**Тезисы доклада**

**Геохимия ископаемого органического вещества и нефтей**

Д.А. Бушнев

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

История ископаемого органического вещества начинается на дне водоёмов, где происходит накопление илов и других осадков, дальнейшее преобразование которых под действием накапливающихся сверху новых осадков за счёт давления и температуры образует осадочные породы. Наряду с глинистыми, карбонатными и песчаными частицами в осадок попадают и остатки отмирающих живых организмов, и продукты их жизнедеятельности. В самом осадке активно действуют бактерии – разрушая исходное органическое вещество и сами попадают в осадок после отмирания. Часть исходных молекул биогенного происхождения может сохраняться в неизменном виде, часть в закономерно изменённом, а часть перерабатывается до химической неузнаваемости. Нас здесь интересует несколько составляющих. Первое – можно ли изучая состав ископаемого органического вещества (ОВ) реконструировать видовой состав тех живых организмов, вещество которых попало в осадок? Какие процессы привели к консервации ископаемого органического вещества? Какие условия приведут к преобразованию того или иного исходного ОВ в соответствующий кероген, а затем в нефть и газ. Можно ли прогнозировать состав нефти исходя из знаний происхождения ископаемого ОВ и условий его захоронения? Также актуальным является и решение другой задачи – по составу нефти определить, что за исходное вещество дало эту нефть и в каких условиях происходило накопление ОВ нефтематеринской породы?

Для реконструкции условий среды геологического прошлого по составу органического вещества используют специальные молекулы – биомаркеры. Всем известно слово «холестерин» — это органическое соединение, с точки зрения химии, это липид стероидного строения, содержащий 27 атомов углерода, спиртовую группу и одну кратную связь. Преобразование в условиях геологической среды холестерина и других, широко распространённых в эукариотах стероидов проводит к образованию так называемых стеранов. Удивительно, что стераны нефти и битумоида пород сохраняют строение углеродного скелета биологических стероидов неизменным. Неизменным до определённого уровня глубин остаётся и пространственное строение молекул стеранов, а именно 5H), 14(H), 17(H), 20R конфигурация хиральных центров молекул – ***биостераны***. С ростом температуры, по мере погружения органического вещества, вместе с содержащей его породой происходит накопление 5H), 14(H), 17(H), 20S диастереомеров, то есть ***геостеранов***. Используя соотношение геостеранов к биостеранам, можно реконструировать геологическую историю ОВ в части его термической зрелости или катагенеза, а изучая соотношение стеранов различного молекулярного веса, можно определить основной источник ископаемого ОВ или нефти. Кроме стеранов для оценки зрелости широко применяются пентациклические тритерпаны ряда гопана – они повсеместно распространены в ОВ геосферы и происходят (в основном) от единственного компонента клеточной стенки прокариот – бактериогопанотетрола. Высокую информативность имеют многие другие углеводороды, имеющие более или менее строгую «привязку» к организму продуценту.

Одним из наиболее заметных применений биомаркеров в геохимических исследованиях является их использование при региональных геохимических работах на нефть в пределах сложно построенных нефтегазоносных бассейнов. Благодаря применению «биомаркерной технологии» нами была проведена классификация нефтей верхнедевонского комплекса Тимано-Печорского бассейна. Здесь выделено пять геохимически различных групп нефтей, для трёх из них показана генетическая связь с органическим веществом среднефранского доманика, являющегося нефтематеринским. Для самих же доманиковых отложений впервые детально изучена геохимия углеводородов-биомаркеров, исследована особенность протекания главной фазы нефтеобразования в доманиковых отложениях. Доказано, что фактическая нефтеносность доманиково-турнейского нефтегазоносного комплекса обусловлена генерацией углеводородов во вмещающих отложениях. Этот процесс смоделирован в лабораторных условиях путём постановки гидротермального эксперимента, который заодно продемонстрировал возможности термального воздействия на пласт доманика для добычи сланцевой нефти.

ОВ пород и нефть «рождаются» на дне водоёмов, когда в седиментогенезе идёт формирование нефтематеринских отложений. А в каких условиях образуется «самое лучшее» ОВ? Широко известно, что в Чёрном море в воде на определённой глубине нет растворенного кислорода, а есть ядовитый сероводород. Это вещество образуется при окислении отмирающего ОВ сульфат ионом в процессе бактериальной сульфатредукции. Такие обстановки называют аноксическими или эвксинными. Как определить было ли аноксическое событие в прошлом, тогда, когда происходило накопление древних пород, содержащих высокие концентрации органического вещества? Если сероводород поднимается до глубин водоёма менее 80-120 м., в дело вступают фотосинтезирующие бактерии рода *Chlorobiaceae*. Они осуществляют фотосинтез за счёт сероводорода, как донора водорода, а не воды как остальные фотосинтетики. А делают они это при помощи особых каротиноидов – арилкаротиноидов, помогающих улавливать минимальные количества света, достигающие этих глубин. Остатки арилкаротиноидов мы обнаружили в отложениях доманика и образованных им нефтях. Это позволило провести реконструкцию условий образования важнейшей в практическом плане нефтеносной толщи Тимано-Печорского бассейна. Кроме того, для производных арилкаротиноидов нами изучен изотопный состав. Обогащённость их углерода изотопом 13С дополнительно подтвердила связь обнаруженных соединений с бактериями рода *Chlorobiaceae*.

Изотопный уровень строения вещества, в том числе и органического, исследуется при помощи изотопных масс-спектрометров. Современные приборы GC-IRMS позволяют изучать соотношение изотопов 13С/12С в отдельных молекулах. Выше уже упомянут тяжелый изотопный состав углерода производных арилкаротиноидов, восходящих к зеленым серным бактериям рода *Chlorobiaceae*. Возьмём пример применения изотопии углерода молекулярного уровня в геологической корреляции или сопоставлении отложений: Верхнеюрские горючие сланцы Восточно-Европейской платформы и битуминозные, нефтепродуцирующие сланцы баженовской свиты Сибири и сами баженовские нефти. Объекты разные, хотя и одновозрастные (примерно 140-150 млн лет). Горючие сланцы – незрелые, баженовские сланцы – зрелые, они уже продуцируют нефть. После гидротермального воздействия на сланцы Восточно-Европейской платформы в автоклаве распределение *н*-алканов в их битумоиде стало сходным с *н*-алканами баженовской свиты. Это сходство заключается в доминировании углеводородов состава *н*-С24 и *н*-С26. Изотопные измерения углерода индивидуальных алканов показали, что *н*-С26 имеет одинаковую изотопную метку в ОВ обеих объектов. Углеводород состава *н*-С26 и в термобитуме горючих сланцев Восточно-Европейской платформы, так и в баженовских породах и нефтях Сибири имеет более легкий изотопный состав по сравнению с соседними гомологами.

Есть ли прогресс в применении изотопных методов для понимания процессов и механизмов формирования углеводородов нефти? В ряде нефтей Тимано-Печорского бассейна обнаружены аномальные содержания *н*-алкилбензола и 1-*н*-алкилнафталина, имеющих одинаковое число атомов углерода – состав С21. Нам удалось выделить эти компоненты в составе фракций, пригодных для изотопного анализа на молекулярном уровне, суммарно из 6 образцов нефти. Измерения, выполненные с хорошей воспроизводимостью, показали, что углерод 1-*н*-алкилнафталина в среднем тяжелее углерода *н*-алкилбензола на 2.7 ‰ 13C. Термодинамически обусловленная разница их изотопного состава, рассчитанная по Э.М. Галимову, составляет примерно 2 ‰, с тем же знаком. Совпадение экспериментальных данных с расчётными позволяет высказать предположение, что ранее предложенный механизм формирования этих углеводородов за счёт циклизации полиена состава С21 нашел экспериментальное подтверждение, так как именно формирование углеводородов в результате конкурирующих реакций приводит, согласно Э.М. Галимову, к равновесному распределению изотопов углерода в продуктах реакций.

Нерастворимое ОВ пород, называемое керогеном, имеет сложный состав. Его изучают большим комплексом методов, среди которых аналитический пиролиз, то есть термическое разложение вещества с последующим анализом продуктов разложения методами газовой хроматографии или хромато-масс-спектрометрии. Продукты пиролиза керогена юрских сланцев Восточно-Европейской платформы содержат много тиофенов и битиофенов. При этом битиофенов больше образует кероген сланца, содержащий более высокие концентрации органически связанной серы. Нами была выдвинута гипотеза о том, что конкуренция образования тиофенов и битиофенов обусловлена насыщенностью одного из фрагментов керогена атомами серы, связанных с *н*-алкильной цепью. Для химического моделирования полисеросвязанного *н*-алкильного фрагмента был выбран вулканизированный серой полибутадиен, а для уверенной идентификации алкилбитиофенов и алкилфенилтиофенов был осуществлён их синтез. Показано, что рост содержания серы в вулканизированном полибутадиене ведёт к росту битиофенов и продуктах пиролиза по отношению к *н*-алкилтиофенам. Правильность первоначальной гипотезы о влиянии степени осерненности *н*-алкильного фрагмента керогена на состав продуктов его пиролиза была подтверждена экспериментально.

Ископаемое органическое вещество представляет исследователю широкое поле деятельности, заключающееся в наличии массы нерешенных и очень интересных задач. Применение комплекса современных физико-химических методов и практическое приложение существующих теоретических наработок позволяет развивать и углублять наши знания о процессах преобразования ископаемого органического вещества в недрах, процессах формирования месторождений углеводородного сырья, получать новые инструменты для геологической корреляции.