудоносных провинций, интенсивное проявление сульфидного оруднения в районах промышленных месторождений нефти, связь определенных руд с нефтью и углем [122], а также связанность формирования нефтегазовых провинций и образования обширной группы месторождений металлов, прежде всего халькофилов (Pb, Zn, Cu, Fe, Ni, Co), с одними и теми же флюидодинамическими системами [79, 125]. Авторы [125] считают, что подобная связь чаще всего парагенетическая, хотя и объясняют общие закономерности формирования рудных и нефтегазовых систем единым механизмом их образования, причем в соответствии с предложенной ранее флюидодинамической моделью нефтегазообразования, оно рассматривается как процесс низкотемпературной дефлюидизации осадочных пород, обогащенных остатками жизнедеятельности различных элементов биосферы [126].

Перенос и отложение рудного вещества по представлениям, развиваемым в [80], может осуществляться при активном участии металлорганических соединений, которые, образуясь при взаимодействии металлов с углеводородами в восстановительной среде, затем распадаются при эвакуации глубинных флюидов из зон высокого давления.

Распад глубинных флюидов, содержащих основную массу металлов в виде элементарных соединений, приводит к образованию различных углеводородных систем от твердых битумов до жидких и газообразных углеводородов и формированию рудонафтидных месторождений [127, 128]. Накопление металлов в таких системах определяется их природой и свойствами металлорганических соединений [127].

Генетическое единство руд и нефтегазовых месторождений не исключает достаточно выраженных региональных зональностей их размещения, что проявляется в закономерной смене в определенном направлении залежей руд и углеводородов, расположении рудных районов вокруг нефтегазоносных бассейнов, характерном для многих минерагенетических провинций [122, 123]. Указанные явления, как и неоднородность размещения полезных ископаемых в целом, являются отражением неоднородности состава флюидосферы и возникающего в недрах Земли теплового поля, что приводит к различиям в составе газовой фазы флюидов даже на горизонтальных сечениях разрезов из-за разной летучести компонентов [129].

Обусловленной геодинамикой глубинных флюидов можно считать и вертикальную зональность размещения залежей нефтегазовых систем: снижение плотности нефтей с глубиной, смена их газоконденсатной залежью, предвестницей газа. Как указывается в [15], объяснение этого явления в рамках органической теории противоречит известным к настоящему времени геологическим материалам, термодинамическим исследованиям и экспериментальным данным.

Следует отметить, что изменения масштабов генерации нефти, угля и руд Pb, Zn, Cu [57, 130] во времени свидетельствуют о симбатности этих изменений. Минимумы интегральной продуктивности процессов приходятся на мезозой (в 2—3 раза меньше, чем за палеозой и кайнозой).

На связь сульфидного оруднения и нафтидогенеза указывает извлечение битумоидных экстрактов, содержащих в частности *n*-алканы, из сульфидных руд черных курильщиков при отсутствии в их разрезе осадочных отложений [131]. В местах отсутствия осадочного чехла в тонком слое металлоносных структур и сульфидах имеются низкомолекулярные алканы и полициклические ароматические углеводороды, причем наибольшие концентрации последних приурочены к сульфидам [132]. При изучении состава сульфидных руд [133], кроме газообразных углеводородов обнаруживаются масляные и асфальтосмолистые компоненты, являющиеся концентраторами V и Ni. Данные металлы входят в группу «транзитных», они более подвижны при различных геологических процессах [134] и присутствуют в нефтях, главным образом, в виде металлопорфиринов.

Многочисленные случаи проявления сульфидной минерализации нефтевмещающих пород отмечены в [122]. Аномально высокие концентрации тяжелых металлов выявляются вблизи контура проекции нефтяных залежей на поверхность при глубине их залегания более 2 км, а околонефтяные воды обогащены V, Ni, Co и др. [135].

Несмотря на достаточную убедительность перечисленных выше свидетельств общности сульфидного рудогенеза и формирования углеводородных систем в литературе отсутствуют какие-либо химические обоснования этого явления. Суммируя все вышеизложенное, можно полагать, что именно S, насыщая исходные магмы и взаимодействуя в ходе эвакуации флюидов с их рудоносной составляющей с образованием сульфидных руд [62, 68, 74], наряду с этим вступает в реакции с углеводородным компонентом и ответственна за образование нефти. Таковым может быть объяснение генетической связанности данных видов полезных ископаемых и процессов их образования.

Реакции серы с углеводородной и рудоносной составляющими флюидов, очевидно, представляют собой своеобразный случай взаимодействующих процессов. Не ясно только, каков тип данного межреакционного взаимодействия. Являются эти реакции взаимно усиливающими или ослабляющими, как меняются их интенсивности в направлении к поверхности Земли и при смене физико-химических и термодинамических условий?

К проявлениям связанности нафтидогенеза с глобальными геохимическими процессами можно причислить закономерности географического и поясного распределения нефтей по физико-химическим свойст-

вам. Так, результаты геозонирования химического состава нефтяных систем Евразии показывают, что содержание серы, смол и асфальтенов растут по мере продвижения с востока на запад [110, 136]. Нарастание концентрации серы (с 2,3 до 6,4%) в этом направлении обнаружено также в битумах пермских отложений Татарстана [137]. Зоны с высокими или низкими значениями этих показателей обнаружены в поясах нефтенакпления, т.е. ассоциациях нефтегазоносных бассейнов, связанных с родственными во времени и пространстве крупными тектоническими элементами земной коры, в пределах которых процессы протекали одновременно под влиянием определенного геодинамического режима недр [138].

### Металлосодержание нефтей

Особого внимания заслуживают причины появления в нефтяных системах металлов, наблюдаемые закономерности их распределения по фракциям и типам нефтей и воздействие этих компонентов на углеводородные структуры. Недостаточное внимание к этому комплексу вопросов тормозит дальнейшее развитие представлений о нафтидогенезе в целом. Сторонники биогенной концепции считают, что металлосодержащие соединения образуются из тетрапиррольных структур биоматериала на тех или иных стадиях метаморфизма [25, 27, 139]. Так, авторы [27] полагают, что  $\text{Cu}$ -комплексы замещаются  $\text{Ni}$ - и  $\text{VO}$ -порфиринами на поздних стадиях. Однако, такой подход недостаточен для понимания всего, что связано с металлосодержанием нефти.

Исходя из представлений о мантийном происхождении нефти, присутствие в ней металлов, прежде всего  $\text{V}$  и  $\text{Ni}$ , может быть объяснено их наличием наряду с  $\text{CH}_4$ ,  $\text{S}$  и  $\text{N}$  в мантийных флюидах [38, 87, 88]. Как показали термодинамические исследования [87], металлы могут находиться в составе металлорганических соединений, термо- и бароустойчивых в  $\text{PT}$ -условиях верхней мантии. Ванадий, обнаруживаемый на глубине 3500–4500 м в вулканогенноосадочных структурах в составе порфириновых комплексов может быть продуктом не обычной трансформации биогенных молекул, а интенсивного магматизма [140]. В породах на территориях размещения нефтей эти металлы находятся также в составе порфиринов [141]. В некоторых случаях, например, во вмещающих породах обедненных ванадием нефтей Томской области, он отсутствует [20]. Следует отметить различия в миграционной активности  $\text{V}$  и  $\text{Ni}$  и пространственном распределении их в породах, где расположены залежи нефти [141, 142]. Так, при исследовании кернов методом масс-спектрометрии [142] обнаружено, что с уменьшением глубины увеличивается интенсивность пиков  $\text{V}$ , а изменения пиков  $\text{Ni}$  не наблюдалось.

Суммарное содержание  $\text{V}$  и  $\text{Ni}$  в нефтях монотонно возрастает с увеличением концентрации серы [23, 109, 118]. В большинстве нефтей ванадий преобладает [143]. Металлы сосредоточены в тяжелых фракциях. Значительная часть  $\text{VO}$ -порфиринов сосредоточена в дисперсной фазе, являющейся парамагнитной, а  $\text{Ni}$ -порфирины в большей степени приурочены к диамагнитной дисперсионной среде [144]. В [145] выявлено, что  $\text{VO}$ -порфирины связаны с высоко-, а  $\text{Ni}$ -порфирины с низкомолекулярной фракциями асфальте-

нов. Наблюдается прямая корреляция между содержанием серы и относительным количеством ванадия ( $\text{V}/\text{Ni}$ ) [23, 61, 117, 118, 146]. Ванадий преобладает в нефтях тиофенового типа [118]. С его присутствием связывают плотность и вязкость нефти. При ее переработке ванадий уходит в более конденсированные структуры по схеме: нефть  $\rightarrow$  мазут  $\rightarrow$  гудрон  $\rightarrow$  кокс  $\rightarrow$  зола [142].

Выделяют ванадиевый ( $\text{V} > \text{Ni}$ ) и никелевый ( $\text{Ni} > \text{V}$ ) типы нефтей. Принадлежащие к первому типу залегают на небольших и средних глубинах (1–3 км), являются тяжелыми и высокосмолистыми, а никелевые, находящиеся на больших глубинах, легкие, с низким содержанием  $\text{S}$ , смол и асфальтенов [111]. Обладая парамагнитными и каталитическими свойствами,  $\text{V}$  может входить в состав различных химических соединений и сложных макромолекулярных комплексов. В нефтях он помимо порфириновых комплексов присутствует в составе минеральных солей, а также  $\pi$ -комплексов [139].

Термодинамическое моделирование эволюции системы  $\text{C}-\text{H}-\text{N}-\text{O}$  [38] показало, что азот в  $\text{PT}$ -условиях нижней мантии становится одним из самых химически активных элементов. Поэтому образование  $\text{N}$ -содержащих структур и, в частности,  $\text{VO}$ - и  $\text{Ni}$ -порфиринов в процессе эволюции глубинных флюидов вполне допустимо.

К настоящему времени известны многочисленные каталитические процессы с участием порфиринов. Их свойства в значительной степени определяются особенностями геометрической и электронной структуры, способностью образовывать комплексы с лигандами различной природы и участвовать в межмолекулярных взаимодействиях. Макроциклический эффект придает порфиринам высокую термическую стабильность. Свойства  $\text{VO}$ -порфиринов, в частности, могут быть связаны с особенностями группы  $\text{V}=\text{O}$ , которая выходит из плоскости порфиринового комплекса и способна к донорно-акцепторному взаимодействию со структурами, имеющими как кислотный, так и основной характер [147].

Видимо, металл-порфирины, образовавшись, также как и асфальтены на определенной стадии нафтидогенеза, могут участвовать в дальнейшем формировании нефтяной системы. Например, установлена роль ванадиловых комплексов в процессах полимеризации и карбонизации нефтяных систем и выявлена связь между величиной коксуемости по Конрадсону и свободной энергией межфазового взаимодействия в подсистеме «ванадиловые парамагнитные комплексы — дисперсионная среда» [103].

Необходимо отметить также каталитическую активность сульфидов металлов в реакциях гидрогенолиза связи  $\text{C}-\text{S}$  и гидрирования углеводородных фрагментов  $\text{S}$ -соединений. Возможность существования данной формы металлов во флюидном потоке и окружающих породах вполне очевидна. В сравнении с активными в указанных реакциях сульфидами  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  и др. сульфид  $\text{V}$  обладает очень слабой активностью. Скорость разрушения связи  $\text{C}-\text{S}$  под его воздействием на три порядка ниже, чем в случае  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$  [148]. Известно, что ванадий, откладываясь на поверхности гетерогенных  $\text{Mo}-\text{Co}$  ( $\text{Ni}$ ) катализаторов в процессе гидрообессеривания нефтяных фракций, суще-

ственно снижает их активность. Вероятно, ванадий не препятствует образованию связи C—S и конденсационным процессам.

Никелевый тип нефти характеризуется меньшими конденсированностью и серосодержанием. Не исключено, что активность Ni в реакциях гидрирования и разрушения связей C—S (с выделением H<sub>2</sub>S) в случаях повышенного его количества во флюидном потоке по отношению к V служит причиной более низких серосодержания и конденсированности системы.

Протекание всего комплекса реакций с участием серы, углеводородов, металлов, сернистых соединений и продуктов их взаимодействий в процессе движения углеводородной смеси по каналам эвакуации эндогенного флюидного потока через различные термобарические рубежи обуславливает многокомпонентность реальных нефтей, которая является одной из причин стабилизации в определенных условиях и способности к самоорганизации, в соответствии с физико-химической теорией «сложных органических и нефтехимических систем» [149]. Явно выраженные устойчивые корреляции между количествами S, металлов (V, Ni) и другими параметрами состава нефтей дают основание рассматривать эти явления как генетические характеристики. Можно полагать, что сера и данные металлы выполняют системообразующую функцию уже на самых начальных стадиях образования нефти.

#### **Разнообразие природных углеводородов — отражение неоднородности состава глубинных флюидов**

Наряду с существованием двух принципиально отличающихся типов генерируемых ядром Земли флюидных систем (водородно-углеродного и водородно-сернистого) [71] имеется много вариантов количественного и качественного их составов и подсистем, отличающихся геохимической специализацией и физико-химическими свойствами [62]. Характер конечного углеводородного продукта должен, по-видимому, существенно зависеть от состава эндогенного флюида и, прежде всего, от соотношения количеств CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, S, N и металлов. При больших содержаниях S и металлов (главным образом V) во флюиде образуются высоковязкие нефти и битумы (мальты, асфальты, асфальтиты). Особенностью их состава помимо обедненности светлыми фракциями являются высокие содержания гетероатомов. Примером тому является асфальтит Оренбургской области [107]. Он практически не имеет примесей осадочной породы, содержит большое количество серы (7—8%) и 0,6% V (в 4—5 раз больше, чем в самых богатых V-содержащих рудах). Причем содержание ванадия в 6—7 раз выше, чем Ni.

Причиной формирования легких нефтей и газоконденсатов может являться дефицит серы во флюидном потоке. Локальные особенности физико-химических условий и характер каталитического воздействия могут определять формирование слабо конденсированных систем, например, при повышенном содержании Ni легко гидрируемая сера переходит в H<sub>2</sub>S, или превращения в системе алкан-сера идут в направлении образования олефинов и H<sub>2</sub>S. Появление сероводорода в реакционной смеси не благоприятствует протеканию конденсационных процессов (см. выше). Неудивительно поэтому, что в газоконденсатах (в частности, в Астраханском месторождении и месторо-

ждениях Оренбуржья) содержится много H<sub>2</sub>S (до 25%), а в некоторых природных газах (Техас) его количество превышает 80% [150]. Легкие малосернистые нефти также содержат H<sub>2</sub>S (иранская легкая, ливийская и др.), а более тяжелые высокосернистые нефти (арланская, чернушенская, бондюжская, радаевская, нефти Миссисипи, Калифорнии, Мексики, Венесуэлы и др.) не содержат его [116].

Площадная дифференциация в распределении скоплений углеводородных систем различного состава и фазового состояния является всеобщей закономерностью. Выделяются преимущественно или чисто нефтеносные и газоносные районы, обособленные во многих случаях друг от друга [151, 152]. С ними связаны основные разведанные запасы нефти и газа. При этом не отмечается различий в возрасте и составе осадочных пород, содержания в них органического вещества, степени его конденсированности, температур и давлений в осадочной толще [151], что не согласуется с концепцией биогенного происхождения углеводородных систем.

Другим вариантом определяющего влияния состава глубинного потока на формирование углеводородной системы можно считать образование залежей метангидратов. В бессернистом флюиде в соответствии с нашими представлениями о роли S в инициировании конденсационных процессов метан не должен превращаться в более высокомолекулярные соединения, а выделяться в атмосферу или образовывать залежи метангидратов. Глобальные запасы метангидратов по оценкам [75, 153] огромны (1,5—2,0 · 10<sup>16</sup> м<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>). Согласно [154] только метангидраты Мирового океана содержат не менее 10<sup>18</sup> м<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>, а запасы углерода в них на три порядка выше совокупного ресурса «углерода нефти, природного газа, торфа, угля, почвы, биоты моря и суши» и пр. В подгидратном состоянии количество CH<sub>4</sub> еще выше (в 3 раза). Как указывается в [154, 155], масштабы запасов CH<sub>4</sub> в земной коре, целый ряд геологических закономерностей в распределении метангидратов, а также аномальность газогидратной воды (в частности, сильная ее опресненность) свидетельствуют о глубинном генезисе CH<sub>4</sub> и миграции его по разломам и всем порам пород и донных осадков.

Вероятно, суммарные запасы CH<sub>4</sub> складываются из непосредственно генерируемого в глубинах Земли и образующегося в бессернистом флюиде по реакции метанирования из CO и H<sub>2</sub>. Опресненность метангидратной воды можно считать косвенным свидетельством реализации этой реакции.

В местах залегания метангидратов не следует, таким образом, ожидать наличия серы. Например, результаты исследования составов пластовых газов и вод крупнейшего месторождения (Мессояхского) метангидратов [156] показали отсутствие в газах S-содержащих компонентов, вода в 30% скважин не содержит сульфат-анион, а в остальных его содержание ниже 1% от всех анионов.

Сопоставление запасов углерода в нефтях, нефтеподобных продуктах и метангидратах показывает, что нафтидогенез составляет лишь незначительную долю процессов преобразования углеводородного компонента глубинных флюидов, представляя собой побочное явление в общем процессе дегазации Земли.

Предлагаемый в данной статье подход к объяснению генезиса нефти соответствует представлениям

[157] о главных факторах геодинамической обстановки нефтеобразования (наличие неиссякаемого источника исходного вещества, формирование гигантского «реактора», функционирующего длительное время, наличие физико-химических условий синтеза компонентов нефти).

Если образование нефти есть результат конденсационных превращений в природном «реакторе», в котором реакционная смесь движется с той или иной скоростью, то выход продукта и его состав должны зависеть не только от температуры, давления, количественного соотношения компонентов «исходной смеси», но и от скорости ее движения через реакционную зону («времени контакта»). В таком случае более низкая скорость может быть причиной меньшего количества образовавшейся нефти и большей ее конденсированности. Это предположение согласуется с данными о зависимости дебита нефти и содержания в ней асфальтосмолистых компонентов. Обнаружено [136], что при цикличности изменений этих показателей во времени пики содержания смол и асфальтенов совпадают с минимумами интенсивности нефтеобразования.

Случаем, в котором из-за целого ряда причин не реализуется «конденсационный потенциал» S, можно считать вулканическую деятельность. Независимо от типа вулкана она наблюдается в местах с хорошей проницаемостью земной коры: в областях столкновения тектонических плит, океанических впадинах, районах «горячих пятен», участках утонения земной коры. Сочетание этого фактора и высокой температуры мантийных струй (плюмов) приводит к быстрому попаданию в окислительные условия и сгоранию углеводородного компонента и S до CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и SO<sub>2</sub>. Например, в период активности вулкан Этна выбрасывает SO<sub>2</sub> в количестве до 20000 т/сут [158]. В областях активного вулканизма геотермический градиент может достигать 100 °С на 100 м [159], т.е. на два порядка превышать обычную его величину.

Одним из основных вулканических газов является также H<sub>2</sub>S, выбросы которого происходят в течение долгого времени после окончания активной вулканической деятельности [62]. На многих вулканах имеются значительные выходы самородной серы [68], а залежи ее обнаруживаются при бурении дна кратеров. По мнению авторов [21], значительная роль в вулканических процессах принадлежит H<sub>2</sub>, который выделяется из жерл вулканов в большом количестве еще перед извержением, а взрывы являются следствием мгновенной его реакции с атмосферным кислородом.

Необходимо обратить внимание на то, что в состав изливаемых магм входят, в основном, (помимо кремнезема) Fe, Mg, Cs, K, Rb и Ba [158], т.е. в заметных количествах не обнаруживаются наиболее характерные для нефтяных систем V и Ni.

Вместе с тем, в вулканических пеках и стерильно чистых пробах пеплов обнаруживаются органические соединения различного типа. Только за одно извержение выбрасываются сотни тысяч тонн насыщенных и ароматических углеводородов, а также десятки тонн порфиринов, аминокислот, аминокислот, пиримидинов и других органических соединений того же состава [17, 160], что указывает на возможность глубинного образования определенного количества перечислен-

ных веществ и в вулканических зонах. В вулканических газах есть и метан [80].

### Заключение

Существующее представление об эволюции изначально восстановленных мантийных флюидов как процессе их окислительного преобразования [21] и возможность конденсационных превращений углеводородной ветви глубинных флюидов под воздействием серы позволяют заключить, что нафтидогенез является частью единого комплекса окислительных процессов.

Впервые предложен подход, в котором в качестве одной из причин нафтидогенеза рассматривается взаимодействие эндогенных метана и серы.

На основании общей флюидодинамической концепции происхождения полезных ископаемых намечен подход к объяснению происхождения нефтегазовых систем, обоснованию генетической общности различных природных углеводородов и природы парагенезиса нефти и газа с сульфидным оруденением.

Не отрицая возможности образования некоторых компонентов нефти из биоматериала, следует признать, что масштабы глубинной углеводородной дегазации несопоставимы с ресурсами осадочного чехла [75, 151, 161]. Вклад биомассы при ее захвате миграционными потоками эндогенных нефтяных флюидов, по-видимому, незначителен в сравнении с грандиозными процессами разгрузки глубинных углеводородных флюидов, которые образуются в процессах дифференциации вещества Земли, а осадочные бассейны являются лишь местом скопления нефти и газа.

Дальнейшее развитие представлений о роли эндогенных флюидов и биоматериала в образовании залежей природных углеводородов должно способствовать интеграции взглядов и созданию общей теории нефтегазо- и угленосности Земли.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кропоткин П.Н. Советская геология, 1955, № 47, с. 104–125.
2. Порфирьев В.Б. В кн.: Проблемы миграции нефти и формирования нефтяных и газовых скоплений. М.: Гостоптехиздат, 1959, с. 165–123.
3. Кудрявцев Н.А. Глубинные разломы и нефтяные месторождения. Л.: Гостоптехиздат, 1963, 220 с.
4. Краюшкин В.А. В кн.: Генезис нефти и газа. М.: Недра, 1967, с. 441–447.
5. Кропоткин П.Н. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, т. 31, № 5, с. 540–547.
6. Пиковский Ю.И. Там же, с. 489–498.
7. Войтов Г.И. Там же, с. 533–540.
8. Голд Т. Там же, с. 547–556.
9. Чекалюк Э.Б. Там же, с. 556–562.
10. Краюшкин В.А. Там же, с. 581–586.
11. Валяев Б.М. Там же, с. 503–512.
12. Эйгенсон А.С. Хим. и технол. топлив и масел, 1998, № 3, с. 3–5.
13. Зубков В.С., Бычинский В.А., Карпов И.К. Геол. нефти и газа, 2000, № 2, с. 59–63.
14. Верзилин Н.Н., Окнова Н.С. Докл. АН, 2000, т. 371, № 2, с. 204–206.
15. Кочетков О.С., Алисиевич Л.Н., Гайдеек В.И., Юдин В.М. Геол. нефти и газа, 2000, № 5, с. 44–49.
16. Зубков В.С., Степанов А.Н., Карпов И.К., Бычинский В.А. Геохимия, 1998, № 1, с. 95–101.

17. Шахновский И.М. Мат. Межд. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ». Москва: ГЕОС, 2002, с. 446–447.
18. Пиковский Ю.И. Там же, с. 407–409.
19. Трофимук А.А. Избранные труды. Т.1, Новосибирск: изд. СО РАН, ГЕО, 2001, с. 384–393.
20. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я. Мат. V Межд. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 158–160.
21. Иванкин П.Ф., Назарова Н.И. Глубинная флюидизация земной коры и ее роль в петрогенезе, соле- и нефтеобразованиях. М.: ЦНИГРИ, 2001, 206 с.
22. Тиссо Б, Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981, 501 с.
23. Эйгенсон А.С. Хим. и технол. топлив и масел, 1991, № 5, с. 19–26.
24. Бгатов А.В. Философия науки, 1999, № 2, с. 80–90.
25. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А., Буркова В.Н. Мат. V Межд. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 68–71.
26. Кураколова Е.А., Буркова В.Н. Там же, с. 95–96.
27. Борисова Л.С. Там же, с. 27–28.
28. Немченко Т.Н. Геол. нефти и газа, 2000, № 2, с. 20–25.
29. Пуланова С.А. Нефтехимия, 2002, т. 42, № 6, с. 428–436.
30. Головки Ю.А. Мат. IV Межд. конф. «Химия нефти и газа», Томск, 2000. Scientific & Technical Translation, 2000, т. 1, с. 83–87.
31. Головки Ю.А., Певнева Г.С., Дун Ч. Там же, с. 226–230.
32. Соболева Е.В. Вест. МГУ, Сер.4, Геология, 2003, № 2, с. 29–37.
33. Чахмахчев В.А., Виноградов Т.Л., Тихомиров В.И. В кн.: Современные проблемы геологии нефти и газа. М.: Научный мир, 2001, с. 113–119.
34. Валяев Б.М., Чудецкий М.Ю. Мат. Межд. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 74–76.
35. Чернова Т.Г., Руденко А.П., Кулакова И.И. Там же, с. 271–273.
36. Кривошея В.А. Там же, с. 382–384.
37. Кулакова И.И., Руденко А.П. Там же, с. 170–172.
38. Зубков В.С. Геохимия, 2001, № 2, с. 131–145.
39. Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н. и др. Геология и геофизика, 1998, т. 39, № 11, с. 1518–1528.
40. Нестеров И.И. Геол. нефти и газа, 2004, № 2, с. 38–47.
41. Barker C., Dickey P. AAPG Bul., 1984, v. 68, № 1, p. 108–109.
42. Муслимов Р.Х. Топливо-энергетический комплекс, 2004, № 2, с. 44–46.
43. Зубков В.С., Лузин В.Ф., Андреев В.В. Нефть и газ в современном мире. Иркутск: Ирк. гос. ун-т, 2003, с. 23–45.
44. Kenney J.F., Shyuikov Ye.F., Kravushkin V.A. e. a. Energy, 2001, № 3, p. 26–34.
45. Studier M.H., Nayaatsu R., Anders E. Science, 1965, v. 149, № 3691, p. 1455–1459.
46. Hodgson G.W, Baker V.L. Nature, 1964, v. 202, № 4928, p. 125–131.
47. Hodgson G.W, Baker V.L. Ibid., 1967, v. 216, № 5110, p. 29–32.
48. Sugisaki R., Mimura K. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1994, v. 58, № 11, p. 2527–2542.
49. Engel M.H., Nagy V. Nature, 1982, v. 296, № 5860, p. 837–840.
50. Engel M.H., Masko S.A. Ibid., 1997, v. 389, № 6648, p. 265–268.
51. Philippi G.T. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1977, v. 41, № 1, p. 33–51.
52. Менделеев Д.И. Сочинения. Т. 10. Л.-М.: Изд-во АН СССР, 1949, с. 302–310.
53. Ионе К.Г., Мысов В.М., Степанов В.Г., Пармон В.Н. Нефтехимия, 2001, т. 41, № 3, с. 178–184.
54. Руденко А.П., Кулакова И.И. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, т. 31, № 5, с. 518–526.
55. Руденко А.П., Кулакова И.И. Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, 1996, т. 37, № 6, с. 544–567.
56. Лапидус А.Л., Локтев С.М. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, т. 31, № 5, с. 527–532.
57. Флюидный режим земли и проблемы крупномасштабного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1991, 160 с.
58. Перчук Л.Л. Вест. МГУ, Сер. 4, Геология, 2000, № 4, с. 25–35.
59. Войтов Г.И. Геохимия, 2000, № 3, с. 309–316.
60. Кадик А.А. Там же, 2003, № 9, с. 928–940.
61. Эйгенсон А.С. Хим. и технол. топлив и масел, 1990, № 12, с. 19–25.
62. Летников Ф.А. Геол. рудн. месторожд., 2001, т. 43, № 4, с. 291–307.
63. Хаин В.Е. Вест. РАН, 2003, т. 73, № 9, с. 822–829.
64. Крылов О.В., Морозова О.С., Хоменко Т.И. Кинетика и катализ, 1994, т. 35, № 6, с. 805–820.
65. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2000, т. 44, № 1, с. 43–56.
66. Сливинский Е.В., Войцеховский Ю.П. Успехи химии, 1989, т. 58, № 1, с. 94–117.
67. Ионе К.Г. О роли водорода в техногенной эволюции Земли. Новосибирск: изд. СО РАН, 2003, 67 с.
68. Малышев А.И. Докл. АН, 2000, т. 374, № 5, с. 675–677.
69. Малышев А.И. Там же, 2004, т. 394, № 5, с. 669–672.
70. Жилева НА., Волнина Э.А., Кукина М.А., Фролов В.М. Нефтехимия, 2002, т. 42, № 6, с. 403–422.
71. Летников Ф.А. Мат. Межд. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 67.
72. Летников Ф.А. Топливо-энергетический комплекс, 2002, № 3, с. 39–40.
73. Соколов Б.А. Новые идеи в геологии нефти и газа. М.: Изд. МГУ, 2001, 480 с.
74. Сорохтин О.Г., Старостин В.И., Сорохтин Н.О. Изв. секции наук о Земле РАЕН, 2001, № 6, с. 5–25.
75. Валяев Б.М. Геол. нефти и газа, 1997, № 9, с. 30–37.
76. Арутюнов В.С. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2001, т. 45, № 1, с. 55–63.
77. Рябчиков И.Д. Геол. рудн. месторожд., 2001, т. 43, № 3, с. 195–207.
78. Рябчиков И.Д. Геохимия, 2003, № 9, с. 923–927.
79. Соколов Б.А., Старостин В.И. Вест. МГУ, Сер. 4, Геология, 2000, № 4, с. 40–45.
80. Слободской Р.М. Элементоорганические соединения в магматогенных и рудообразующих процессах. Новосибирск: Наука, 1981, 133 с.
81. Кизильштейн Л.Я. Геохимия, 2001, № 12, с. 1340–1346.
82. Кабышев Б.П., Кабышев Ю.Б., Ульмишек Г.Ф. В кн.: Современные проблемы геологии нефти и газа. М.: Научный мир, 2001, с. 235–243.
83. Королев Ю.М. Нефтехимия, 2001, т. 41, № 4, с. 258–263.
84. Реакции серы с органическими соединениями. Под ред. М.Г. Воронкова, Новосибирск: Наука, 1979, 364 с.
85. Шмидт Ф.К., Лурье М.А. Мат. Всерос. симп. «Химия органических соединений кремния и серы», Иркутск, СО РАН, 2001, с. 183.
86. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. Нефтехимия, 2002, т. 42, № 6, с. 423–427.
87. Зубков В.С. Руды и металлы, 2001, № 1, с. 76–82.
88. Летников Ф.А., Дорогогокупец П.И. Докл. АН, 2001, т. 378, № 4, с. 535–537.
89. Савченко В.И., Диденко Л.П., Завьялова Л.В. Кинетика и катализ, 1996, т. 37, № 2, с. 165–170.
90. Kondo T., Mitsudo T. Chem. Rev., 2000, v. 100, № 8, p. 3205–3220.
91. Туманов В.Е., Денисов Е.Т. Нефтехимия, 2003, т. 43, № 6, с. 406–411.
92. Воронков М.Г., Дерягина Э.Н. Успехи химии, 2000, т. 69, № 1, с. 90–104.
93. Диденко Л.П., Савченко В.И., Завьялова Л.В. и др. Нефтехимия, 2003, т. 43, № 2, с. 119–123.

94. Куц С.Д., Савченко В.И. Изв. Ан СССР, Сер. хим., 1989, № 4, с. 976.
95. Савченко В.И., Диденко Л.П., Семенцова Л.А. Нефтехимия, 1998, т. 38, № 1, с. 68—74.
96. Дигуров Н.Г., Юмашев А.Б., Мазгаров В.М. и др. Там же, 1996, т. 36, № 5, с. 469—473.
97. Ан В.В. Мат. V Межд. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 86—87.
98. Кемалов А.Ф. Там же, с. 511—513.
99. Теляшев И.Р., Давлетшин А.Р., Обухова С.А. Мат. IV Межд. конф. «Химия нефти и газа». Томск, Scientific & Technical Translation, 2000, т. 1, с. 158—160.
100. Гуреев А.А., Ларина Н.М., Аби-Фидель Ю., Федоров А.А. Хим. и технол. топлив и масел, 2002, № 5, с. 32—34.
101. Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г. и др. Изв. АН, Сер. хим., 2000, № 5, с. 865—871.
102. Mimura K., Kato M., Sugisaki R. Geophys. Res. Lett., 1994, v. 21, № 18, p. 2071—2074.
103. Доломатов М.Ю. Физико-химические основы новых методов исследования сложных многокомпонентных систем, перспективы практического использования. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991, 72 с.
104. Barre L., Espinat D., Rosenberg E. Rev. De Inst. Franc. Du Petrol, 1997, v. 52, № 2, p. 161—172.
105. Дробот Д.И., Преснова Р.Н., Конторович А.Э. и др. Геохимия нефтей, конденсатов и природных газов рифейвендских и кембрийских отложений сибирской платформы. М.: Недра, 1988, 241 с.
106. Красноярова Н.А., Серебренникова О.В., Николаева Т.Л. и др. Нефтехимия, 1999, т. 39, № 1, с. 23—27.
107. Бурван О.В., Антипенко В.Р., Лукьянов В.И., Томсон Г.А. Мат. IV Межд. конф. «Химия нефти и газа». Томск, Scientific & Technical Translation, 2000, т. 1, с. 222—225.
108. Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Голушкова Е.Б. Там же, с. 412—415.
109. Николаева Т.Л., Гулая Е.В., Серебренникова О.В. Нефтехимия, 2001, т. 41, № 2, с. 103—108.
110. Полищук Ю.М., Яценко И.Г. Там же, 2001, т. 41, № 4, с. 271—276.
111. Нуkenов Д.Н., Пуанова С.А. Современные проблемы геологии нефти и газа. М.: Научный мир, 2001, с. 347—353.
112. Стрельникова Е.Б., Стахина Л.Д. Геол. нефти и газа, 2004, № 4, с. 23—26.
113. Камьянов В.Ф., Горбунов Л.В., Шаботкин И.Г. Нефтехимия, 1996, т. 36, № 1, с. 3—9.
114. Полищук Ю.М., Яценко И.Г. Геол. нефти и газа, 2001, № 5, с. 40—44.
115. Эйгенсон А.С., Шейх-Али Д.М. Хим. и технол. топлив и масел, 1988, № 10, с. 29—34.
116. Сираева И.Н., Улендеева А.Д., Парфенова М.А. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 2002, № 9, с. 33—39.
117. Стрельникова Е.Б., Серебренникова О.В., Стахина Л.Д. и др. Мат. V Межд. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 83—85.
118. Николаева Т.Л., Гулая Е.В., Томсон Г.А., Серебренникова О.В. Там же, с. 98—100.
119. Герасимова Н.Н., Николаева Т.Л., Коваленко Е.Ю. и др. Нефтехимия, 2003, т. 43, № 4, с. 266—272.
120. Перов Э.И., Мощенская Н.В., Ирхина Е.П., Смородинов В.С. Там же, 2001, т. 41, № 5, с. 384—388.
121. Остроухов С.Б. Мат. IV Межд. конф. «Химия нефти и газа». Томск, Scientific & Technical Translation, 2000, т. 1, с. 349—351.
122. Корытов Ф.Я. Руды и металлы, 1999, № 4, с. 60—64.
123. Бескровный Н.С. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, т. 31, № 5, с. 569—574.
124. Летников Ф.А. Докл. АН, 2000, т. 370, № 2, с. 212—215.
125. Старостин В.И., Соколов Б.А. Изв. секции наук о Земле РАЕН, 1998, № 1, с. 12—22.
126. Соколов Б.А. Вестн. МГУ, Сер.4, Геология, 1996, № 4, с. 28—36.
127. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Бурмистенко Ю.Н. Советская геология, 1988, № 3, с. 33—42.
128. Зубков В.С., Андреев В.В. Мат. Межд. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 451—453.
129. Вартанян Г.С. Отечеств. геол., 2000, № 6, с. 14—22.
130. Мустафин И.С. Докл. АН, 1948, т. 60, № 6, с. 1015—1017.
131. Баженова О.К., Соколов Б.А. Геол. нефти и газа, 2002, № 1, с. 2—8.
132. Пиковский Ю.И., Чернова Т.Г., Алексеева Т.А., Верховская З.И. Геохимия, 2004, № 10, с. 1106—1112.
133. Валитов Н.Б. Докл. АН, 1999, т. 365, № 6, с. 810—812.
134. Интерпретация геохимических данных. М.: Итерметинжиниринг, 2001, 288 с.
135. Путиков О.Ф., Вешев С.А., Ворошилов Н.А. и др. Докл. АН, 2000, т. 370, № 5, с. 668—671.
136. Полищук Ю.М., Яценко И.Г. Геол. и геофизика, 2003, т. 44, № 7, с. 695—701.
137. Каюкова Г.П., Нигмедзянова Л.З., Романов Г.В. и др. Мат. IV Межд. конф. «Химия нефти и газа», Томск, Scientific & Technical Translation, 2000, т. 1, с. 218—221.
138. Яценко И.Г., Ан В.В., Торовина И.Л. Мат. V Межд. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 164—167.
139. Козлов В.А., Батракова Л.Х., Нуржанова С.Б., Шаховцева Ж.В. Мат. V Межд. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 473—475.
140. Серебренникова О.В., Казаков А.М., Филипова Т.Ю., Туров Ю.П. Докл. АН, 2001, т. 379, № 5, с. 659—661.
141. Шикалин А.В., Серебренникова О.В., Казаков А.М. Мат. IV Межд. конф. «Химия нефти и газа», Томск, Scientific & Technical Translation, 2000, т. 1, с. 198—202.
142. Билотас О.П., Цыро Л.В., Унгер Ф.Г. Там же, с. 101—103.
143. Конторович А.Э., Борисова Л.С., Данилова В.П. и др. В кн.: Современные проблемы геологии нефти и газа. М.: Научный мир, 2001, с. 120—124.
144. Еришова О.А., Антипенко В.Р., Лукьянов В.И., Герасимова Н.Н. Мат. IV Межд. конф. «Химия нефти и газа», Томск, Scientific & Technical Translation, 2000, т. 1, с. 278—282.
145. Галимов Р.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Казань, 1998, 43 с.
146. Векуленкова Д.И., Николаева Т.Л., Томсон Г.А., Серебренникова О.В. Мат. V Межд. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 122—124.
147. Knosinger H., Cordischi D., Vielhaber V. Catal. Today, 1990, v. 7, № 4, p. 447—466.
148. Старцев А.Н., Захаров И.И. Успехи химии, 2003, т. 72, № 6, с. 579—601.
149. Доломатов М.Ю. Химическая физика многокомпонентных органических систем. Информационно-издательский центр, Башкортостан, 2000, 124 с.
150. Гончаров В.С., Есиков А.Д., Ильченко В.П. Мат. Межд. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 301—303.
151. Завьялов В.М. Там же, с. 325—327.
152. Никонов В.Ф. Там же, с. 397—399.
153. Макогон Ю.Ф. Докл. АН, 2003, т. 390, № 1, с. 85—89.
154. Краюшкин В.А. Мат. Межд. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 380—382.
155. Дмитриевский А.Н., Валяев Б.М. Там же, с. 319—322.
156. Агалаков С.Е., Курчиков А.Р., Бабуринов А.Н. Геол. и геофизика, 2001, т. 42, № 11—12, с. 1785—1791.
157. Молчанов В.И., Параев В.В. Вест. РАН, 2001, т. 71, № 6, с. 538—543.
158. Пфайффер Т. В мире науки, 2003, № 8, с. 76—78.
159. Константинов М.М. Природа, 2004, № 2, с. 27—30.
160. Резанов И.А. Наука в России, 2001, № 2, с. 32—38.
161. Валяев Б.М. Топливо-энергетический комплекс, 2003, № 3, с. 42—44.