

УДК 553.982

ЭНДОГЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ НАФТИДОВ В СВЕТЕ АБИОГЕННОЙ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕФТИ

Симонян Г.С.*Ереванский государственный университет, Ереван,**e-mail: Sim-gev@mail.ru*

В статье подробно анализируется несостоятельность биогенной теории образования нефти. Обсуждаются многочисленные теоретические и экспериментальные работы, в том числе последних лет, различных авторов, касающиеся теорий абиогенного образования нафтидов. Приведены уравнения химических реакций каждой гипотезы абиогенного образования нефти. Совместное образование руд и нафтидов в мантийных слоях Земли позволяет объяснить парагенезис нефти и углеводородных газов с точки зрения абиогенного происхождения. Показано, что нефть образуется в недрах Земли из глубинных мантийных флюидов и является возобновляемым ресурсом. Рассматриваются элементный химический состав и групповой состав, т.е. содержание в нефтях различных классов и групп соединений. Показано, что соотношение пяти главных элементов в нефти соответствует в среднем химической формуле « $\text{CH}_{1,76}\text{S}_{0,018}\text{O}_{0,009}\text{N}_{0,006}$ ».

Ключевые слова: нефть, генезис нефти, абиогенная нефть, азот, сера, никель, ванадий.

THE ENDOGENIC FORMATION OF NAPHTHIDES IN THE LIGHT OF ABIOTIC THEORY OF OIL FORMATION

Simonian G.S.*Yerevan State University, Yerevan, e-mail: Sim-gev@mail.ru*

The failure of the biogenic theory of oil formation is detailed analysis in article. Numerous theoretical and experimental works of different authors are discussed, including the works of the latest years, regarding the abiotic formation theories of naphthides. The equations of chemical reactions of each hypothesis of oil abiotic formation are given. The together formation of ores and naphthides in the mantle layers of Earth may us explain the paragenesis of oil and hydrocarbon gases in the light of abiotic genesis. It is shown oil forms from deep mantle fluids and is a renewable resource. The elemental chemical composition and group composition, i.e. the content of different classes and group-compounds in the oils are discussed. It is shown the ratio of five main elements in the oil It corresponds to an average chemical formula « $\text{CH}_{1,76}\text{S}_{0,018}\text{O}_{0,009}\text{N}_{0,006}$ ».

Keywords: oil, genesis of oil, abiotic oil, nitrogen, sulfur, nickel, vanadium.

Введение

Нефть относится к группе горных осадочных пород вместе с песками, глинами, известняками, каменной солью и др. Она обладает одним важным свойством – способностью гореть и выделять тепловую энергию. Среди других горючих ископаемых она имеет наивысшую теплотворную способность. Например, для подогрева котельной или другой установки требуется нефти значительно меньше по весу, чем каменного угля.

Нефть представляет собой смесь низко- и высокомолекулярных соединений, относящихся к различным гомологическим рядам. Низкомолекулярные соединения представляют собой, в основном, парафиновые, нафтено-парафиновые и ароматические углеводороды. Высокомолекулярная часть нефти состоит из высокомолекулярных парафиновых углеводородов, моно- и конденсированных нафтенопарафиновых, моно- и бициклических ароматических углеводородов ряда бензола и нафталина, смол и асфальтенов. Таким образом, нефть – это

сложная многокомпонентная смесь, которая в зависимости от внешних условий проявляет свойства молекулярного раствора или дисперсной системы. В составе нефти обнаружено свыше 1000 индивидуальных органических веществ, содержащих: углерод, водород, кислород, азот, серу и более 60 элементов [25,47,55].

Теории происхождения нефти

В настоящее время достаточно хорошо известно, как и в каких геологических условиях скапливается нефть. Вопрос же о происхождении нефти до сих пор окончательно не решен. Решение этого вопроса позволит облегчить поиск и разведку нефтяных месторождений, оценить их запасы, правильно организовать добычу и переработку.

Многочисленные теории о происхождении нефти делятся на две основные категории – органического (биогенного) и неорганического (абиогенного) происхождения [11,19,20,55,62].

Сторонники органической гипотезы считают, что источниками происхождения нефти были остатки растений и животных,

скопившихся в течение многих миллионов лет на дне водоемов в прошлые геологические эпохи в виде ила [11]. В случае органической концепции происхождения нефти предполагается существование определенных литологических толщ, богатых органическим веществом, преобразование которого дает начало нефтеобразующим углеводам.

Однако анализ фактического материала по геологическим разрезам нефтегазоносных районов различных стран мира не позволяет согласиться с этим утверждением. В частности, этому противоречит и тот факт, что нефтемещающими являются комплексы пород разных формаций (песчаные, глинистые, карбонатные и другие) либо без органического вещества, либо с незначительным количеством его присутствия. В связи с этим любая попытка ограничить генезис и локализацию нефти с распространением пород какой-либо формации не подтверждается фактическим материалом.

Иногда нефтеносными являются аркозовые гравийники и дресва, образовавшиеся за счет перемива гранитов и гнейсов докембрия [19]. В персидском заливе отсутствует чехол осадочных пород, однако там сосредоточена половина мирового запаса нефти и газа [13]. С помощью геохимической биогенной модели можно объяснить лишь 5-7% запасов нефти в Саудовской Аравии.

В рамках биогенной теории не объясняется резкое уменьшение атомного соотношения C/H при переходе от нефтеобразующего органического вещества к нефти. Содержание углерода в нефтях колеблется в пределах 80-87%, а водорода в нефтях 10-14.5%. Из других элементов в нефтях чаще всего встречаются сера, кислород и азот. Содержание серы в нефтях достигает 0.03-8%, кислорода в нефтях 0.02-2%, а азота в нефтях не превышает 1% [47,55].

Простой математический расчёт показывает, что соотношение пяти главных элементов в нефти соответствует в среднем химической формуле « $\text{CH}_{1.76}\text{S}_{0.018}\text{O}_{0.009}\text{N}_{0.006}$ »:

$$\begin{aligned} \text{C} : \text{H} : \text{S} : \text{O} : \text{N} &= \frac{(80 + 87)}{(2 \times 12)} : \frac{(10.0 + 14.5)}{(2 \times 1)} : \frac{(0.03 + 8)}{(2 \times 32)} : \frac{(0.02 + 2)}{(2 \times 16)} : \frac{(0.03 + 1)}{(2 \times 14)} = \\ &= 6.96 : 12.25 : 0.125 : 0.063 : 0.041 = 1 : 1.76 : 0.018 : 0.009 : 0.006 \end{aligned}$$

В среднем около 18% массы организмов составляет углерод, 10-10.5% – водород, 70% – кислород, 0.05% – сера и 0.3% – азот [36].

Аналогичным расчетом получаем среднюю химическую формулу живого организма



или



Средняя химическая формула органического вещества в составе клеток микроорганизмов [56]:



Получается, что соотношения C/H при переходе от живого организма (C/H=0.7-0.8) и нефтеобразующего корегена (C/H=0.8-1) [65] к нефти (C/H=0.6) уменьшается. Уменьшение количества углерода и увеличение содержания водорода можно объяснить процессами катагенеза и термогенеза, в результате чего должно было скапливаться огромное количество сопутствующего углерода (на каждый килограмм нефти должно образоваться 500-700 г коксоподобного углерода). Однако, ни в нефтематеринской, ни в вмещающих породах не обнаруживается накопление образующего углерода. Большое количество кислорода в организмах можно объяснить тем, что кислород в биоматериале в основном находится в составе воды.

Содержание углерода в организмах на 1-2 порядка больше, чем азота, а в нефти – на три порядка. Количество серы в живом организме на три порядка меньше, чем углерода, а в нефти – на два порядка. В рамках биогенной теории происхождения нефти трудно объяснить, почему количество азота в биоматериале на порядок выше, чем серы, а содержание его в нефти на 2 порядка ниже. Маловероятно предполагать, что в процессе нефтеобразования одновременно протекают реакции «деазотирования» и «осернения».

Еще более затруднительно объяснить с позиций биогенной гипотезы парагенезис нефти и углеводородных газов с сероводородом, серой, сульфидами тяжелых метал-

лов и ископаемыми солями. Жизнь и соль – антагонисты. В соляных рассолах, из которых выпадает соль в соляных озерах, нет живых организмов, кроме рачков, живущих на поверхности воды. Уже одно это создает трудности для объяснения часто наблюдающегося совместного нахождения соли и нефти как в форме залежей, так и в форме незначительных проявлений нефти в соляных толщах независимо от структурных условий (Сибирская платформа, Рейнский грабен [20], Аван в Армении [16] и др.). Массовые сингенетические включения нефти и находящиеся под очень большим давлением нефтяных газов в каменные и калийные соли позиции органической теории совершенно необъяснимы. Естественно подчеркнуть, что с точки зрения глубинного происхождения ископаемых солей и нефти, этот парагенезис является вполне закономерным следствием общности происхождения газа, нефти и соли. Известны случаи возобновления запасов нефти на давно эксплуатируемых нефтегазовых месторождениях, а потом заброшенных в 40-50-е годы прошлого века, например, в Татарии, Чечне [7]. Когда нефть была открыта в Татарстане, ее запасы оценили в 709 млн. тонн для всей осадочной толщи. Однако, на сегодняшний день в Татарстане уже добыто почти в четыре раза больше нефти, чем было предсказано [7]. И заканчиваться татарская нефть не собирается в обозримом будущем. Биогенная теория не объясняет, каким образом и откуда в нефть попадают металлы и их соединения, в частности *VO*- и *Ni*-порфирины [44]. Согласно биогенной теории, металлопорфирины никеля и ванадия образовались в нефтях в процессе многоступенчатого замещения меди в ее комплексах и железа, и магния в гемах, и производных хлорофилла. Однако жизненно важные металлопорфирины, в том числе гемоглобин, как и хлорофилл, в составе нефти никогда не были обнаружены. Порфирины могут быть абиогенного происхождения: они синтезируются в соответствующих условиях и присутствуют в мантийных ксенолитах, а также входят в состав метеоритов.

Многочисленные факты парагенезиса нафтидов и различных металлов однозначно отвергают осадочно-миграционную биогенную гипотезу. Почти все химические элементы, присутствующие в нефти, есть и в ультраосновной магме и карбонатных породах.

Параллельно с образованием нефти образуются также руды ванадия [44,46,48], что объясняется тем, что наряду с метаном, аммиаком, сероводородом, серой и азотом ванадий также присутствует в мантийных флюидах [23]. Ванадий занимает первое место среди присутствующих в нефти металлов. Вместе с *Ni* он находится в количестве до $10^{-1}\%$, за ними на третьем месте находится *Fe* ($10^{-2}\%$) [10]. Отношение *V/Ni* является одним из основных параметров микроэлементного состава нефтей. Нефти резко различаются по величине *V/Ni*. Выделяют ванадиевые ($V > Ni > Fe$) или железистые ($Fe > V > Ni$) ($V > Ni$) и никелевые ($Ni > Fe > V$) или ($Fe > Ni > V$) типы нефтей. Никелевые – легкие с низким содержанием серы, смол и асфальтенов и азотистыми и залегают на больших глубинах, а ванадиевые нефти являются тяжелыми, высокосмолистыми, сернистыми и низкоазотистыми [23,24,49,50]. Около 25%-ов нефтей относится к тяжелым нефтям [55]. С целью типизации тяжелых ванадиевых нефтей в работе [39] было проанализировано около 200 проб нефтей разных нефтегазоносных провинций. Наиболее информативными оказались выявленные связи между содержаниями ванадия и серы. Выделяется пять типов ванадиеносных нефтей.

I тип характеризуется отношением:

$$C_v/C_s = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ и } C_s = 2-6\%.$$

II тип

$$C_v/C_s = (4-5) \cdot 10^{-3} \text{ и } C_s = 2-5\%.$$

III тип

$$C_v/C_s = (5-8) \cdot 10^{-3} \text{ и } C_s = (1,5-2)\%.$$

IV тип ванадиеносных нефтей

$$\text{с } C_v/C_s \text{ выше } 8 \cdot 10^{-1} \text{ и } C_s = 2-5\%.$$

Нефти различного происхождения с $C_v < 40$ г/т и $C_s < 1,3\%$ образуют V тип.

Если содержание ванадия превышает содержание никеля в нефти ($V/Ni > 1$), то нефтегазоносный бассейн относится к ванадиевому типу, если содержание ванадия меньше содержания никеля в нефти ($V/Ni < 1$), то нефтегазоносный бассейн относится к никелевому типу. Нефтегазоносными бассейнами России и прилегающих территорий с доминированием никелевых соединений являются Анадырско-Наваринский ($V/Ni=0,67$), Пенжинский ($V/Ni=0,23$) и Тимано-Печорский ($V/Ni=0,48$). Для нефтега-

зоносных бассейнов Балтийский ($V/Ni=2,37$), Волго-Уральский ($V/Ni=2,96$), Западно-Сибирский ($V/Ni=1,50$), Лено-Тунгусский ($V/Ni=2,66$), Охотский ($V/Ni=2,59$), Прикаспийский ($V/Ni=1,27$) и Северо-Кавказский ($V/Ni=1,19$) характерны высокие концентрации ванадия, а бассейны относятся к ванадиевому типу [67,68]. В нефти в свите Офисина в пределах Восточно-Венесуэльского бассейна среднее содержание ванадия и никеля составляет соответственно 335 и 80 г/т. В девонских нефтях Альберты в Канаде ванадий содержится в среднем количестве 13,6 г/т. В нефтях Иллинойса ванадия 0,35-1,5 г/т, а в арабских – 9,52-51 г/т. Зольный остаток нефтей из месторождений на западе США содержит 5-50% ванадия. Максимальное содержание ванадия в нефти – бкг/т. Обогащенные V, Ni тяжелые нефти Венесуэльской провинции тяготеют на севере к рудному поясу Анд, где развиты гидротермальные месторождения ванадиевых и никелевых руд. В пределах Уральского рудного пояса нефти содержат до 569 г/т ванадия, а твердые битумы содержат ванадий до 1230 г/т и никель до 1200 г/т. Ванадий присутствует почти во всех месторождениях нефти Западного Казахстана. В Бузачинской нефти содержится ванадий до 300 г/т, а в Акбулакской нефти до 400 г/т [33,42]. Основная форма нахождения ванадия в нефтях Западного Казахстана – четырехвалентная, в виде ванадил-иона [33,57]. Соотношение концентраций V и Ni в нефтях Западного Казахстана близко к таковому в Волго-Уральской провинции, а также Ирана, Кувейта, Анголы, Колумбии, Эквадора и Калифорнии. Закономерная связь V и Ni в нефтях из районов, удаленных друг от друга на тысячи километров и находящихся в различных географических и климатических условиях, говорит о том, что эти металлы и метан, а также другие углеводороды имеют мантийное происхождение. Исходя из концепции о мантийном происхождении нефти, присутствие в ней металлов, прежде всего V и Ni может быть объяснено их наличием наряду с метаном, аммиаком, H_2S , S и N в мантийных флюидах [12,23].

Академик Н.А. Шило [63], изучая многочисленные золоторудные месторождения, например, Витватерсранд Южной Африки, Мурунтау в Узбекистане, на глубине 4005-4300 м в гранитоидном массиве, показывает факт совместного нахождения золота и нафтидов. Так, в золотых рудниках Витватерс-

ранд откачивают до 500 миллионов кубометров углеводородных газов в год.

Высокотемпературные флюиды метаморфизуют породы, через которые проходят, и испытывают фазовые превращения. При понижении температуры образуются нефтегазовые и рудные залежи, рудные компоненты при этом могут переноситься как с жидкой, так и газовой фазой. Примерами образования нефтегазовых месторождений, месторождений золота и других металлов в преддуговых бассейнах может служить залив Кука на Аляске, Гуаякильский в Эквадоре [51]. Известны примеры образования руд в мощных (3-10 км) осадочных толщах, связанные с проникновением высокотемпературных (180-360°C) флюидов по глубинным разломам при отсутствии проявлений магматизма [26]. Надо думать, что указанный механизм массопереноса является причиной того, что в нефтяных залежах находят такие компоненты, как ртуть, редкоземельные элементы, золото, серебро, многие другие компоненты руд. Появление этих веществ в нефтяных залежах лишь отдельное звено в рассматриваемом процессе, они проникают в качестве дополнительных, более глубинных компонентов.

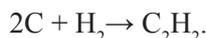
При исследовании геохимии ртути сначала была установлена ртутоносность ряда рудных месторождений различного состава и определена их приуроченность к глубинным разломам мантийного заложения. Были обнаружены ртуть-содержащие газовые и газонефтяные месторождения, которые так же, как и рудные, были приурочены к зонам глубинных разломов. Появление ртути в газах рассматривается как следствие ртутной дегазации Земли – углеводородная ветвь ртутной дегазации. Установлен новый генетический тип ртутных месторождений – ртутно-углеводородный, общим для которых является локализация в узлах пересечения глубинных разломов и приуроченность к ртутным поясам. При высоких концентрациях ртути в газах и нефтях на этих месторождениях обычно производится попутное извлечение ртути. Выделены ртуторудные пояса нового типа – по ртуть-содержащим месторождениям различного вещественного состава (рудно-газонефтяным), которые приурочены к линейным структурам планетарного масштаба [37]. На основании выше изложенного можно заключить, что совместное образование руд и нафтидов в мантийных слоях Земли позволяет объяс-

нить парагенезис нефти и углеводородных газов с точки зрения абиогенного происхождения.

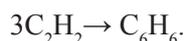
Абиогенная теория образования нефти

Впервые теория абиогенного происхождения нефти предложена в 1805 году немецким естествоиспытателем Александром Гумбольдом. Он высказал предположение, что нефть образуется на больших глубинах в магматических породах. Гумбольд наблюдал, как нефть сочилась из таких пород в Южной Америке, Венесуэле.

В 1866 году французский химик Марселен Бертло высказал предположение, что нефть образовалась в недрах Земли из минеральных веществ. После долгих поисков Бертло удалось синтезировать ацетилен из углерода и водорода в условиях высокой температуры вольтовой дуги:

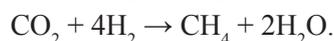
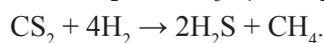
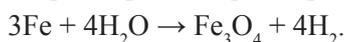
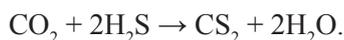


Он обнаружил, что газ ацетилен (ненасыщенный углеводород – C_2H_2) при низких температурах может переходить в тяжёлые углеводороды. В подтверждение своей теории он провел несколько экспериментов, искусственно синтезировав углеводороды из неорганических веществ. Синтез ацетилена и получение при его пиролизе бензола, а также других ароматических углеводородов (например, стирола, нафталина) стали экспериментальным обоснованием ацетиленовой теории Бертло:

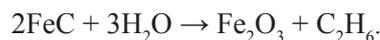
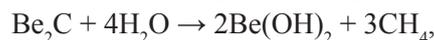
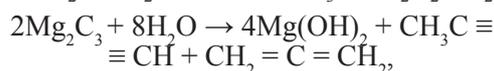
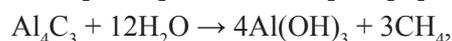
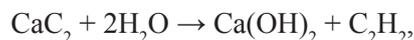


На этом основании он сделал вывод о том, что так образовались углеводородные соединения метеоритов и что, по-видимому, подобное происхождение имеют углеводороды на других планетах.

Французский химик Г. Биассон в 1871 году высказал идею о происхождении нефти путем взаимодействия воды, CO_2 и H_2S с раскаленным железом. Эксперименты по неорганическому синтезу углеводородов, проведенные этими исследователями, в значительной степени способствовали развитию гипотезы минерального происхождения нефти:

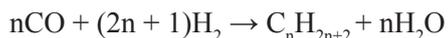


В 1877 г. на заседании Русского химического общества с изложением «минеральной» (карбидной) гипотезы происхождения нефти выступил Дмитрий Иванович Менделеев. Опираясь на конкретные геологические и химические факты, Менделеев писал: «...Образование нефти... более вероятно приписать действию воды, проникающей через трещины, образовавшиеся при подъеме гор, в глубь земли, до того металлогенного накаливания ядра земли, которое необходимо признать во внутренности земной...» [28]. По его мнению, вода проникала вглубь земли по трещинам в осадочных и кристаллических породах до магмы, где реагировала с карбидами тяжелых металлов, образуя углеводороды:



В 1892 г. русский учёный Соколов В.Д. предложил так называемую, «космическую» гипотезу [52], согласно которой углеводороды нефти образованы из углерода и водорода в эпоху формирования Земли и других планет. По мере охлаждения Земли углеводороды поглощались ею и конденсировались в земной коре. Впоследствии, когда образовалась земная кора, из магмы выделялись углеводороды, которые по трещинам в земной коре поднимались в верхние части, сгущались и там образовали скопления. В доказательство своей теории Соколов приводил факты обнаружения углеводородов в метеоритах.

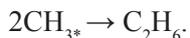
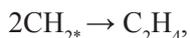
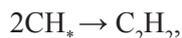
В наше время выдвинут целый ряд других гипотез о неорганическом происхождении нефти и газа в недрах Земли в результате химических реакций непосредственно из углерода и водорода в условиях высоких температур, давлений и каталитического действия оксидов металлов (Fe, Ni и др.). В основном все гипотезы неорганического происхождения нефти и газа базируются на следующих основных положениях: синтез углеводородов возможен на основе оксидов углерода и водорода, которые в тех или иных количествах присутствуют во флюидах, поступающих из недр земли:



в процессе Фишера-Тропша среди побочных продуктов образуется CO_2 . Степень протекания побочных реакций существенно зависит от природы катализатора и температуры процесса.

В середине XX века трудами выдающихся советских и российских ученых, таких как Н.А. Кудрявцев, В.Б. Порфирьев, А.А. Воробьев, Г.Н. Доленко, П.Н. Кропоткин, Б.М. Валяев, Э.Б. Чекальюк, В.С. Зубков, А.А. Маракушев, А.И. Тимурзиеви других возрождаются различные гипотезы абиогенного (космического, вулканического и магматогенного) происхождения нефти.

Николай Александрович Кудрявцев выдвинул магматическую гипотезу образования нефти [20]. В мантии Земли – в условиях очень высокой температуры углерод и водород образуют углеводородные радикалы – CH , CH_2 и CH_3 . По мере понижения температуры в верхних слоях эти радикалы соединяются друг с другом и с водородом.



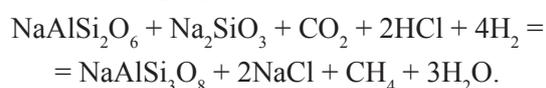
Но Кудрявцев обходит стороной вопрос, откуда, собственно, берется в этих радикалах водород. А.А. Воробьев выдвинул предположение, что в развитии нашей планеты немалую роль играли именно электрические процессы [6]. В результате сильных электрических разрядов возникают частицы плазмы, которые обладают высокой химической активностью. Это обстоятельство, в свою очередь, создает предпосылки для протекания таких реакций, которые невозможны при обычных условиях. По мнению Воробьева, метан при воздействии подземного электрического разряда может подвергнуться частичному дегидрированию, образуются свободные углеводородные радикалы – CH , CH_2 и CH_3 .

В середине 60-х годов Э.Б. Чекальюком выдвинута гипотеза о существовании тяжелых углеводородов в осадочном слое земной коры – в верхней мантии [62]. В результате экспериментальных исследований и в рамках термодинамической модели систем C-H , C-H-O обоснована возможность термодинамически равновесного существования тяжелых углеводородов в условиях верхней мантии. Исследования В.С. Зубко-

ва показали, что в условиях высоких температур и давлений метан не устойчив и молекулярный вес термодинамически равновесных углеродов увеличивается с ростом давления и температуры [12-15]. С понижением температуры и давления происходит распад тяжелых углеводородов. Во флюиде при мольном соотношении $\text{H/C} < 4$ из газовой фазы выпадает твердый углерод – алмаз или графит по схеме:

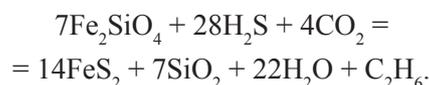


Александр Александрович Маракушев показал, что залежи солей и нефти в осадочных депрессиях пассивных континентальных окраин порождаются глубинными магматическими очагами на щелочной стадии их развития [26].



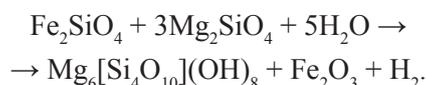
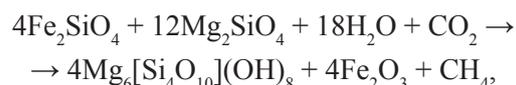
Естественно подчеркнуть, что с точки зрения глубинного происхождения ископаемых солей и нефти, этот парагенезис является вполне закономерным следствием общности происхождения газа, нефти и соли.

Показано, что Fe_2SiO_4 подвергается флюидной сульфуризации с генерацией сульфидных расплавов. Вовлечение в этот процесс оксидов углерода (CO_2 , CO) порождает углеводороды:



Подобными процессами определяется наблюдаемая пространственная связь углеводородов и сульфидных руд. Ими вносится существенный вклад в углеводородную специализацию депрессионных структур срединно-океанических хребтов [27].

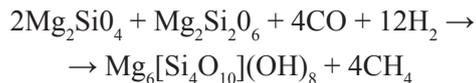
Химическая основа для абиогенных процессов нефти – серпентинизация из перидотитов, начиная с метаногенеза с помощью гидролиза оливина в серпентин в присутствии двуокиси углерода. Оливин состоит из форстерита и фаялита. В отсутствие двуокиси углерода образуется водород [53]:



Может образовываться также магнетит и магнезит.

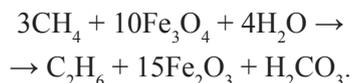
Скорость образования метана и водорода в океанической коре – до 10 млн т/год.

В работе [66] показано, что начало формирования офиолитового диапира связано с мантийной серпентинизацией дунит-гарцбургитовых ультрабазитов в восстановительных условиях в результате образования анионов (ОН) за счёт окиси углерода и водорода при участии никелиевого катализатора по схеме:



Образование антигорита с мельчайшими включениями (2-4 мкм) тэнита в условиях мантийной серпентинизации на глубинах 40-50 км подтверждено экспериментальными, термодинамическими данными ($T=450-600^\circ\text{C}$, $P=13-16$ кбар). В изученных серпентинах обнаружены H_2 , CH_4 .

Превращения метана в высшие n-алканы через дегидрирование метана в присутствии катализатора на основе переходного металла (например, Fe, Ni). Это можно назвать шпинель гидролизом. Магнетит, хромит и илтменит являются Fe-шпинель группа минералов, найденных во многих породах. Высокие концентрации магматических магнетита, хромита и ильменита обеспечивают абиотический крекинг метана в высшие углеводороды в гидротермальных условиях:

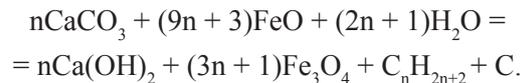


Можно заключить, что эти углеводороды, взаимодействуя при каталитической активности тонкодисперсных серпентинитов и железо-никелевых соединений (тэнит, пентландит, магнетиты), в условиях постоянно повышенных температур ($T>350^\circ\text{C}$) вследствие стадийного магматизма формировали все групповые компоненты нефти [66].

Следует отметить, что Арутюняном А.В. также принимается механизм дегидратации серпентинизированных ультрабазитовых серпентинитов на различных глубинах земной коры, вследствие которого происходит выделение геофлюидов, в том числе водородо- и углеродосодержащие. Этим механизмом автор объясняет и образование нефти в недрах Армении, отмечая, что в Армении нефть надо искать на глубинах приблизительно 10 км [4].

В работах [2,21] показано, что в мантийных условиях из FeO (вюстита), CaCO_3

(кальцита) и вода наряду с углеродом обнаруживаются также углеводороды, по реакции:

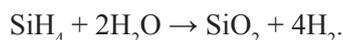
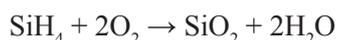


Автор работы [22], опираясь на космическую гипотезу В.Д. Соколова, предполагает, что источником углеводородов (нефти и газа) на Земле является органическое вещество космического происхождения, поступившее на Землю вместе с другим минеральным веществом из протопланетного газопылевого облака. Суть и причины формирования нефтяных и газовых месторождений и образования месторождений рудных полезных ископаемых одни и те же, это переход рудного вещества от рассеянного состояния к концентрированному в некотором ограниченном объеме разуплотненных пород.

Дмитрий Николаевич Тимофеев предполагает, что в нижней мантии от тепла ядра Земли, в результате распада карбидов, нитридов, гидридов и оксидов образуются газообразные соединения NO , N_2O , N_2O_4 , N_2O_5 , HCN , O_3 , N_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , HN_3 . При поднятии этих газообразных соединений, давление в них снижается, газы расширяются, из-за этого охлаждаются, и в условиях астеносферы по термодинамическим характеристикам элементы этих газов наиболее стабильны в виде соединений с большим молекулярным весом, которые получили название «нитронепть». В мантии также синтезируются металлоорганические соединения, органосилоксаны, карбонилы, которые растворяются в нитронепти. В нитронепти присутствуют непредельные углеводороды, перекиси, амины, гидразин, озон и нитропарафины (нитрометан, гексанитроэтан и т.д.), нитроароматические соединения (тринитротолуол, гексанитробензол и т.д.), нитроамины (гексоген- $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$, октоген- $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$), карбонилы $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, металлоорганические соединения, кремнеорганические соединения (органосилоксаны), сера, SO_3 .

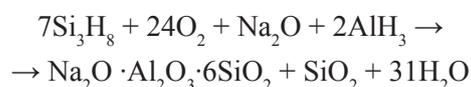
При поднятии нитронепти до глубин менее 10 км, нитронепть разлагается с образованием нефти, воды, N_2 , CO_2 рудных образований, гипсов и известняков. В случае избытка водорода в составе нитронепти происходит образование природного газа. При избытке кислорода нитронепть разлагается без образования углеводородов [58].

В работе [59] Д.Н. Тимофеев предлагает новую концепцию наличия в глубинах Земли подвижного вещества, основа которого – смесь различных соединений кремния с водородом – силанов (аналогов углеводородов) которому даётся название «силановая нефть». Как у метана, у силана есть ряд гомологов Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} , Si_5H_{12} , Si_6H_{14} ... Он образует и неопределённые соединения. Нахождение углерода в глубинах Земли в стабильном состоянии метана диктуется его термодинамическими характеристиками. По этим же законам в глубинах Земли кремний находится в состоянии силана. Большое положительное значение изобарного потенциала силана однозначно показывает на нахождение кремния в состоянии гидридов в мантии Земли, где температура высокая. На поверхности Земли силаны находятся не могут, поскольку самовозгораются или взрываются в контакте с атмосферой, а также реагируют с водой по реакциям:



Это отличает их от углеводородов, которые разлагаются медленно. Алюминий и железо могут взаимодействовать с поднимающимися веществами в геосферах мантии Земли с образованием подвижных соединений гидридов AlH_3 , FeH_3 или силинов, например, трисилина алюминия $\text{Al}(\text{SiH}_3)_3$ и трисилина железа $\text{Fe}(\text{SiH}_3)_3$. В поднимающемся подвижном веществе есть кислород, вероятно в свободном состоянии, в виде озона. Остальные, в том числе тяжелые элементы V, Cr, Ni, Pb, W, Pt, Hg, U ..., содержатся в подвижной фазе в малых количествах, в концентрациях, отражающих растворимость их в этих условиях. Смесь различных гомологов силана с подвижными соединениями алюминия и железа, кислородом, а также небольшим количеством соединений других элементов называется «Силановой нефтью». Показывается, что силановая нефть образуется путём экстракции ряда элементов Si, Al, Fe из геосфер мантии газами, исходящими при разрушении пород теплом ядра Земли. Дано объяснение происхождению корней материков и деплетированной мантии под океанами. Показано, что землетрясения в зоне Заварицкого, Беньофа происходят по причине взрывов здесь скоплений силановой нефти. Происходит быстрое поднятие силановой нефти и переход её в нестабильное состояние в

результате расходования кремния и выпадения SiO_2 при окислении силана, в оставшейся подвижной фазе увеличивается процентное содержание соединений углерода, в остатке получается нитронефть, имеющая большое содержание нитрованных углеводородов и некоторое количество остаточных силанов. Разложение нитронефти и силановой нефти происходит с выделением значительной энергии, что приводит к разогреву до высокой температуры окружающих пород из лёгких элементов Na, K, Ca, Mg. Породы лёгких элементов взаимодействуют с соединениями нитронефти и силановой нефти с образованием, при быстром разложении, расплавленных силикатных пород (магмы), например по реакции

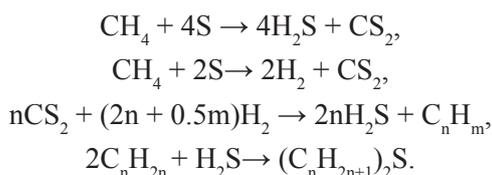


В ходе реакций образуется так же вода, CO, CO₂, N₂ которые при расширении в горячих пространствах магматических очагов вызывают землетрясения или, при прорыве на поверхность, вулканические проявления.

При разложении силановой нефти, сопровождающемся образованием силикатных пород, оставшаяся небольшая часть подвижной фракции, нитронефть накапливается в виде залежей на глубинах, примерно 5-30 км. Количество силановой нефти, поднявшейся и образовавшей силикатную кору Земли, примерно на два порядка больше, чем количество нитронефти, из которой образовались в коре соединения углерода.

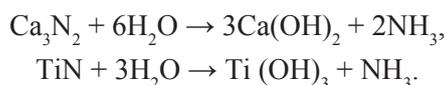
Нитронефть может со временем ближе просачиваться к поверхности Земли и разлагаться, образуя залежи углеводородов. Кроме углеводородов, при разложении нитронефти образуются карбонаты, азот, вода, углекислый газ и рудные залежи. Учитывая, что за время существования Земли на поверхность поднялось примерно 0,25·10²¹ кг углерода, количество нитронефти, поднимающейся из глубины к коре Земли, за год составляет около 55 миллионов тонн.

Михаил Абрамович Лурье и Федор Карлович Шмидт утверждают, что сера принимает участие в образовании нефти уже на начальных стадиях нефтегенеза, согласуется с данными о ее наличии в глубинных флюидах в виде H₂S и S [23,24]. Показано, что взаимодействие CH₄ с S при мантийных условиях приводит к образованию различных S-содержащих соединений и более высокомолекулярных углеводородов:



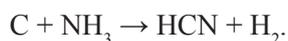
Геворгом Саркисовичем Симоняном установлено, что уже на ранних стадиях образования абиогенной нефти пары $N-Ni$ и $S-V$ выполняют системообразующую функцию [41,44,45].

Принимается, что азот, являясь одним из основных компонентов нефти, принимает участие в образовании нефти во всех стадиях нефтегенеза [40-50]. Так, по расчетам Сорохтина [53] в мантии количество азота приблизительно $4,07 \cdot 10^{21}$ г. В мантийных условиях возможны существования некоторых нитридов. Так, нитрид Fe образуется из смеси Fe и N при более 1700°C и 520 кбар [69], TiN в виде порошка, устойчив до 1300°C и 77 кбар [3]. Вода, проникая в глубь земли по трещинам в осадочных и кристаллических породах до магмы, реагирует с нитридами тяжелых металлов, образует аммиак:

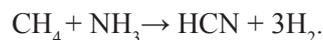


Термодинамическое моделирование эволюции системы $C-H-N-O$ [12-15] показало, что азот в PT -условиях нижней мантии становится одним из самых химически активных элементов. В составе мантийного газа относительно много N -содержащих углеводородов (дициан и дицианацетилен). В составе флюида, кроме N_2 , содержится значительное количество NH_3 . В последнее время на основе экспериментальных материалов вскрыта важная особенность летучих соединений H, C, N, O в продуктах плавления ранней мантии Земли – в силикатных расплавах [17, 18]. Так, в работе [18] показано, что при закалке алюмосиликатного расплава ($NaAlSi_3O_8$ 80 вес.%) + металлическая фаза $Fe(FeO$ 20 вес.%) + $H+C+N$ с добавлением азота (Si_3N_4 1, 3, 5, 7 вес.%), при высоком давлении, температуры и низких значениях химического потенциала кислорода образуются силикатные стекла с высокой концентрацией CH_4, H_2, NH_3, N_2 .

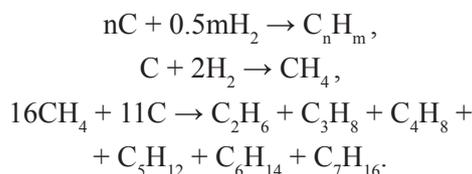
При 1000°C аммиак реагирует с углём, образуя синильную кислоту HCN и частично разлагаясь на азот и водород:



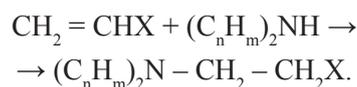
Непосредственное образование цианистого водорода из метана и аммиака основано на эндотермической реакции:



УВ могут синтезироваться и прямым взаимодействием углерода с водородом по реакции:

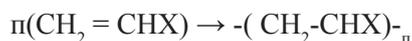


Как уже показано, в мантийных условиях возможно образование радикалов и бирадикалов (CH_3, NH_2, CH_2, NH). Взаимодействия образующихся радикалов с метаном и аммиаком приводят к получению алкиламинов, которые взаимодействуют с олефинами.

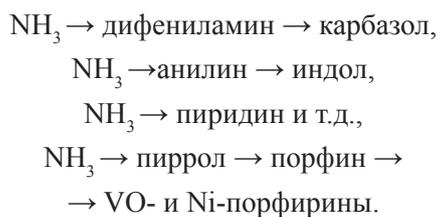


Этой реакцией объясняется отсутствие олефинов в подавляющем большинстве нефти.

Следует отметить, что в присутствии алкиламинов с пероксидами происходит полимеризация алкенов, с образованием высокомолекулярных веществ.



Из газообразных мантийных флюидов получают почти все азотистые соединения, входящие в состав нефти [35]:



Порфирины – самые распространенные пигменты в природе. К ним относятся гемоглобины, хлорофиллы, цитохромы и другие ферменты, они также присутствуют в выделениях животных, оперении птиц, раковинах моллюсков, нефти. Порфирины обнаружены не только в нефтях, но и в метеоритах осадочных (изверженных) горных породах, минералах эндогенного происхождения, а также в асфальтах, углях, торфе, сланцах, карбонатах, глубинных водах и т.д.

В молекуле любого порфирина имеется кольцо, которое составлено из четырех пир-

рольных фрагментов, которые соединены метиновыми мостиками в единую циклическую сопряженную систему, в основе которой лежит 16-членный макроцикл, включающий 4 атома азота (рис. 1). Родоначальник и простейший представитель порфиринов – порфин. В качестве заместителя могут выступать радикалы предельных и непредельных углеводородов, кислот, сложных эфиров, альдегидов, ароматических соединений т.д. Эти порфирины называются свободными порфириновыми основаниями и в природе встречаются довольно редко [1,5].

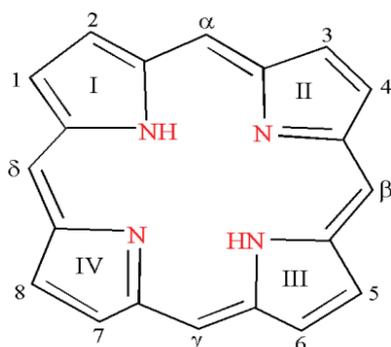


Рис. 1. Структурная формула порфина:
I-IV – пиррольные кольца в ядре порфина,
1-8 – атомы углерода ядра,
 α, β, γ и δ – атомы метиновых мостиков,
соединяющих пиррольные кольца

В природе порфирины находятся в виде металлокомплексов, образующихся при замещении иминовых водородов металлом. Например, белковые молекулы, включающие комплексы порфирина с магнием, – это зеленый пигмент хлорофилл, без которого был бы невозможен фотосинтез; комплексы порфирина с двухвалентным железом – гемоглобины, обеспечивающие ткани кислородом [5]. Комплекс порфирина с никелем – ключевая часть кофермента F430, играющего важную роль в метаболизме метана у бактерий [54]. Производные порфирина, содержащие кобальт, – витамин B_{12} , недостатка которого может спровоцировать анемию, нарушение функции мозга и нервной системы [1]. Единственный из известных порфиринов живых организмов, содержащий медь, это ярко-красный пигмент турацин, обнаруженный только в перьях экзотической африканской птицы турако.

Основными факторами, определяющими набор металлокомплексов геопорфиринов, являются, во-первых, количество и химические свойства металлов и, во-вторых,

термодинамическая и кинематическая стабильность отдельных металлопорфиринов в геологических условиях. Так, в восстановительных условиях нефтеобразования возможно наличие в этих условиях катионов кобальта, скандия, марганца, цинка, железа, ванадия и никеля [1,5,44,45]. Из этих металлов наименьшим радиусом характеризуются катионы никеля и ванадия и, вследствие этого, они легко внедряются внутрь порфиринового макроцикла нефти. Катионы никеля и ванадия обладают наивысшей энергией стабилизации лигандов в плоскоквадратных и октаэдрических системах и наиболее благоприятными электронными конфигурациями для комплексообразования с тетрапирролами. То есть образование металлокомплексов порфиринов с никелем и ванадием выгодно с энергетической точки зрения [5].

В природных нефтях преобладают металлоэтиопорфирины и металло дезоксофиллоэритроэтиопорфирины, содержащие изоциклическое кольцо, и с Ni^{2+} и $-VO^{2+}$ (рис. 2) в центре порфиринового ядра.

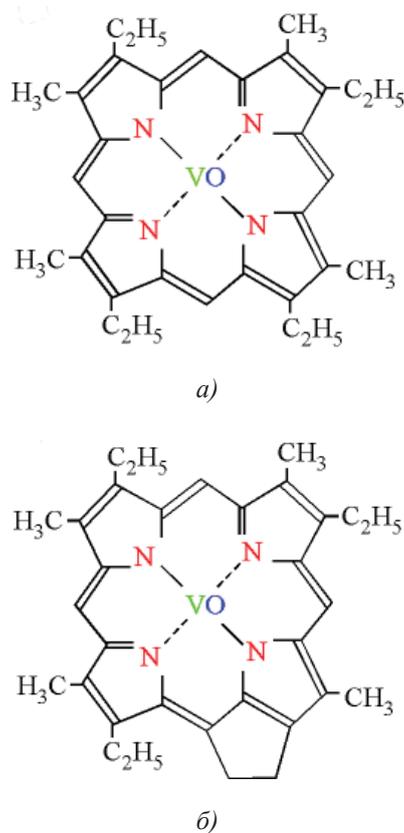


Рис. 2. Структурные формулы:
а – этиопорфирина ванадия,
б – дезоксофиллоэритропорфирина ванадия

Металлопорфириновые комплексы присутствуют в природных битумах в количестве до 1 мг/100 г, а в высоковязких нефтях – до 20 мг/100 г нефти; установлено, что 40% ванадилпорфиринов сосредоточено в дисперсных частицах, а оставшаяся их часть (и никель-порфирины тоже) содержится в дисперсной среде. Кстати, оба вида металлопорфиринов в составе асфальтенов вносят значительный вклад в поверхностную активность нефтей. Всернистых нефтях больше порфиринов в виде ванадиевого комплекса, а в малосернистых и особенно богатых азотом нефтях преобладают никелевые комплексы. Их концентрации одного порядка. Около 5-10% порфиринов нефти более конденсированные по отношению к алкилпорфиринам. Этим соединениям приписаны структуры бициклоалканопорфиринов, бензопорфиринов, циклоалканомонобензопорфиринов.

Следует особо отметить, что среди порфиринов биологического происхождения соединения с такими структурными особенностями не обнаружены. Металлопорфирины, имеющие в основе все пять перечисленных структур, представлены внефти в виде непрерывных изобарических серий. Начальные их члены содержат обычно 5-7 алкильных атомов углерода в боковых заместителях порфинного цикла, конечные – до 25-30. Максимальное содержание в каждом ряду приходится обычно на гомологи с 10-13 алкильными углеродными атомами [10].

Порфириновые комплексы нефти обладают каталитической активностью. Они играют определенную роль в процессе генезиса нефти. Данные металлы, *N* и *S* как в свободном состоянии, так и в составе различных соединений, обладают ярко выраженной каталитической активностью в различных реакциях. По количеству степеней окисления *V* напоминает азот. Известны соединения ванадия с +2, +3, +4 и +5 степенями окисления. Ванадий обладает способностью растворять водород, при этом образовывать гидрид с -3 степенью окисления. Соединения ванадия в степенях окисления +2 и +3 – сильные восстановители, в степени окисления +5 проявляют свойства окислителей [34]. В работе [29] было показано, что V_2O_5 , нанесенный на непористый стекловолокнистый носитель, обладает высокой каталитической активностью в температурном интервале 170-200°C, при окислении сероводорода до серы. Активность ванадиевых

катализаторов растет с ростом содержания V_2O_5 . Этим можно объяснить, что ванадиевые нефти являются тяжелыми и сернистыми. Интересно, что пары *Ni-N* и *V-S* по своим каталитическим свойствам являются своего рода антагонистами. В составе углеводородной системы их действия должны иметь разнонаправленный характер. *Ni* в свободном и связанном состояниях является катализатором гидрирующим агентом, а *N* и NH_3 – восстановительными агентами. В работе [30] установлено, что ванадилпорфириновые комплексы, синтезированные на основе нефтяных металлопорфириновых концентратов, стимулируют эпоксицирование в процессе окисления олефинов. Показано, что выходы полученных оксидов в зависимости от строения олефинов составляют 38-75%. Предложен механизм эпоксицирования при окислении олефинов в присутствии ванадилпорфириновых комплексов, допускающий образование протонированного диоксида адукта, в качестве промежуточного комплекса. В работе [31] показано, что в присутствии каталитической системы никель-порфириновый комплекс и бутиллития активно идет димеризация 1-бутена.

Никелопорфирины участвуют в образовании метана и других углеводородов, а также они играют определенную роль в реакциях диспропорционирования водорода в процессе генезиса нефти.

Таким образом показано, что нефть образуется в недрах Земли из глубинных мантийных флюидов и является возобновляемым ресурсом [40-50,60,61]. Мы, сторонники абиогенной теории образования нефти, смотрим в будущее с оптимизмом. Мы полагаем, что запасов нефти и газа нам хватит еще на долгие столетия.

Химический состав нефти

Основную часть нефтей составляют углеводороды, различные по своему составу, строению и свойствам, которые могут находиться в газообразном, жидком и твердом состоянии. В состав нефти входит свыше четырехсот углеводородных соединений. В зависимости от строения молекул они подразделяются на три класса – парафиновые, нафтеновые и ароматические. Но значительную часть нефти составляют углеводороды смешанного строения, содержащие структурные элементы всех трех упомянутых классов. По количественному

соотношению содержащихся в нефти различных групп углеводородов все нефти сгруппированы в четыре класса:

- 1) метановые, содержащие более 66% метановых углеводородов;
- 2) нафтеновые, содержащие более 66% нафтеновых углеводородов;
- 3) нафтно-метановые, в которых содержание метановых и нафтеновых углеводородов в сумме составляет более 66%;
- 4) все нефти «необычного состава», т. е. ароматические и др.

По содержанию парафина нефти подразделяются на три группы:

- 1) беспарафиновые – парафина до 1%;
- 2) слабопарафиновые – парафина 1-2%;
- 3) парафиновые – парафина свыше 2%.

По содержанию серы нефти делятся на две группы:

- 1) малосернистые – серы до 0,5%;
- 2) высокосернистые – серы более 0,5%.

По содержанию асфальтенов и смол выделяются три группы нефтей:

- 1) малосмолистые – смол менее 8%;
- 2) смолистые – смол 8-28%;
- 3) сильносмолистые – смол более 28%.

Алканы

Парафиновые углеводороды, или алканы – алифатические углеводороды, в молекуле которых атомы углерода связаны между собой и с атомами водорода одинарной связью [25,38,55]. В молекулах алканов атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации (рис. 3).

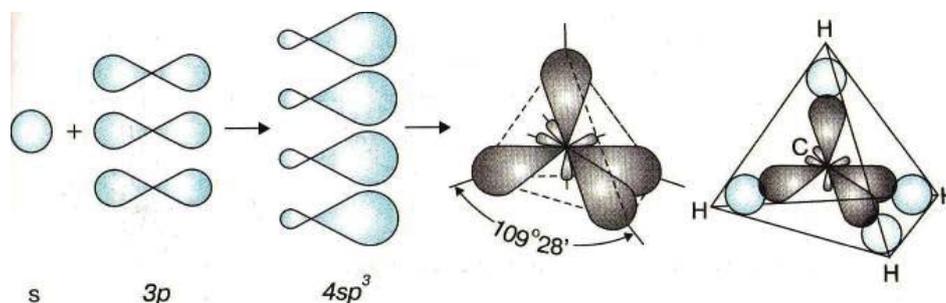
Общая формула парафинов C_nH_{2n+2} . В зависимости от количества атомов углерода в молекуле углеводороды могут принимать одно из трех агрегатных состояний.

Например, если в молекуле от одного до четырех атомов углерода ($CH_4 - C_4H_{10}$), то УВ представляют собой газ, от 5 до 16 ($C_5H_{12} - C_{16}H_{34}$) – это жидкие УВ, а если больше 16 ($C_{17}H_{36}$ и т.д.) – твердые (табл. 1). Общее содержание алканов в нефтях составляет 40-50% (об.), а в некоторых нефтях оно достигает 50-70%. Однако есть нефти, в которых содержание алканов составляет всего 10-15%. В основном нефть содержит двадцать-сорок индивидуальных нормальных и изомерных алканов, остальные присутствуют в незначительных количествах. Разветвленные алканы довольно широко представлены в нефтях, однако среди них хорошо изучены лишь низкомолекулярные C_4-C_{10} . Из слабоветвленного строения алканов в нефти наиболее часто встречаются метилзамещенные. Для подавляющего большинства нефтей метанового и нафтно-метанового типа изомеры гексана по относительному их содержанию распределяются в следующий ряд:

гексан > 2-метилпентан > 3-метилпентан >
> 2,3-диметилбутан > 2,2-диметилбутан.

Среди гептанов указанных типов нефтей также преобладают нормальные изомеры. Однако, в отличие от гексановой фракции, в разветвленных гептанах преобладает не 2-замещенный, а 3-замещенный изомер. Последовательность распределения изомеров гептана, в большинстве случаев, подчиняется следующему правилу:

Гептан > 3-метилгексан > 2-метилгексан >
> 2,3-диметилпентан > 3-этилпентан >
> 2,4-диметилпентан > 2,2-диметилпентан >
3,3- > диметилпентан > 2,2,3-триметилбутан.



sp^3 -Гибридизация орбиталей атома углерода и строение молекулы метана

Рис. 3. Гибридизация алканов

Таблица 1

Физические свойства нормальных алканов

Название	Химическая формула	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Плотность ρ_4^{20}
Метан	CH ₄	- 161,6	- 182,5	0,424
Этан	C ₂ H ₆	- 88,6	-183,2	0,546
Пропан	C ₃ H ₈	- 42,2	- 187,6	0,585
Бутан	C ₄ H ₁₀	- 0,5	- 133,3	0,579
2-метилпропан	C ₄ H ₁₀	-11,7	-139,4	0,563
Пентан	C ₅ H ₁₂	36,1	- 129,7	0,626
2-метилбутан	C ₅ H ₁₂	27,9	-159,9	0,620
2,2-диметилпропан	C ₅ H ₁₂	9,5	-16,6	0,613
Гексан	C ₆ H ₁₄	68,8	-95,3	0,659
2-метилпентан	C ₆ H ₁₄	60,0	-153,0	0,653
3-метилпентан	C ₆ H ₁₄	63,3	-118,0	0,664
2,3-диметилбутан	C ₆ H ₁₄	58,0	-128,5	0,661
2,2-диметилбутан	C ₆ H ₁₄	49,7	-99,9	0,649
Гептан	C ₇ H ₁₆	98,4	-90,6	0,684
2-метилгексан	C ₇ H ₁₆	90,1	-118,3	0,679
3-метилгексан	C ₇ H ₁₆	91,9	-119,4	0,687
3-этилпентан	C ₇ H ₁₆	93,5	-118,6	0,698
2,2-диметилпентан	C ₇ H ₁₆	79,2	-123,8	0,674
2,3-диметилпентан	C ₇ H ₁₆	89,8	-	0,695
2,4-диметилпентан	C ₇ H ₁₆	80,5	-119,2	0,673
3,3-диметилпентан	C ₇ H ₁₆	86,1	-134,5	0,693
2,2,3-триметилбутан	C ₇ H ₁₆	80,9	-24,9	0,690
Октан	C ₈ H ₁₈	125,7	-56,8	0,703
Нонан	C ₉ H ₂₀	149,5	-53,6	0,718
Декан	C ₁₀ H ₂₂	173,0	-30,3	0,730
Ундекан	C ₁₁ H ₂₄	195,8	-25,6	0,740
Додекан	C ₁₂ H ₂₆	214,5	-9,6	0,745
Тридекан	C ₁₃ H ₂₈	234,0	-6,0	0,757
Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	252,5	5,5	0,764
Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	270,5	10,0	0,769
Гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	287,0	18,1	0,775
Октадекан	C ₁₈ H ₃₈	317,0	28,0	0,777
Эйкозан	C ₂₀ H ₄₂	344,0	36,5	0,778
Пентакозан	C ₂₅ H ₅₂	259/2кПа	53,3	-
Триакоктан	C ₃₀ H ₆₂	304/2 кПа	65,9	0,780
Пентатриакоктан	C ₃₅ H ₇₂	331/2 кПа	74,6	0,781
Тетракоктан	C ₄₀ H ₈₂	-	80,8	-
Пентакоктан	C ₅₀ H ₁₀₂	421/2 кПа	93,0	-

В распределении изомеров октана, нонана и деканасуществуют довольно устойчивые закономерности. Общим для них является уменьшение отношения суммы мезозамещенных к сумме дизамещенных с ростом молекулярной массы. Из 18 изомеров октана обнаружено 17. Из 35 возможных изомеров нонана обнаружено 24.

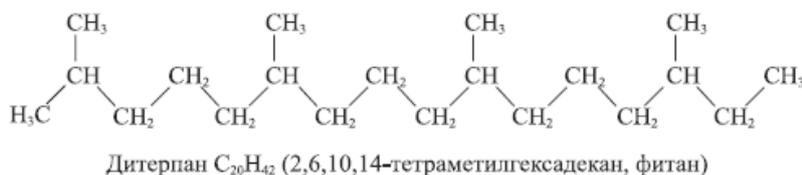
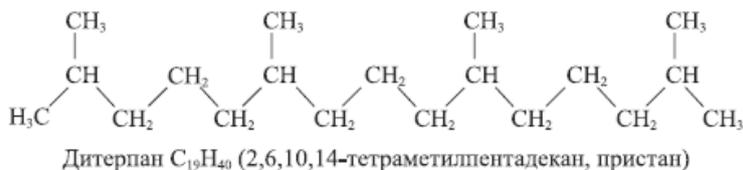
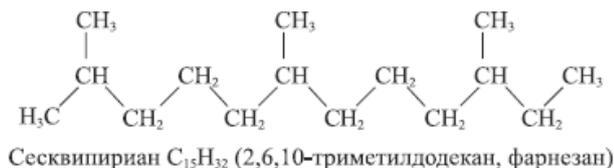
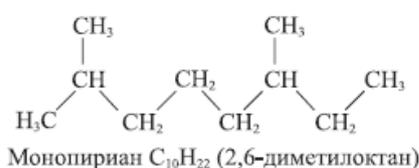
В нефтях метанового типа преобладают нормальные алканы (до 50%). В нефтях нафтенового типа содержатся преимущественно изоалканы (до 75% и более).

Так как нефти метанового типа относятся к старым нефтям, преобладание в них алканов нормального строения объясняют протеканием реакций отщепления боковых цепей у углеводородов изостроения. Преимущественное содержание изоалканов в нафтеновых нефтях свидетельствует, что они относятся к молодым, не претерпевшим ещё значительных превращений. В условиях пластового давления газообразные углеводороды растворены в нефти и в процессе её добычи выделяются вследствие снижения давления. Эти газы, которые сопровождают сырую нефть, называются попутными газами. Для этих газов характерно высокое содержание метана и наличие значительных количеств этана, пропана, бутанов и высших углеводородов вплоть до октана. Содержание жидких алканов в зависимости от месторождения нефти колеблется от 10 до 70%. Во всех нефтях присутствуют твёрдые алканы. Для всех твёрдых алканов укрепилось техническое название «**парафины**». Парафинами называют углеводоро-

ды состава $C_{17} - C_{35}$. Парафинов в нефтях содержится 0,1-5%. Однако встречаются высокопарафинистые нефти с содержанием 7-27% твёрдых парафинов. Твёрдые углеводороды с числом углеродных атомов $C_{36} - C_{55}$ называются **церезинами**. В состав церезинов входят алканы нормального и изостроения, которые могут содержать в молекуле циклоалкановые и ароматические структуры. По внешнему виду похожи на воск.

Парафины имеют температуру плавления 27-71°C. Нефтяные церезины имеют более высокую относительную молекулярную массу, а температура плавления их 65-88°C. При одной и той же температуре плавления церезины по сравнению с парафинами имеют более высокую плотность и вязкость. Отличаются они также и по строению кристаллов. Парафины образуют пластинки и пластинчатые ленты, переплетающиеся между собой. Кристаллы легкоплавкого парафина имеют большие размеры, чем тугоплавкого. Церезины же кристаллизуются в виде мелких игл, плохо соединяющихся между собой, и поэтому они не образуют прочных застывающих систем, как парафины. Церезин и парафин обладают различными химическими свойствами.

В нефти были обнаружены углеводороды изопреноидного строения. Содержание изопреноидных углеводородов в нефтях колеблется в пределах 3-4% и выше. Название «изопреноидные углеводороды нефти» весьма условно, оно отнесено к алканам разветвлённого строения, являющимся гидрированными аналогами изопреноидов.



Они обладают полиизопреновым скелетом, с характерным чередованием метильных заместителей в цепи через три метиленовые группы. К алифатическим изопреноидным углеводородам, найденным в настоящее время в нефтях, можно отнести 2,6-диметилалканы (C_5-C_{13}), 3,7-диметилалканы (C_{11}, C_{12}, C_{14}), 2,6,10-триметилалканы ($C_{14}-C_{18}$), 3,7,11-триметилалканы (C_{16}), 2,6,10,14-тетраметилалканы ($C_{19}-C_{25}$).

В парафиновых нефтях преобладают фитан – 2,6,10,14-тетраметилгексадекан ($C_{20}H_{42}$) и пристан – 2,6,10,14-тетраметилпентадекан ($C_{19}H_{40}$), а в нефтяных 2,6,10-триметилундекан, 2,6,10-триметилдодекан и 2,6,10-триметилтридекан.

Циклоалканы

Общее содержание нафтенов в нефтях составляет 25 – 75% (масс.).

Нафтены, или циклоалканы (табл. 2) – углеводороды, содержащие в молекуле циклы, построенные из атомов углерода, связанные между собой σ -связью. Следовательно, молекулы нафтенов, не имеющие заместителей, состоят из связанных между собой и замкнутых в кольца метиленовых групп CH_2 .

По сравнению с парафинами, нафтены имеют более высокую плотность и меньшую упругость паров и имеют лучшую растворяющую способность.

Таблица 2

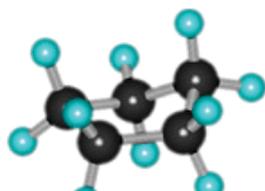
Физические свойства некоторых циклоалканов

Название	$T_{\text{плав}}$, °C	$T_{\text{кип}}$, °C	Плотность P_{4}^{20}
Циклопропан	-127	-33	0,6884
Циклобутан	-80	13	0,7038
Метилциклопропан	-177	0,7	0,6912
Циклопентан	-94,4	49,3	0,7454
Этилциклопропан	-149	35	0,6770
Метилциклобутан	-149	37	0,6931
Этилциклобутан	-143	71	0,7450
Метилциклопентан	-143	72	0,7488
Этилциклопентан	-138,4	103,4	0,7657
1,1-диметилциклопентан	-69,7	87,8	0,7523
цис-1,2-диметилциклопентан	-53,8	99,5	0,7723
транс-1,2-диметилциклопентан	-117,6	91,9	0,7519
Пропилциклопентан	-120,3	130,8	0,7756
Бутилциклопентан	-108,2	156,8	0,7843
Изопентилциклопентан	-	169,0	0,4840
Циклогексан	6,6	80,9	0,7781
Метилциклогексан	-126,6	100,8	0,7692
Этилциклогексан	-114,4	132,0	0,7772
1,1-диметилциклогексан	-33,5	119,5	0,7840
цис-1,2-диметилциклогексан	-50,1	128,0	0,7965
транс-1,2-диметилциклогексан	-89,4	125,0	0,7760
Пропилциклогексан	-94,5	154,7	0,7932
Бутилциклогексан	-78,6	179,0	0,7997
Пентилциклогексан	-	204,0	0,8040
Декалин	-40	186	0,8960
Адамантан	270	-	1,0800

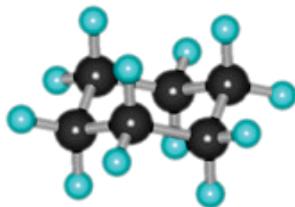
По числу циклов в молекуле циклоалканы подразделяются на моноциклические (общая формула C_nH_{2n}), бициклические (общая формула C_nH_{2n-2}) и полициклические (C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} и т.д.) (три-, тетра-, пента- и гексациклические с короткими боковыми цепями-терпаны, стераны).

Общая формула моноциклических циклоалканов C_nH_{2n} . При обычных условиях первые два члена C_3H_6 и C_4H_8 газы, (C_5H_{10} – $C_{16}H_{32}$) жидкости, начиная с $C_{17}H_{34}$ – твердые.

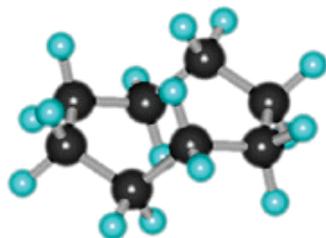
Моноциклические циклоалканы являются преобладающими компонентами нефти. Они представлены преимущественно метилзамещёнными циклопентанами и циклогексанами. Преобладают соединения, замещённые в положении 1,3 и 1,2,3.



Циклопентан



Циклогексан

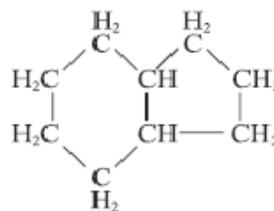
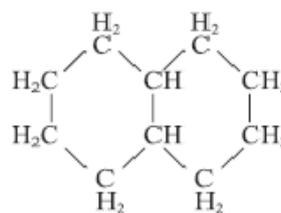
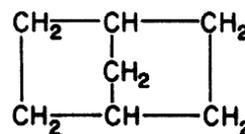


Циклооктан

Циклогексановые гомологи более распространены, чем циклопентановые. В небольшом количестве в нефтях найдены алкилциклопентаны.

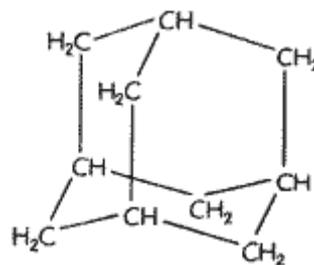
Из бициклических циклоалканов в нефтях найдены конденсированные декалин $C_{10}H_{18}$ (бицикло [4.4.0] деканан), пенталан (бицикло [3.3.0] окталан), гидриндан (бицикло [4.3.0] нонан), и мостиковый норборнан (бицикло [2.2.1] гептан), (бицикло [3.2.1] октан), (бицикло [3.3.1] но-

нан) и их гомологи. Наиболее широко распространены имеющие практическое значение декалины.

Гидриндан C_9H_{16} Декалин $C_{10}H_{18}$ Норборнан C_7H_{12}

Кроме конденсированных, бициклоалканы могут быть представлены в нефтях гомологами дициклопентила и циклогексила, циклопентилциклогексила и дициклогексилметана.

Из трициклических циклоалканов в нефтях обнаружен лишь адамантан $C_{10}H_{16}$ (трицикло [3.3.1.1] деканан) и его гомологи. Молекула адамантана очень устойчивая. Кристаллическая решётка у него такая же, как у алмаза.

Адамантан $C_{10}H_{16}$

Моноциклические циклоалканы с длинными боковыми цепями, а также циклоалканы сложной конденсированной структуры представляют собой при обычной тем-

пературе твёрдые вещества. Они являются компонентами парафинов и церезинов.

Ароматические углеводороды-арены

Общее содержание аренов в нефтях составляет 10-20% масс., а в ароматических нефтях их содержание доходит до 35%. Наиболее богаты аренами молодые нефти.

Ароматические углеводороды – соединения, содержащие в молекуле особую циклическую группировку из шести атомов углерода, которая называется бензольной группировкой (бензольное ядро) [25,38,55]. Каждый атом углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Он связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями (рис. 4).

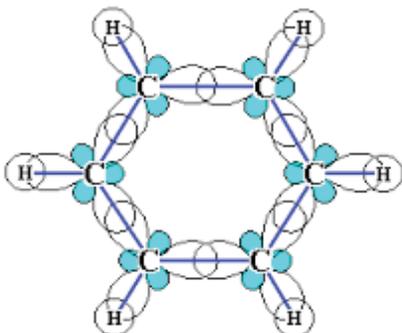


Рис. 4. Схема образования σ -связей бензола

В результате образуется плоский шестиугольник: все шесть атомов углерода и все σ -связи C–C и C–H лежат в одной плоскости. Электронное облако четвертого электрона (p -электрона), не участвующего в гибридизации, имеет форму гантели и ориентировано перпендикулярно к плоскости бензольного кольца. Такие p -электронные облака соседних атомов углерода перекрываются над и под плоскостью кольца. В результате шесть p -электронов образуют общее электронное облако и единую химическую связь для всех атомов углерода. Две области большой электронной плоскости расположены по обе стороны плоскости σ -связей. p -Электронное облако обуславливает сокращение расстояния между атомами углерода. В молекуле бензола они одинаковы и равны 0,140 нм. В случае простой и двойной связи эти расстояния составили бы соответственно 0,154 и 0,134 нм. Значит, в молекуле бензола нет простых и двойных связей (рис. 5).

Молекула бензола – устойчивый шестичленный цикл из одинаковых CH-групп, лежащих в одной плоскости. Все связи между атомами углерода в бензоле равноценны, чем и обусловлены характерные свойства бензольного ядра.

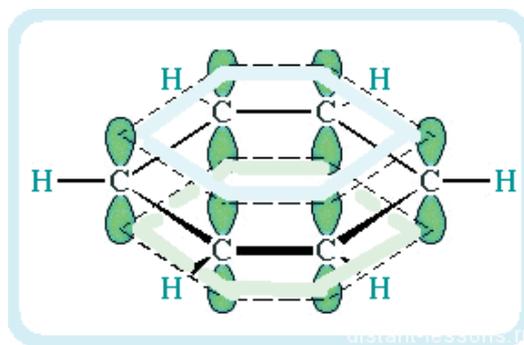


Рис. 5. Схема образования π -связей бензола

Различают одноядерные (одна бензольная группировка в молекуле) и полиядерные ароматические углеводороды, содержащие две или более бензольные группировки. В молекулах аренов в качестве боковых цепей могут находиться углеводородные радикалы с неразветвлённой или разветвлённой углеродной цепочкой, а также содержащие двойные или тройные связи и циклические группировки.

Общая формула моноциклических аренов C_nH_{2n-6} , где $n \geq 6$. Арены являются ненасыщенными соединениями (табл. 3). В нефти присутствуют все метилзамещённые изомеры бензола до $C_{10}H_{14}$ включительно. Толуол, м-ксилол и 1,2,4-триметилбензол представляют основные компоненты нефти. Среди дизамещённых гомологов бензола преобладают 1,3-, среди триалкилбензолов – 1,3,5 и 1,2,4-изомеры.

Полиядерные ароматические углеводороды (табл. 4) бывают несопряженными и сопряженными.

Углеводороды, в которых два или более бензольных кольца связаны простой связью, в соответствии с числом колец называют би-, тер- и т.д. фенилами, например: бифенил, п-терфенид. Ди- и полиарилалканы называются как арилзамещённые алканы: дифенилметан, дифенилэтан и их метилпроизводные, трифенилметан. арены, такие как нафталин (2), антрацен, фенантрен, флуорен(3), пирен, хризен, перилен(4) и их алкильные (главным образом, метильные) производные.

Таблица 3

Физические свойства некоторых аренов

Название	$T_{\text{плавл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Плотность ρ_4^{20}
Бензол	5,5	80	0.8765
Толуол	-95	110	0.8669
Этилбензол	-94	136	0.8665
<i>o</i> -Ксилол	-25	144	0.8802
<i>m</i> -Ксилол	-47	139	0.8642
<i>n</i> -Ксилол	13	138	0.8611
1,2,4-триметилбензол	-44	169	0.8758
1,3,5-триметилбензол	-45	165	0.8652
Пропилбензол	-99	159	0.8600
Изопропилбензол	-96	152	0.8620
трет-бутилбензол	-58	169	0,8669
<i>n</i> -бутилбензол	-89	183	0,8662
1-Метил-2-пропилбензол	-60	185	0.8747
1-Метил-3-пропилбензол	-61	182	0.8610
1-Метил-4-пропилбензол	-62	183	0.8584
1,2,3,4- тетраметилбензол	-6	205	0,9014
1,2,3,5- тетраметилбензол	-24	193	0.8906
1,2,4,5- тетраметилбензол	+79	197	-
<i>n</i> -амилбензол	-78	205	0,8618
Пентаметилбензол	-14	210	0,8830
Гексаметилбензол	+166	265,0	-
Стирол	-31	145	0.9090
Фенилацетилен	-45	142	0.9300

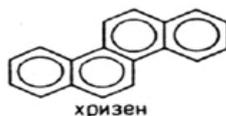


Таблица 4

Физические свойства некоторых полиядерные ароматических углеводородов

Название	$T_{\text{плавл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Плотность ρ_4^{20}
Нафталин	+80,3	218,0	1.1400
α -метилнафталин	+34,6	241,1	1,029
2,7-диметилнафталин	+97,0	262,3	-
β -этилнафталин	-7,0	258,0	0,9922
α -этилнафталин	-13,8	258,7	1,0081
Дифенил	69	256	1.0400
Антрацен	216	342	1.2500
Фенантрен	199	340	1.1800
Флуорен	116	295	1.2000
Пирен	150,0	392,0	1,2770
Хризен	254,0	448,0	1.2700
Перилен	278	400	-

Среднее содержание аренов, характерное для нефтей СНГ различных типов (в% масс, в расчёте на арены): бензольные – 67%, нафталиновые – 18%, фенантроновые – 8%, хризеновые и бензофлуореновые – 3%, пиреновые – 2%, антраценовые 1%, прочие арены – 1. Гомологи фенантрена присутствуют в значительно большем количестве, чем гомологи антрацена.

В нефти присутствуют также гибридные углеводороды- полициклические углеводороды, молекулы которых содержат циклоалкановые структуры, конденсированные с аренами: индин, тетралин, флуорен, аценафтен. Ареновые циклы гибридных углеводородов имеют преимущественно короткие (метильные или этильные) заместители, циклоалкановые кольца – один или два довольно длинных алкильных заместителя.

Непредельные углеводороды

Непредельные, или ненасыщенные углеводороды – это углеводороды, в молекуле которых имеются углеводородные атомы, затрачивающие на связь с соседними атомами углерода более одной валентности – две или три.

Непредельные углеводороды называют ненасыщенными, так как они содержат меньшее число атомов водорода, чем предельные с тем же числом атомов углерода в молекуле.

Алкены – ненасыщенные соединения, содержащие двойную связь C=C. Раньше эти соединения называли *олефинами*.

Общая формула алкенов C_nH_{2n} . В молекулах алкенов атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации [25,38,55] (рис. 6, табл. 6).

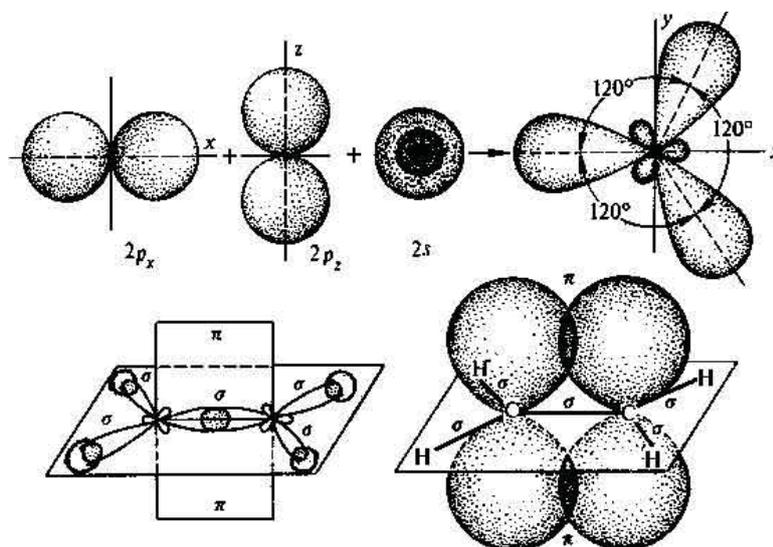


Рис. 6. sp^2 -Гибридизация орбиталей углерода и строение молекулы этилена

Таблица 6

Физические свойства алкенов

Название	$T_{\text{плав.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Плотность ρ_4^{20}
Этен	-169,4	-103,8	0,570
Пропен	-185,2	-47,7	0,610
Бутен-1	-185,4	-6,3	0,630 ⁻¹⁰
Цис-бутен-2	-139,3	3,7	0,644 ⁻¹⁰
Транс-бутен-2	-105,8	0,9	0,660
Изобутилен	-140,8	-6,9	0,626
Пентен-1	-165,2	30,1	0,611
Гексен-1	-139,8	63,5	0,673
Бутадиен-1,3	-108,9	-4,47	0,640
2-метилбутадиен-1,3	-146,0	34,07	0,681

Ранее считалось, что непредельные углеводороды либо не содержатся в нефтях, либо содержатся в незначительных количествах. В конце прошлого века было показано, что в ряде нефтей Восточной Сибири, Татарии и других районов России содержание алкенов может достигать до 15-20% от массы нефти. В небольших количествах они найдены и в канадской нефти. Из неё выделены углеводороды от C_6H_{12} до $C_{13}H_{26}$. В небольших количествах непредельные углеводороды присутствуют в продуктах простой перегонки нефти.

Значительное количество непредельных углеводородов содержится в газах термической и каталитической переработки нефтяных фракций (до 25%). Большое количество газообразных алкенов содержится и в жидких продуктах крекинга – бензинах. Непредельные углеводороды являются важнейшим сырьём для нефтехимической промышленности. На их основе производят большую часть всех нефтехимических продуктов.

Гетеросоединения нефти

Гетероорганические соединения, кроме углерода и водорода, содержат главным образом кислород, сера и азот. Они могут составлять 10-20% на сырую нефть. В состав нефти входит около 380 сложных гетеросоединений [25,38,55]. Большинство из указанных соединений относится к классу сернистых соединений.

Соединения серы

В настоящее время в нефтях обнаружено более 250 серосодержащих соединений [25,38,55]. В нефтях содержатся как неорганические, так и органические соединения серы: элементарная сера, сероводород, тиолы или меркаптаны, сульфиды, ди- и полисульфиды, тиофены. Из них основную долю составляют сульфиды и тиофены. Существуют и смешанные серо- и кислородсодержащие соединения – сульфоны, сульфоксиды и смешанные серо- и азотсодержащие соединения – тиазол и бензтиазол.

Элементарная сера содержится лишь в нефтях, связанных с известняковыми или сульфатно-доломитовыми отложениями. Количество элементарной серы может колебаться от 0,0001 до 0,1% масс. Она содержится в нефтях в растворённом состоянии. Количество растворённого в нефтях сероводорода может достигать до 0,02% масс.

Меркаптаны содержат тиольную (меркаптановую) группу-SH. Общая формула тиолов: R-SH. Меркаптаны встречаются, главным образом, в бензиновых и керосиновых фракциях. Содержание меркаптанов в различных нефтях колеблется от 0 до 75% от всех содержащихся в них сернистых соединений. Из разных нефтей выделено более 50 меркаптанов с числом углеродных атомов от 1 до 8. Сюда относятся алкил-, циклоалкил- и арилмеркаптаны.

Общая формула сульфидов нефти R-S-R¹. В нефтях найдено более 40 сульфидов, главным образом алкилсульфиды, в незначительных количествах обнаружены алкилциклоалкил-, алкилфенил- и дифенилсульфиды, алкилпроизводные тиопирана. Алкил-, циклоалкил- и арилсульфиды составляют 50-70%, алкилтофаны 40-50% масс. от суммы сернистых соединений лёгких и средних фракций нефтей. В керосиновых и масляных фракциях содержатся полициклические сульфиды:



Дисульфиды – соединения общей формулы R-S-S-R¹. Дисульфиды находятся в нефтях в небольших количествах. Дисульфиды – тяжёлые жидкости с неприятным запахом, почти нерастворимые в воде и легко растворимые в органических растворителях.

Соединения азота

Содержание азота в нефти редко превышает 1%. Оно снижается с глубиной залегания нефти и мало зависит от характера вмещающих их пород. Азотистые соединения сосредоточены в высококипящих фракциях и особенно в тяжелых остатках-смолах [25,38,55]. Обычно азотсодержащие соединения нефти делят на две большие группы: азотистые основания и нейтральные азотистые соединения. Азотистые основания сравнительно легко выделяются минеральными кислотами и потому наиболее изучены. В настоящее время в нефти и его фракциях выделено более 50 индивидуальных

азотистых оснований. Алкиламины в нефти не обнаружены. Амины основного характера представлены преимущественно третичными аминами – производными пиридина, хинолина, изохинолина, в меньшей степени акридина. Значительно реже представлены гомологи анилина. Нейтральные азотсодержащие соединения нефти представлены арилпроизводными пиррола, индола, карбазола, бензокарбазола и амидами кислот. Убедительных доказательств наличия в нефти самого пиррола и простейших его алкилзамещенных пока нет.



Интересным типом азотсодержащих соединений являются нефтяные порфирины, довольно подробно изученные в настоящее время.

Соединения кислорода

Кислород в нефтях встречается в связанном состоянии в составе нафтеновых кислот (около 6%), фенолов (не более 1%), а также жирных кислот, кетонов эфиров, а также вместе с азотом и серой в асфальтово-смолистых компонентах [25,38,55].

Основная часть кислых соединений нефтей имеет характер карбоновых кислот, общей формулы C_nH_mCOOH . Впервые кислые соединения были обнаружены в Бакинском керосине. Было установлено, что кислоты с числом углеродных атомов в молекуле от 8 до 11 содержат циклопентановое

кольцо. Исследования показали, что карбоксильная группа несвязана непосредственно с пятичленным кольцом, а отделена от него одной или несколькими метиленовыми группами, следовательно, входит в одну из боковых цепей. Из Румынской и Западно-Украинской нефтей выделили кислоты C_8-C_{11} , как с пятичленным, так и шестичленным нафтеновым кольцом. Поскольку эти кислоты оказались производными моноциклических нафтенов с общей формулой $C_nH_{2n-1}COOH$, то они получили название нафтеновых кислот. Нафтеновые и высшие кислоты найдены во всех нефтях, но в незначительных количествах (от сотых долей до 3%).

Исходя из этого, в последнее время все чаще кислоты, выделенные из нефти, стали называть не нафтеновыми, а нефтяными. Наиболее изученный класс кислородсодержащих соединений нефти – нефтяные кислоты. В бензиновых фракциях встречаются только алифатические кислоты, так как температура кипения простейших алициклических и ароматических кислот выше $200^\circ C$. Эти кислоты имеют преимущественно нормальное или слаборазветвленное строение (с одним метильным заместителем в боковой цепи). Алифатические кислоты обнаружены также и в высококипящих фракциях. В настоящее время из нефтей выделены все кислоты нормального строения, содержащие до 25 атомов углерода в цепи. По мере повышения температуры кипения нефтяных фракций в них появляются алифатические кислоты разветвленной структуры, содержащие два и более метильных заместителя в основной цепи. Наиболее интересной группой полиметилзамещенных алифатических кислот являются кислоты изопреноидной структуры. В настоящее время выделены 2,6,10-триметилундекановая, 3,7,11-триметилдодекановая, 2,6,10,14-тетраметилпентадекановая (пристановая) и 3,7,11,15-тетраметилгексадекановая (фитановая) кислоты.

Нефтяные фенолы, несмотря на значительное содержание их в нефти, изучены недостаточно. Наиболее известны низшие фенолы (C_6-C_9). Например, в Западно-Сибирских нефтях наблюдается следующая закономерность в распределении фенолов, крезолов и ксиленолов: концентрация фенолов возрастает в ряду $C_6 < C_7 < C_8 < C_9$.

Среди крезолов преобладают орто-изомер, а у ксиленолов 2,4- и 2,5-диметилфенолы.

Из бензиновой фракции Калифорнийской нефти выделено 6 индивидуальных кетонов: ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- и этилизопропилкетоны. В некоторых нефтях кетоны составляют основную часть алифатических нейтральных кислородсодержащих соединений. В средних и высококипящих фракциях нефтей обнаружены циклические кетоны типа ацетилизопропилметилциклопентана и флуоренона. К нейтральным кислородсодержащим соединениям нефти относятся также сложные и простые эфиры. Большинство сложных эфиров содержится в высококипящих фракциях или нефтяных остатках. Многие из них являются ароматическими соединениями, иногда представленными внутренними эфирами – лактонами.

В высококонцентрированном виде смолисто-асфальтовые вещества находятся в природе в виде природных битумов. Соотношение между смолами и асфальтенами в нефтях составляет от 9:1 до 7:1. Смолы представляют собой очень вязкие малоподвижные жидкости, а иногда и твердые аморфные вещества от темно-коричневого до бурого цвета. Смолистые вещества заключают около 93% кислорода в нефтях. Содержание углерода в смолах колеблется в пределах 79-87%, а водорода в нефтях 9-11%. Содержание серы в отдельных смолах достигает 7-10%. Содержание кислорода достигает 1-7%, а азота не превышает 2%. Плотность смол близка к 1,1 кг/л, молекулярная масса от 600 до 1000.

Асфальтены представляют собой черное твердое аморфное вещество. Они являются более высокомолекулярными соединениями, чем смолы. Асфальтены отличаются от смол не только несколько меньшим содержанием водорода (1-2%), но и большим содержанием железа, ванадия, никеля и др. Плотность асфальтенов выше 1,14 кг/л, молекулярная масса от 2000 до 4000. Предполагают, что асфальтены являются продуктами конденсации смол. Если смолы растворяются в жидких углеводородах всех групп, то асфальтены нерастворимы в метановых углеводородах, частично растворимы в нафтеновых и лучше растворяются в ароматических. В «белых» нефтях смолы содержатся в малых количествах, а асфальтены вообще отсутствуют.

Металлы в нефти

В составе нефти обнаружено более 60 микроэлементов, половина из них – метал-

лы [3]. Средние концентрации микроэлементов в нефтях уменьшаются в следующем ряду: Cl, V, Fe, Ca, Ni, Na, K, Mg, Si, Al, I, Br, Hg, Zn, P, Mo, Cr, Sr, Cu, Rb, Co, Mn, Ba, Se, As, Ga, Cs, Ge, Ag, Sb, U, Hf, Eu, Re, La, Sc, Pb, Au, Be, Ti, Sn.

В природных нефтях и твердых битумах металлы находятся в следующих формах: Cu, Fe, Pb и U образуют истинные растворы; Zn, Cu, Ni, U, Ca, Mg, Fe и V образуют коллоидные растворы, адсорбированные на активной поверхности нефть/вода; Cu, Zn, Ge, Au находятся в составе полярных смол в виде солей органических кислот; Hg, Sb, As, V, Ni, Fe, Cu, Co, Cr образуют металлоорганические соединения, а V и Ni образуют металлопорфириновые комплексы [44]. Установлено, что концентрация большинства микроэлементов возрастает с увеличением молекулярной массы и ароматичности асфальтенов, а фракции асфальтенов, обогащенные микроэлементами, всегда имеют повышенное содержание азота, серы и кислорода [25,38,55].

Предполагают, что атомы металлов создают комплексные соединения с гетероатомами асфальтенов по донорно-акцепторному типу.

На золоторудном проявлении Пионерское Дегдеканского рудного поля Центральной Колымы, в зоне битуминизации осадочных пород отмечается увеличение концентрации золота на порядок и более по сравнению с кларковыми содержаниями. Содержание золота в битуме составило в среднем 520 г/т [8,9], что значительно превышает содержание этого металла во многих коренных его месторождениях. На золоторудных месторождениях Витватерсранд в Южной Африке и Мурунтау в Узбекистане показан факт совместного нахождения золота и нафтидов [63]. Проявления золота в количестве от 0,438 мг/т обнаружены в нефтях Мексики и Альберты в Канаде. Ассоциация золота и других металлов с углеводородами и органическим веществом вызвана их способностью к образованию металлоорганических соединений различного типа. Золото в количестве до 2 г/т на одну из фракций обнаружено в гидротермальных битумах в древних вулканических трубках Сибири.

Нефти содержат также другие металлы – Mo, Pb, Ag, Zn, Cr и т.д.

Молибден в нефтях содержится в количестве нескольких г/т. Например, содержание молибдена в твердых битумах и тяжелых

нефтях Атабаски, Колд-Лейк и Ллойдминстер составляет соответственно 10, 7.3 и 3.3 г/т. Среднее содержание молибдена в Венесуэльской нефти составляет 60 г/т.

Олово обнаружено менее чем в половине нефтей на западе США. Серебро присутствует в зольных остатках нефтей на западе США менее 1 г/т. Среднее содержание в нефтях Алберти цезия, рубидия и европия составляет соответственно 4,3, 0,015 и 0,94 г/т. В ряде нефтеносных районов – Челекен и Галф-Кост, в пробуренных на нефть скважинах образуются пробки из самородного свинца и цинка или их сульфидов.

Особого внимания заслуживают ванадий и никель, концентрации которых в нефтях намного выше, чем в живом веществе. Ванадий и никель были в числе первых металлов, обнаруженных в нефти. Максимальное содержание ванадия в нефти-6 кг/т. В нефти в свите Офисина в пределах Восточно-Венесуэльского бассейна среднее содержание ванадия составляет 335 г/т. В девонских нефтях Альберты в Канаде ванадий содержится в среднем количестве 13,6 г/т. В нефтях Иллинойса ванадия 0,35÷1,5 г/т, а в арабских – 9,52÷51 г/т. Зольный остаток нефтей из месторождений на западе США содержит 5–50% ванадия [67,88]. Ванадий присутствует почти во всех месторождениях нефти Западного Казахстана. В Акбулакской нефти содержится ванадия до 400 г/т, а Бузачинской нефти до 300 г/т [32,33,42,46]. В пределах Уральского рудного пояса нефти содержат до 569 г/т ванадия, а твердые битумы содержат ванадий до 1230 г/т [67,68].

Список литературы

1. Абызгильдин Ю.М., Михайлюк Ю.И., Яруллин К.С., Раговская А.А. Порфирины и металлопорфириновые комплексы нефтей. – М.: Наука, 1977. – 88 с.
2. Алексеев В.А., Дюжева Т.И., Мельник Н.Н. Водородно-углеродная дегазация Земли и образование мелкодисперсного углерода при высоких давлениях и температурах // Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геоморфология, нефть, газ, углеводороды и жизнь. 10-22 октября 2010. – М.: ГЕОС, 2010. – С. 21-22.
3. Андриевский Р.А., Урбанович В.С., Кобелев Н.П., Торбов В.И. Высокотемпературная консолидация и физико-механические свойства нанокристаллического нитрида титана // Докл. РАН. – 1997. – Т. 356, № 1. – С. 39-41.
4. Арутюнян А.В. Земная кора Малого Кавказа, офиолиты, вулканизм, нефтегазоносность, сейсмичность // Вестник ОНЗ РАН, 2, NZ6006. doi:10.2205/2010NZ000024, 2010.
5. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. – М.: Наука, 1985. – 333 с.
6. Воробьев А.А. Физические условия залегания и свойства глубинного вещества. (Высокие электрические поля в земных недрах). – Томск: ТГУ, 1975.
7. Гаврилов В.П. Возможные механизмы естественного восполнения запасов на нефтяных и газовых месторождениях // Геология нефти и газа. – 2008. – № 1. – С. 57-65.
8. Гамянин Г.Н., Горячев Н.А., Бахарев А.Г. и др. Условия зарождения и эволюции гранитоидных золоторудно-магматических систем в мезозоидах северо-востока Азии. – Магадан: СВ КНИИ ДВО РАН, 2003. – 196 с.
9. Ганжа Г.Б., Ганжа Л.М. Золото-битумная минерализация в черносланцевой толще, Центральная Колыма // Руды и металлы. – 2004. – № 4. – С. 24-32.
10. Гилинская Л.Г. Спектры ЭПР комплексов V(IV) и структурнефтяных порфиринов. // Журнал структурной химии. – 2008. – Т. 49, № 2. – С. 259-268.
11. Губкин И.М. Учение о нефти. – М.: Наука, 1975. – 387 с.
12. Зубков В.С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы C–H–N–O–S в РТ-условиях верхней мантии // Геохимия. – 2001. – № 2. – С. 131-145.
13. Зубков В.С., Лузин В.Ф., Андреев В.Ф. Нефть и газ в современном мире. – Иркутск: ИГК, 2003. – С. 23-45.
14. Зубков В.С., Степанов А.Н., Карнов И.К., Бичкинский В.А. Термодинамическая модель системы C–H в условиях высоких температур и давлений // Геохимия. – 1998. – № 1. – С. 95-101.
15. Зубков В.С. О двух ветвях мантийного флюида. Геология и металлогения докембрия юга Сибири. – Иркутск, 1999. – С. 39-43.
16. Каграманов Ю.Р. К проблеме пресспектив нефтегазоносности Арарат-Арагацской впадины. – Ереван: Асогик, 2010. – 141 с.
17. Кадик А.А., Куровская Н.А., Игнатьев Ю.А., Кононова Н.Н., Колташев В.В., Плотноченко В.Г. Влияние летучести кислорода на растворимость азота, углерода и водорода в расплавах $FeO - Na_2O - SiO_2 - Al_2O_3$, металлической фазой железа при 1.5 ГПа и 1400°C // Геохимия. – 2011. – № 5. – С. 451-461.
18. Кадик А.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Плотноченко В.Г. Изучение форм растворения летучих соединений водорода, углерода, азота и кислорода в магматических расплавах ранней мантии земли методами ИК и КР спектроскопии // Вестник ОНЗ РАН. – 2011. – №3. NZ6031, doi:10.2205/2011NZ000161.
19. Кропоткин П.Н. Проблемы происхождения нефти // Советская геология. – 1955. – № 47. – С. 104-125.
20. Кудрявцев Н.А. Генезис нефти и газа. – Л.: Недра, 1973. – 216 с.
21. Кучеров В.Г., Бенделиани Н.А., Алексеев В.А., Кенней Д.Ф. Синтез углеводородов изминералов при давлении до 5 ГПа // Доклады РАН. – 2002. – Т. 387, № 6. – С. 789-792.
22. Кучин Е.С. Об основных вопросах эндогенного рудообразования // Отечественная геология. – 2001. – № 1. – С. 20-30.
23. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. Конденсационные превращения эндогенного метана под воздействием серы – возможный путь генезиса нефти // Российский химический журнал. – 2004. – Т. XLVIII, № 6. – С. 135-147.
24. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. О связи содержания серы и других характеристик нефти. Абиогенный вклад в нефтеобразование // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 4. – С. 3-6.
25. Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка: учебник для высших учебных заведений. – Баку: Баки Университети, 2009. – 660 с.
26. Маракушев А.А., Маракушев С.А. Образование нефтяных и газовых месторождений // Литология и полезные ископаемые. – 2008. – № 5. – С. 505-521.
27. Маракушев А.А., Панеях Н.А., Маракушев С.А. Образование сульфидных руд и углеводородов в срединно-океанических хребтах // Глубинная нефть. – 2014. – Т. 2, № 5. – С. 689-698.
28. Менделеев Д.И. Сочинения. – Л.-М.: АН СССР, 1949. – Т. 10. – С. 302-310.
29. Микенин П.Е., Цырульников П.Г., Котолевич Ю.С., Загоруйко А.Н. Ванадий-оксидные катализаторы селективного окисления сероводорода на основе структурированных микроволокнистых носителей // Международная конфе-

- рентия «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии», октябрь 2013, Ташкент, Республика Узбекистан: сборник тезисов докладов. – Новосибирск: Изд-во Института катализа СО РАН, 2013. – С. 54-55.
30. Мираламов Г.Ф., Мамедов Ч.И. Каталитическое эпосидирование олефинов в присутствии ванадилпорфиринового комплекса // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46, № 1. – С. 28-30.
31. Мираламов Г.Ф. Димеризация 1-бутена в присутствии каталитической системы никель-порфириновый комплекс и бутиллития // Нефтегазовые технологии. – 2005. – № 1. – С. 72-73.
32. Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф. и др. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях. – Алма-Ата: Наука, 1984. – 448 с.
33. Насиров Р.Н., Солодовников С.П., Якуцени С.П. Сопоставление результатов определения ванадия в нефтях методами ЭПР и ФРРА // Нефтяное хозяйство. – 1992. – № 10. – С. 27-28.
34. Неорганическая химия / под ред. акад. Д. Третьякова. Том 3. Химия переходных элементов. Книга 1. – М.: Академия, 2007. – 352 с.
35. Несмиянов А.Н., Несмиянов Н.А. Начала органической химии. – М.: Химия, 1970. – Т. 2. – 824 с.
36. Николаев А.Я. Биологическая химия. – М.: МИА, 2001. – 496 с.
37. Озерова Н.А. Ртуть как индикатор участия мантийных флюидов в формировании ртутьсодержащих углеводородных месторождений. Современное состояние теории происхождения, методов прогнозирования и технологий поисков глубинной нефти. 1-е Кудрявцевские чтения. Материалы Всероссийской конференции по глубинному генезису нефти. – М.: ЦГЭ, 2012. – С. 339.
38. Петров А.А., Бальян Х.В., Трошенко А.Т. Органическая химия: учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 1981. – 592 с.
39. Рюмин А.А., Копятевич М.С., Грибков В.В. О типизации ванадиеносных нефтей // Геология нефти и газа. – 1989. – № 6.
40. Симонян Г.С. Влияние азота на глубинный цикл углевода при генезисе нефти. // Международная конференция «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии», октябрь 2013, Ташкент, Республика Узбекистан: сборник тезисов докладов. – Новосибирск: Изд-во Института катализа СО РАН, 2013. – С. 136.
41. Симонян Г.С. Новый возможный путь образования нефти // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 4. – С. 175-176.
42. Симонян Г.С. Перспективы получения металлов из нефти // Инновационные технологии и проекты в горно-металлургическом комплексе, их научное и кадровое сопровождение: сборник трудов Международной научно-практической конференции. – Алматы: КазНТУ, 2014. – С. 446-449.
43. Симонян Г.С. Роль мантийного азота в нефтеобразовании. 2-е Кудрявцевские Чтения. Материалы Всероссийской конференции по глубинному генезису нефти и газа. – М.: ЦГЭ, 2013. – С. 293-296.
44. Симонян Г.С. Роль металлопорфиринов никеля и ванадия в абиогенном образовании нефти // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 9. – С. 82-85.
45. Симонян Г.С. Роль порфиринов в генезисе нефти // Материалы международной научно-методической конференции: Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля, 2014. – Уфа: РИЦ УГНТУ, 2014. – С. 147-150.
46. Симонян Г.С. Экологические проблемы получения металлов из нефти. IV Международная конференция по химии и химической технологии: сборник материалов. – Ер.: Институт общей и неорганической химии РАН, 2015. – С. 270-272.
47. Симонян Г.С. Элементный и химический состав нефти. Техника и технологии XXI века: монография. Книга 4 / под общ. ред. И.Б. Красиной. – Ставрополь: Логос, 2015. – С. 170-189.
48. Симонян Г.С. Эндогенное образование ванадиевых руд и нафтидов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 5. – Ч. 2. – С. 273-276.
49. Симонян Г.С., Пирумян Г.П. Роль азота в генезисе нефти // Сборник научных трудов «Фундаментальные и прикладные проблемы науки». – №6. VIII Международный симпозиум по фундаментальным и прикладным проблемам науки. – М.: РАН, 2013. – С. 142-152.
50. Симонян Г.С., Пирумян Г.П. Роль азота в эндогенном образовании нефти. Современная наука: актуальные проблемы и перспективы развития: монография. Книга 4 / под ред. проф. Н.А. Тарасенко. – Ставрополь: Логос, 2014. – С. 84-100.
51. Соколов Б.А. Новые идеи в геологии нефти и газа. – М.: МГУ, 2001. – 480 с.
52. Соколов В.Д. Космическое происхождение битумов // Бюллетень МОИП. – VIII, нов. сер. – 1889.
53. Сорохтин О.Г., Ушаков С.А. Развитие Земли. – М.: МГУ, 2002. – 506 с.
54. Стил Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия / пер. с англ. – М.: ИКЦ Академия, 2007. – Т. 1. – 480 с.
55. Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа. – Уфа: УГНТУ, 2002. – 109 с.
56. Таубе П.Р., Баранова А.Г. Химия и микробиология воды. – М.: Высшая школа, 1983. – 263 с.
57. Те Л.А. Физико-химические исследования парамагнитных отложений Прикаспийской впадины: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Караганда, 2007. – 21 с.
58. Тимофеев Д.Н. Структура мантии Земли и синтез углеводородов в свете теории химических процессов // Глубинная нефть. – 2014. – Т. 2, № 9. – С. 1455-1469.
59. Тимофеев Д.Н. Силановая нефть и глобальные процессы трансформации Земли // Восьмые научные чтения Ю.П. Булашевича. Геодинамика, глубинное строение, тепловое поле Земли, интерпретация геофизических полей. – Екатеринбург: ИГ УрО РАН, 2015. – С. 316-320.
60. Тимурзиев А.И. Современное состояние теории происхождения и практики поисков нефти: тезисы к созданию научной теории прогнозирования и поисков глубинной нефти. // Глубинная нефть. – 2013. – Т. 1, № 1. – С. 18-44.
61. Тимурзиев А.И. Мантийные очаги генерации углеводородов: геолого-физические признаки и прогнозно-поисковые критерии картирования; закономерности нефтегазоносности недр как отражение разгрузки в земной коре мантийных УВ-систем // Глубинная нефть. – 2013. – Т. 1, № 10. – С. 1498-1544. – URL: http://journal.deepoil.ru/images/stories/docs/DO-1-10-2013/5_Timurziev_1-10-2013.pdf
62. Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии. – Киев: Науково думка, 1967. – 256 с.
63. Шило Н.А. Витватерсранд. Физика рудогенеза // Известия секции наук о земле РАЕН. – 2008. – Вып. 16. – С. 3-12.
64. Шумлянский В.А. Глубинные флюиды в рудообразовании амагматических областей Украины. Дегазация Земли и геотектоника: тезисы докладов III Весноюзн. совещ. – М.: Наука, 1991. – С. 32-34.
65. Эйгенсон А.С. О противостоянии двух концепций нефтегазообразования // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 3. – С. 3-5.
66. Юркова Р.М. Мантийно-коревая серпентинизация ультрабазитов как источник углеводородных флюидов // Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности. – М.: ГЕОС, 2002. – С. 98-107.
67. Якуцени С.П. Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. – СПб.: Недр, 2005. – 372 с.
68. Якуцени С.П. Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2010. – Т. 5, № 2. – URL: http://www.ngtp.ru/rub/7/30_2010.pdf
69. Dillion T., Jeanzol R. High pressure temperature phase of iron nitride: Preliminary results // Abstr. AGU Meet., San Francisco, Calif., Dec. 7-11, 1992. – Eos 1992. – V. 73, № 43. – P. 64.