

Э. М. ГАЛИМОВ

ИЗОТОПЫ УГЛЕРОДА В НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОЛОГИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
Москва 1973

Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М., «Недра», 1973, 384 с.

Монография посвящена рассмотрению вопросов органической геологии и нефтегазовой геологии на основе изучения вариаций естественной распространенности изотопов углерода C^{12} и C^{13} в нефти, газах, битумах и других объектах.

Книга содержит расчетно-теоретическую часть, в которой приводятся новые данные о величинах термодинамических изотопных эффектов органических соединений и впервые излагается теория биогенных изотопных равновесий и внутримолекулярной изотопической неоднородности биорганических соединений. Значительное внимание уделяется результатам лабораторного изучения процессов, моделирующих природное фракционирование изотопов углерода.

Представлены данные по изотопному составу индивидуальных углеводородов, различных структурных групп углеводородов нефти и неуглеводородных компонентов. Рассматриваются возможные пути их образования и предлагается общая модель нефтеобразовательного процесса. Выявлены в пределах конкретного региона генетические типы нефтей и установлены границы их распространенности по разрезу и по площади. Указаны способы определения по результатам комплексного химического и изотопного анализа состава газов, особенностей их происхождения, имевших место миграционных процессов и восстановления общей картины формирования газовых залежей в пределах исследуемого региона. Приводятся экспериментальные данные по изотопному составу углерода битумов, газов, графитов и других углеродистых образований метаморфических, гидротермальных и изверженных пород. Рассматривается механизм фракционирования изотопов углерода в эндогенном процессе и устанавливаются отличительные признаки соединений углерода, образованных биогенным и абиогенным путями.

Книга предназначена для геологов, но ее теоретическая часть представляет интерес для биохимиков и специалистов в области химии стабильных изотопов.

Таблиц 84, иллюстраций 101, список литературы — 235 назв.

Г 0295—233
043 (01)—73 163—73

Эрик Михайлович Галимов

Изотопы углерода в нефтегазовой геологии

Редактор издательства В. Н. Никитина

Художественный редактор В. П. Покусаяв

Технический редактор Н. В. Жидкова.

Корректор Н. А. Соколова

Сдано в набор 20/XI 1972 г. Подписано в печать 21/III 1973 г. Т-03856.
Формат 70 × 90^{1/16}. Бумага № 1. Печ. л. 24.0. Усл. п. л. 28.08.
Уч.-изд. л. 25.0. Тираж 2000 экз. Заказ № 2152/4474—3. Цена 2 р. 45 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12. Третьяковский проезд, 1/19.

Ленинградская типография № 6 «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 196006, г. Ленинград. Московский пр., 91.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Использование в геологии явления изотопии стабильных ядер и вариаций естественной распространенности изотопов находит выражение в двух взаимосвязанных, но различных по существу методах.

Первый метод основывается на близости свойств изотопов и устойчивости вследствие этого изотопного состава элемента в физико-химических процессах, благодаря чему можно установить происхождение изучаемого вещества, хотя между ним и исходным соединением может лежать длинная цепь химических превращений. Это по существу метод естественных меченых атомов, особенно эффективный при решении генетических задач.

Но гораздо более в духе геохимии изотопов другой метод, в котором используется нетождественность свойств изотопов и который позволяет изучать геохимические процессы по результатам фракционирования изотопов в физико-химических системах. Существо этого метода состоит в сопоставлении наблюдаемого (измеряемого) распределения изотопов в природных компонентах изучаемой системы с коэффициентами разделения, устанавливаемыми теоретически (методами квантовой химии) или экспериментально для данной системы при фиксированных условиях. Именно второй подход является преобладающим в этой книге.

В геохимии изотопов обычно рассматривают два основных типа изотопных эффектов — термодинамические и кинетические. Считалось (в эту точку зрения разделял автор), что в реакциях, в которых участвуют сложные органические соединения, фракционирование изотопов определяется главным образом кинетическими изотопными эффектами. Термодинамические изотопные эффекты характеризуют фракционирование изотопов в изотопно-обменных равновесиях, которые свойственны примитивным системам типа $\text{CO}_2 - \text{CO}_2^*$ или $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$, но, как полагали, не реализуются в системах, содержащих многоатомные органические соединения, в частности в биологических системах. Экспериментальные исследования показали, что скорость изотопного обмена углерода между органическими соединениями, в том числе между углеводородами, действительно мала. Но это касается неживых систем. В биологических системах, как неожиданно выяснилось, исключительно большая роль принадлежит термодинамическим изотопным эффектам. Это позволило во многих случаях совершенно иначе взглянуть на причины фракционирования изотопов в процессах превращения органического вещества и, следовательно, в процессах нефтегазообразования и предопределило то место, которое уделено в книге рассмотрению вопросов изотопной термодинамики.

Для понимания существа новых представлений, по-видимому, уместно сказать несколько слов о том, на основе чего они возникли.

В 1967 г. в нашей лаборатории (Лаборатория масс-спектрометрии в Московском институте нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина) одновременно с началом экспериментальных исследований изотопного состава природных углеводородов были предприняты первые попытки расчета термодинамических изотопных факторов (β -факторов) углеводородов. Вычислительная часть работы производилась А. А. Ивлевым. Раньше изучение изотопных равновесий углерода ограничивалось преимущественно соединениями, содержащими по одному обмениваемому атому: CO , CO_2 , CO_2^* , HCN и т. д. Величины, определяющие поведение указанных соединений в изотопно-обменных реакциях (отношения статсумм по энергетическим состояниям), были получены Г. Юри. Ряд констант был рассчитан Г. Крейгом, Я. Боттинга, Г. Йогансеном. Однако для более сложных соединений, в том числе углеводородов, данных не было. Мы начинали эту работу с ограниченной целью — определить теоретически возможную величину и температурную зависимость термодинамических изотопных эффектов в углеводородах и попытаться оценить на этой основе температурные пределы нефтеобразовательного процесса. Следует отметить, что результаты первых расчетов оказались неточными. В частности, при последующих расчетах не подтвердилась температурная инверсия в системе $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_3\text{H}_8$, на которую указывалось ранее [43]. Это, впрочем, не затрагивает существа сделанного тогда вывода о низкотемпературных условиях нефтеобразования. Позже

в содружестве с проф. Л. А. Грибовым была разработана программа расчета термодинамических изотопных факторов с использованием ранее разработанной Л. А. Грибовым и его сотрудниками программы расчета колебательных частот многоатомных соединений. На базе этой программы был произведен расчет термодинамических изотопных факторов парафиновых (нормальные алканы), нафеновых (циклогексан), ароматических (бензол, толуол) углеводородов и ряда гетероатомных органических соединений.

Все указанные соединения содержат несколько атомов углерода. Так как атомы углерода в многоатомном соединении занимают неэквивалентные (в отношении операций симметрии) положения и входят в различные типы связей, встал вопрос о том, каким образом это учитывать в представлении величины β -фактора. Необходимое общее выражение для β -фактора было получено. Выяснилось, что помимо термодинамического изотопного фактора, характеризующего соединение в целом (который был назван β_2 -фактором), физический смысл имеет некоторая величина, характеризующая изотопно-обменные свойства атома в данном структурном положении (β_1 -фактор). Это привело к понятию внутримолекулярных термодинамических изотопных эффектов.

Поворотным моментом в представлении автора о роли термодинамических изотопных эффектов в процессах, связанных с биологическим циклом, стало обнаружение явления, названного здесь биогенным изотопным равновесием углерода. Прежде всего удалось установить, что термодинамические изотопные факторы с хорошим приближением можно вычислить, используя некоторые величины, характеризующие при данной температуре определенный тип химической связи в соединении. Благодаря этому сложная задача расчета β -факторов, требующая больших затрат квалифицированного труда по подготовке исходной информации и больших затрат машинного времени для отыскания оптимального варианта решения, свелась к почти неправдоподобно простой операции сложения нескольких чисел (изотопических чисел связей), определяемых характером химических связей в исследуемой молекуле. Это не только устраняло необходимость трудоемких вычислений β -факторов через колебательные частоты изотопных форм, но и позволило определить величины β -факторов таких сложных органических соединений, вычисление которых прямым способом практически невыполнимо.

Придя к этому методу, нетрудно было подсчитать β -факторы многих новых органических соединений. Это сделали, в частности, для соединений, представляющих основные структурные формы и основные типы биохимических компонентов органического вещества. Сравнение полученных результатов с имеющимися данными по изотопному составу этих компонентов показало, что соединения, характеризующиеся наибольшими значениями β -факторов, отвечают тем компонентам органического вещества,

которые в наибольшей степени обогащены изотопом C^{13} . Подобное соответствие, характерное для всех исследованных соединений, указывало на существование особого механизма, обуславливающего распределение изотопов углерода в биохимических компонентах организмов или в веществах, прошедших биологический цикл, в соответствии с их термодинамическими изотопными факторами. Отсюда был сформулирован вывод о наличии изотопно-обменного равновесия углерода в биологических системах и о преимущественно изотопно-обменной природе изотопного эффекта фотосинтеза, который объясняли до сих пор исключительно кинетическими причинами.

Распространение понятия биогенных равновесий на внутримолекулярные термодинамические изотопные эффекты привело к выводу о существовании биогенной внутримолекулярной изотопической неоднородности. На основе ее удалось объяснить и описать зависимость изотопного состава газов от степени метаморфизма органического вещества и даже от температуры того бассейна, в котором происходило отложение исходного органического вещества, зависимость изотопного состава углеводородов нефти от их строения (разветвленности, цикличности), выработать критерий для различия биогенных и абиогенных органических соединений. Короче говоря, на этой основе, как увидит читатель, можно объяснить известную совокупность фактов, касающихся распределения изотопов углерода в нефтях и газах, а также наметить основные пути использования изотопного анализа углеводородов для их генетической идентификации, выявления процессов миграции, суждения о характере формирования залежей и т. п.

Таким образом, представление о существовании термодинамических изотопных эффектов особого рода (биогенных изотопных равновесий углерода и внутримолекулярной изотопической неоднородности биогенных органических соединений) определило суть того подхода, который в этой книге чаще всего применяется при интерпретации фактических данных. Сами эти данные частично являются результатами экспериментов по изучению разделения изотопов углерода в процессах, моделирующих возможные природные механизмы фракционирования изотопов, например в процессе термokatалитического синтеза углеводородов из олеиновой кислоты, в процессе мягкого пиролиза нефти и природного газа, релеевского истощивания, растворения, дегазации и др. Но в основной массе это данные по изотопному составу углерода нефтей, газов, битумов, органического вещества из различных месторождений — в общей сложности более 2000 определений. Большая часть их получена по программе «изучение изотопного состава углерода нефтей и газов Пермского Приуралья», финансируемой объединением Пермнефть (главный геолог С. А. Винниковский) с 1967 г.

Следует отметить, что даже относящиеся к весьма удаленным друг

от друга нефтеносным провинциям нефти, залегающие в отложениях различного геологического возраста и литолого-фациального состава, довольно близки по изотопному составу углерода. Это затрудняет использование изотопных данных для решения частных вопросов геологии нефти в пределах конкретного региона, так как соответствующие вариации изотопного состава весьма малые. В этих условиях особое значение приобретает высокая точность анализа и, что не менее важно, объективная оценка погрешностей измерения, позволяющая определить уровень достоверности полученных результатов и их геологическую интерпретируемость.

Хотя методика и техника масс-спектрометрических измерений не рассматриваются в данной работе, этим вопросам в практической деятельности лаборатории уделяется основное внимание. Помимо усовершенствований, которые вносились в измерительную аппаратуру и в методику подготовки образцов к анализу, были разработаны способы введения ряда корректирующих поправок, учитывающих влияние фона, отклонение режима измерений от компенсационного, дискриминирующие свойства напускного и аналитического тракта масс-спектрометра и т. д. Использовалась система взаимопривязанных промежуточных стандартов с хорошей привязкой к известному стандарту РДВ. В результате удалось добиться, того, что погрешность рядового анализа не превышала $\pm 0,04\%$ с учетом привязки к стандарту РДВ. Все значения δC^{13} в этой работе приведены по отношению к стандарту РДВ. Напомним, что $\delta C^{13} = \frac{(C^{13}/C^{12})_{\text{образ}}}{(C^{13}/C^{12})_{\text{РДВ}}} - 1 \cdot 100\%$, где $(C^{13}/C^{12})_{\text{РДВ}} = 0,0112372$. Указанная погрешность ($\pm 0,04\%$) дается при доверительной вероятности 0,95, т. е. она служит математическим выражением гарантии того, что в 95 случаях из 100 погрешность измерения не выйдет за указанные пределы. Практическая воспроизводимость результатов лежит обычно в пределах $\pm (0,01 - 0,02)\%$.

Достигнутая точность позволяет уверенно отличать по изотопному составу индивидуальные углеводороды, структурные группы и фракции в составе одной и той же нефти, различие относительного содержания изотопов углерода которых составляет сотые доли процента. Несмотря на то, что диапазон колебаний изотопного состава исследованных нефтей месторождений Пермского Приуралья всего 0,4‰, в этом диапазоне удалось установить наличие нефтей различных генетических типов, выявить характер размещения их по площади, обнаружить некоторые закономерности распределения изотопов углерода в углеводородах нефти, указывающие на характер процессов нефтеобразования.

При изучении изотопного состава углерода нефтей преследовалась цель возможно более подробно изучить изотопный состав отдельных классов углеводородов и узких фракций нефти, индивидуальных углеводородов. К сожалению, эти исследования лимитировались ограниченными

препаративными возможностями. Тем не менее, удалось выделить и впервые определить изотопный состав отдельно изопарафиновых, нормальных парафиновых и нафтеновых углеводородов, ароматических углеводородов различной степени цикличности, а также изучить распределение изотопов углерода в метаново-нафтеновой и ароматической составляющих узких фракций ряда нефтей.

Закономерности распределения изотопов в нефтяных углеводородах чаще всего отражают суммарный результат изотопных эффектов, присутствующих в различных химических реакциях. В каждом случае изотопный эффект определяется составом реагирующей системы, условиями и механизмом реакции. Совершенно очевидно, что выводы геологического порядка могут быть сделаны только на основе отчетливого знания химизма соответствующего процесса, поэтому в работе значительное внимание уделяется изучению химических аспектов нефтеобразования, обсуждению возможных механизмов образования нормальных и изопарафиновых углеводородов, нафтеновых и ароматических структур, механизмов циклизации и т. д. В частности, предлагается принцип нефтеобразования, основанный на представлении о существенной роли радикально-сопряженных реакций, который позволяет удовлетворительно объяснить некоторые закономерности распределения изотопов углерода в углеводородных компонентах и фракциях нефти. Общий подход, которого мы стремились придерживаться, состоит в том, чтобы прежде всего сконструировать некоторое представление о физико-химических причинах, вызывающих наблюдаемое распределение изотопов, и на основе достигнутого уровня понимания пытаться интерпретировать имеющиеся данные в геологическом смысле.

В связи с тем, что некоторые теоретические положения впервые излагаются в этой работе, поневоле пришлось вводить новые термины и понятия. Таковы, например, термодинамический изотопный фактор соединения — β_{Σ} и внутренний термодинамический изотопный фактор — β_i , изотопическое число связи, коэффициент внутримолекулярной изотопической неоднородности, коэффициент биохимического изотопного равновесия и т. п. Следует отметить также, что мы выражаем величину δC^{13} в процентах (%), в то время как некоторые исследователи сообщают результаты измерений изотопного состава в промилях (‰₀₀). Это касается прежде всего работ зарубежных авторов. Никакого преимущества в удобстве прочтения величин в той или другой форме (например, $\delta C^{13} = -2,22\%$ или $\delta C^{13} = -22,2\%$), по-видимому, нет. Но следует учитывать, что в отличие от зарубежной научно-технической литературы, где такие масштабы, как промили или части на миллион (ppm), широко распространены, в отечественной литературе только проценты используются в качестве имеющего специальное наименование дробного десятичного масштаба, в остальных же случаях применяется умножение на 10^{-n} . Поэтому мы продолжаем придерживаться масштаба величин δC^{13} в процентах, установившегося

с первых отечественных работ по геохимии изотопов. Иногда данные в промиллях приводятся со второй значащей цифрой после запятой, например $22,22\text{‰}$, что создает впечатление соответствующей — в 10 раз более высокой — точности анализа. Но это сильное преувеличение, по крайней мере если судить по тем рабочим материалам, которые автору приходилось видеть в различных лабораториях.

В этой книге нет систематического изложения химии и геохимии изотопов. Во многих случаях приходится рассчитывать на предварительное знакомство читателя с основными закономерностями геологического поведения изотопов углерода. Этой цели может служить работа автора «Геохимия стабильных изотопов углерода», выпущенная в 1968 г. Она во многих отношениях устарела, но в качестве введения может быть полезна.

Автор выражает глубокую благодарность акад. А. П. Виноградову и чл.-кор. АН СССР Н. Б. Вассоевичу за обсуждение вопросов, затронутых в книге, и сделанные весьма полезные замечания, заведующему кафедрой промышленной геофизики Московского института нефтехимической и газовой промышленности (МИНХ и ГП) им. И. М. Губкина проф. В. Н. Дахнову и главному геологу объединения Пермнефть С. А. Винниковскому за поддержку работ, проводимых в Лаборатории масс-спектрометрии, чл.-кор. АН СССР А. Б. Ронову, проф. М. В. Иванову, И. А. Петерсилье, В. С. Прохорову, Е. Н. Иванову, А. А. Мигдисову, А. А. Ивлеву, А. З. Кобловой, И. Г. Калачниковой за участие в совместных исследованиях, результаты которых использованы в книге.

ТЕРМОДИНАМИКА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Квантово-статистические
представления о термодинамических
изотопных эффектах

Если каким-либо способом подсчитать внутреннюю энергию компонентов системы, то можно найти для данных условий все термодинамические параметры, определяющие химическое содержание процесса: энтальпию $H = U - RT$, энтропию $S = \int \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) d \ln T$, изобарно-изотермический потенциал $Z = H - TS$, теплоемкости $c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ и $c_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P$ и т. д. Здесь R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Зная Z участников реакции, можно определить ее константу из выражения:

$$-\Delta Z = RT \ln K. \quad (1.1)$$

Классическая термодинамика дает соотношения между основными термодинамическими параметрами, но их величины определяются путем экспериментальных измерений тепловых эффектов и теплоемкостей. Для изучения изотопных эффектов такой путь был бы бесперспективным ввиду ничтожной величины тепловых эффектов реакций изотопного обмена. К счастью, квантовая механика указывает путь для непосредственного подсчета величины энергии молекул.

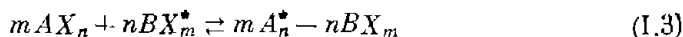
Энергия молекул квантована. Совокупность квантовых состояний, отвечающих возможным энергетическим уровням ϵ_i , определяет спектр. Следовательно, изучая спектр, можно получить представление об энергетических уровнях молекул. Но для того чтобы оценить энергию системы, необходимо еще знать, как распределены молекулы по этим уровням. Распределение молекул по энергиям описывается экспоненциальным законом Максвелла — Больцмана: $n_i = n_0 e^{-\epsilon_i/kT}$. Состояние ϵ_i может осуществляться несколькими способами, поэтому ему приписывают статистический вес g_i .

Величина $Q = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}$, совокупно характеризующая возможные энергетические уровни и распределение по ним молекул, очевидно, вполне определяет энергетическое состояние системы. Эта величина называется статсуммой, суммой состояний или функцией распределения.

Доказывается, что

$$Z = -RT \ln Q. \quad (1.2)$$

В общем случае реакцию изотопного обмена записывают в виде



(X — элемент, изотопы которого обмениваются; звездочкой обозначен более тяжелый изотоп).

Константа равновесия изотопного обмена, как обычно, выражается через концентрации конечных и исходных продуктов реакции:

$$K = \frac{[AX_n^*]^m [BX_m]^n}{[AX_n]^m [BX_m^*]^n}. \quad (1.4)$$

В соответствии с выражением (1.1)

$$RT \ln K = -mZ_{AX_n^*} - nZ_{BX_m} - mZ_{AX_n} - nZ_{BX_m^*}$$

или, учитывая формулу (1.2),

$$\ln K = m \ln Q_{AX_n^*} + n \ln Q_{BX_m} - m \ln Q_{AX_n} - n \ln Q_{BX_m^*}.$$

Следовательно,

$$K = \left(\frac{Q_{AX_n^*}}{Q_{AX_n}} \right)^m \left(\frac{Q_{BX_m}}{Q_{BX_m^*}} \right)^n. \quad (1.5)$$

Энергию молекул можно представить в виде суммы слагаемых энергий: $\epsilon = \epsilon_{\text{пост}} + \epsilon_{\text{вр}} + \epsilon_{\text{кол}} + \epsilon_{\text{эл}} + \epsilon_0$, где индексы относятся к поступательному, вращательному, колебательному движению молекул, к энергии электронного возбуждения, а ϵ_0 — нулевая энергия.

Ввиду экспоненциального характера зависимости Q от ε , статсумма выразится соответственно произведением сомножителей: $Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{вр}} \cdot Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$.

Статистические суммы для электронных уровней выпадают из расчета, поскольку $Q_{\text{эл}}$ для изотопов практически одинаковы.

Для остальных статистических сумм известны следующие соотношения:

$$Q_{\text{пост}} = \text{const} \frac{m^{3/2} T^{3/2}}{p}, \quad (I.6)$$

где m — молекулярная масса; p — давление или концентрация;

$$Q_{\text{вр}} = \text{const} \frac{IT}{s}, \quad (I.7)$$

где s — число симметрий молекулы; I — момент инерции;

$$Q_{\text{кол}} = \prod_i^{3N-6} \left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \right), \quad (I.8)$$

где ν_i — колебательная частота.

Колебательная энергия $\varepsilon_{\text{кол}}$ связана с частотой соотношением

$$\varepsilon_{\text{кол}} = h\nu \left(n - \frac{1}{2} \right), \quad (I.9)$$

где n — квантовое число, соответствующее номеру энергетического уровня; h — постоянная Планка.

Фундаментальные колебательные частоты соответствуют переходу с нижнего энергетического уровня, на котором молекулы имеют так называемую «нулевую» энергию $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu$, на уровень с квантовым числом $n = 1$. Поступательная и вращательная энергии при $T = 0$ равны нулю, поэтому нулевая энергия ε_0 состоит только из нулевой колебательной энергии.

Для отношения статистических сумм изотопных разновидностей молекул, исходя из выражений (I.6), (I.7), (I.8) и используя правило произведения частот теоремы Теллера — Редлиха, получают:

$$\frac{Q_{AX_n^*}}{Q_{AX_n}} = \frac{s}{s^*} \prod_i^{3N-6} \frac{\nu_i^* e^{-\frac{h\nu_i^*}{2kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)}{\nu_i e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i^*}{kT}} \right)}. \quad (I.10)$$

Обычно вводят обозначение $u_i = \frac{h\nu_i}{kT}$, и, учитывая соотношение

$\text{sh } x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$, преобразуют выражение (I.10) к следующему виду:

$$\frac{Q_{AX_n^*}}{Q_{AX_n}} = \frac{s}{s^*} \prod_i^{3N-6} \frac{u_i^* \operatorname{sh} \frac{u_i}{2}}{u_i \operatorname{sh} \frac{u_i^*}{2}}. \quad (\text{I.11})$$

Величину, равную корню, степень которого определяется числом замещенных в изотопной форме атомов, из произведения, входящего в правую часть выражения (I.11), Я. М. Варшавский и С. Э. Вайсберг [6] предложили называть β -фактором, т. е.

$$\frac{Q_{AX_n^*}}{Q_{AX_n}} = \frac{s}{s^*} \beta_{AX_n}^n. \quad (\text{I.12})$$

Отсюда, принимая во внимание выражение (I.5), константу равновесия суммарной изотопно-обменной реакции (I.3) выражают следующим образом:

$$K = \frac{\left(\frac{s}{s^*}\right)_{AX_n}^m}{\left(\frac{s}{s^*}\right)_{BX_m}^n} \frac{\beta_{AX_n}^{mn}}{\beta_{BX_m}^{mn}}. \quad (\text{I.13})$$

Число симметрии равно числу неразличимых положений, которые может занимать в пространстве молекула, и легко устанавливается из геометрических соображений.

Таким образом, термодинамический изотопный эффект полностью определяется отношением β -факторов, которые в свою очередь являются функциями температур и колебательных частот.

Как известно, простые концентрационные соотношения, наподобие (I.4), применимы только для идеальных газов и растворов. В реальных системах вместо концентраций используют активности, получаемые умножением концентрации на некоторый коэффициент активности, являющийся функцией всех концентраций и температуры. Характерное отличие реакций изотопного обмена состоит в том, что даже при значительном отклонении условий их течения от законов идеального газа сохраняются простые концентрационные соотношения, так как активности, будучи функциями элементарных концентраций, сокращаются в выражении для константы.

Следует отметить, что статистическая сумма должна включать множитель, учитывающий наличие ядерного спина и его влияние на вращательные уровни:

$$Q_{\text{вр, спин}} \approx Q_{\text{вр}} Q_{\text{спин}} = Q_{\text{вр}} (2\sigma_i - 1),$$

где σ_i — спиновое квантовое число; i — число атомов в молекуле.

Каждое ядро имеет внутренний момент количества движения, который взаимодействует с моментами количества движения электронов или других ядер. Он измеряется в единицах $\hbar$ и согласно квантовой механике может принимать целые (или равные нулю) и полуцелые значения.

Спин ядра равен векторной сумме спинов частиц, его составляющих, поэтому, если сумма протонов и нейтронов (обладающих полужелым спином) равна четному числу, спин ядра равен целому числу или нулю. В ядерной систематике имеет место правило: все ч-ч-ядра имеют $\sigma = 0$, н-н-ядра имеют спин, выраженный целым числом, ядра н-ч и ч-н типа имеют спин, кратный $\frac{1}{2}$. В частности, ядро ${}^6\text{C}^{12}$ имеет спин, равный нулю, а ядро ${}^6\text{C}^{13}$ имеет $\sigma = \frac{1}{2}$. Следовательно, статсуммы изотопных молекул должны отличаться на множитель, учитывающий различие ядерных спинов изотопных молекул.

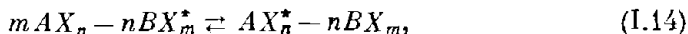
Однако в достаточно точном приближении можно считать, что атом обладает одинаковым спином, независимо от того, находится он в свободном состоянии или входит в то или иное химическое соединение. поэтому β -факторы любых соединений данного элемента будут включать одну и ту же поправку за различие ядерных спинов изотопов (если таковое имеет место) и в выражении, определяющем константу равновесия, соответствующие коэффициенты сократятся:

$$\alpha = \frac{\gamma_{\text{яд. спин}} \beta_{AX_n}}{\gamma_{\text{яд. спин}} \beta_{BX_m}} = \frac{\beta_{AX_n}}{\beta_{BX_m}}.$$

Таким образом, различие спинов изотопов в первом приближении не оказывает влияния на фракционирование изотопов в химических процессах. Однако необходимо иметь в виду, что ядра, обладающие спином, равным нулю, и полужелым спином, различно взаимодействуют с внешним магнитным полем, и принципиально можно ожидать изотопных эффектов такого рода. Этот вопрос практически не изучен. Химическая термодинамика изотопов рассматривает фракционирование изотопов только в зависимости от фундаментальных колебательных частот и температур. Заметим, что наличие полужелого спина у ядра тяжелого изотона углерода позволяет применять методы ядерного магнитного резонанса (C^{13} -ЯМР-спектроскопии) для исследования состава и строения органических соединений [118].

Связь между константами равновесия реакций изотопного обмена и коэффициентами разделения изотопов в системах, содержащих многоатомные соединения

Реакция изотопного обмена



где X^* и X — соответственно тяжелый и легкий изотопы данного элемента, которые характеризуются константой равновесия, выраженной

через отношение концентраций изотопных форм (I.4). Однако в отличие от обменных элементарных реакций, где концентрации всех компонентов могут быть измерены в отдельности, при изотопном обмене экспериментально можно определить только изотопные составы компонентов: $(X^*/X)_{AX_n} : (X^*/X)_{BX_m}$. Величина этого отношения носит название коэффициента разделения изотопов реакции изотопного обмена и может быть выражена через отношения сумм концентраций изотопных форм следующим образом:

$$\alpha = \frac{n [AX_n^*] - \dots - (n-i) [AX_i X_{n-i}^*]}{n [AX_n] - \dots - (n-i) [AX_i X_{n-i}]} \bigg/ \frac{m [BX_m^*] - \dots - (m-j) [AX_j X_{m-j}^*]}{m [BX_m] - \dots - (m-j) [AX_j X_{m-j}]}, \quad (I.15)$$

где i и j — число замещенных атомов в изотопных формах соответствующих соединений.

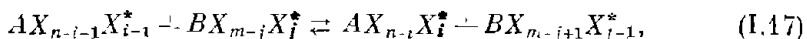
Для углерода

$$\alpha = (C^{13}/C^{12})_{AX_n} / (C^{13}/C^{12})_{BX_m} \simeq 1 - (\delta C_{AX_n}^{13} - \delta C_{BX_m}^{13}) \cdot 10^{-2}. \quad (I.16)$$

Методами статистической термодинамики и теории колебаний, т. е. непосредственно расчетным путем, определяется не α , а константа равновесия K . Таким образом, сопоставление наблюдаемых (экспериментально измеренных) изотопных эффектов с теоретическими, лежащее в основе геохимического приложения изотопного метода, может быть реализовано, если известна форма связей α и K .

В наиболее простом случае, когда $m = n = 1$, как следует из сопоставления формул (I.4) и (I.15), α по величине совпадает с K . Очевидно, по этой причине в геохимической литературе часто не делают различия между этими двумя параметрами. Но в случае систем, содержащих многоатомные соединения, связь между коэффициентом разделения и константой равновесия носит более сложный характер.

Если соединения содержат несколько обменивающихся атомов, то в рамках реакции (I.14) протекает ряд частных реакций изотопных форм:



каждая из которых характеризуется константой равновесия:

$$K_{ij} = \frac{[AX_{n-i}X_i^*][BX_{m-j+1}X_{j-1}^*]}{[AX_{n-i-1}X_{i-1}^*][BX_{m-j}X_j^*]}, \quad (I.18)$$

причем константа равновесия реакции изотопного обмена полностью изотопно-замещенной формы (I.14) равна произведению констант реакций изотопных форм:

$$K = \frac{[AX_n^*]^n [BX_m]^n}{[AX_n]^n [BX_m^*]^n} = \prod_{i=1}^n \prod_{j=1}^m K_{ij}. \quad (I.19)$$

Исходя из принципа равновероятностного распределения изотопов, вытекающего из требования максимума энтропии в равновесной изотопной смеси, β -факторы всех изотопных форм полагаются равными:

$$\begin{cases} \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_i = \dots = \beta_{AX_n}, \\ \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_j = \dots = \beta_{BX_m}. \end{cases} \quad (1.20)$$

Отсюда

$$K = \left(\frac{\beta_{AX_n}}{\beta_{BX_m}} \right)^{mn} \prod_{i=1}^n \prod_{j=1}^m \left(\frac{s}{s^*} \right)_i \left(\frac{s^*}{s} \right)_j. \quad (1.21)$$

Произведение в правой части обозначают K_0 . Тогда

$$\frac{\beta_{AX_n}}{\beta_{BX_m}} = \sqrt[n]{K/K_0}. \quad (1.22)$$

Было показано, что при равновероятностном распределении изотопов в различных изотопных формах коэффициент разделения изотопов определяется соотношением [5]

$$\alpha = \sqrt[n]{K/K_0} \quad (1.23)$$

и, следовательно,

$$\alpha = \frac{\beta_{AX_n}}{\beta_{BX_m}}. \quad (1.24)$$

Ввиду условия (1.20), α определяется через β -фактор любой изотопно-замещенной формы, чаще всего полностью изотопно-замещенной формы. Например, термодинамический изотопный эффект в системе $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ по кислороду можно с одинаковым результатом рассчитывать как через форму $\text{CO}^{16}\text{O}^{18}$, так и через форму $\text{CO}^{18}\text{O}^{18}$.

Условие равновероятности распределения изотопов, лежащее в основе вывода приведенных выше соотношений, принимают обычно, исходя из того, что распределение изотопов не зависит от степени изотопного замещения, иначе говоря, равновесие обмена i -того атома не зависит от того, являются ли остальные $n - 1$ атомов изотопами X или X^* . Последнее справедливо практически для всех видов изотопного обмена, за исключением водорододейтерообмена в низкомолекулярных соединениях водорода, где вследствие большой относительной разницы в массе изотопов водорода при замещении происходит существенное перераспределение масс в молекуле, нарушающее аддитивность изотопного замещения.

В более общем случае условие равновероятностного распределения изотопов необходимо дополнить требованием эквивалентности обменивающихся атомов в молекуле. Дело в том, что в некоторых соединениях,

типичными представителями которых являются углеводороды, не только молекула содержит несколько обменивающихся атомов, но и сами эти атомы занимают в ней неравноценное положение. По аналогии с представлениями, развитыми в теории колебаний молекул, эквивалентными атомами, очевидно, следует называть атомы, переходящие друг в друга при каких-либо операциях симметрии, которым подвергается молекула.

Возьмем, например, молекулу пропана. Решение колебательной задачи и квантово-статистический расчет для молекулы пропана (см. ниже) показывает, что β -фактор, рассчитанный для замещения по центральному атому (см. рис. 4), не равен β -фактору, рассчитанному для замещения по периферийному атому, хотя для обоих периферийных атомов β -факторы равны (см. табл. 4).

Таким образом, в случае многоатомных соединений, содержащих неэквивалентные атомы, коэффициент разделения уже нельзя выразить просто отношением β -факторов, взяв β -факторы любых изотопно-замещенных форм, например полностью изотопно-замещенных.

Возникает задача: найти выражение, связывающее величину α с β -факторами в случае, если молекула содержит неэквивалентные атомы. Перед нами такая задача возникла, когда мы приступили к расчету коэффициентов разделения изотопов в углеводородных системах. Надо сказать, что углеводороды, как и вообще органические соединения, составляют наиболее распространенный и типичный случай многоатомных изотопно-неэквивалентных соединений. Вывод соответствующей формулы для связи α с β -факторами сделан нами ранее [40].

Даже для простой системы пропан — метан получается в общем виде довольно громоздкое выражение:

$$\alpha = \frac{\beta \left[3 \frac{\beta^2}{\beta_{\text{CH}_4}^2} \cdot \frac{1}{R^2} + \frac{2\beta_{\text{II}}^2 + 4\beta^2}{\beta\beta_{\text{II}}} \cdot \frac{1}{\beta_{\text{CH}_4}R} + \frac{1}{\beta} (\beta_{\text{I}} + 2\beta_{\text{II}}) \right]}{\beta_{\text{CH}_4} \left[\frac{2\beta^2 - \beta_{\text{II}}^2}{\beta_{\text{II}}} \cdot \frac{1}{\beta_{\text{CH}_4}^2 R^2} + \frac{2\beta_{\text{I}} + 4\beta_{\text{II}}}{\beta_{\text{CH}_4}R} + 3 \right]}, \quad (\text{I.25})$$

где β , β_{I} и β_{II} — β -факторы изотопных форм пропана, соответственно полностью изотопно-замещенной, замещенной по центральному атому и замещенной по периферийному атому; β_{CH_4} — β -фактор метана; R — изотопный состав метана; понятно, что в выражение (I.25) входит величина, характеризующая изотопный состав только одного из компонентов, так как в состоянии равновесия изотопный состав другого компонента однозначно определяется изотопным составом первого.

Следует отметить прежде всего, что выражение (I.25) является более общим по сравнению с выражением (I.24) для α в случае равновероятного распределения. Действительно, если принять условие (I.20) равновероятности $\beta_{\text{I}} = \beta_{\text{II}} = \beta$, получается соотношение $\alpha = \beta/\beta_{\text{CH}_4}$, аналогичное (I.24).

В выражение (I.25) для α входит величина R . Обычно принимается, что коэффициент разделения изотопов α есть некоторая величина, характеризующая систему и не зависящая от изотопного состава входящих в нее компонентов. Однако в случае соединений, содержащих неэквивалентные атомы, это не так. Например, если при экспериментальном определении α для некоторой системы использовать обогащенные препараты, то получим величину, отличную от той, которая характеризует соответствующую изотопно-разбавленную систему, несмотря на то, что в том или в другом случае может быть достигнуто полное равновесие. Это составляет особенность систем, содержащих многоатомные изотопно-неоднородные (т. е. имеющие неэквивалентные атомы) соединения. При условии эквивалентности в выражении (I.25) R сокращается и не попадает в формулу для α .

У легких элементов распространенность легкого изотопа, как правило, значительно выше, чем тяжелого, т. е. $R \gg 1$. Тогда, пренебрегая в выражении (I.25) членами, содержащими $1/R$, придем к более простому приближению:

$$\alpha \simeq \frac{\beta_I - 2\beta_{II}}{3} \frac{1}{\beta_{CH_4}}. \quad (I.26)$$

Анализируя общие свойства выражения (I.25), нетрудно в том же приближении обобщить формулу (I.26) на случай обмена молекул произвольного состава:

$$\alpha = \frac{q_A \sum_i p_A (\beta_{AX_n})_i}{q_B \sum_j p_B (\beta_{BX_m})_j}. \quad (I.27)$$

Суммирование производится по числам q_A - и q_B -групп эквивалентных атомов; p_A и p_B — числа эквивалентных атомов в каждой q_A - и q_B -группе, входящей в состав обменивающихся молекул. Эти числа равны отношению чисел симметрии незамещенной молекулы и замещенной по одному из обменивающихся атомов.

Из формулы (I.27) следует, что для описания равновесия изотопного обмена каждая молекула, содержащая неэквивалентные обменивающиеся атомы, должна быть охарактеризована числом β -факторов, равным числу групп эквивалентных атомов в молекуле.

Многоатомное соединение, содержащее n обменивающихся атомов, имеет число изотопных форм n , следовательно, β -факторов, равное

$$\sum_{i=1}^n \frac{n!}{i! (n-i)!}, \quad (I.28)$$

где i — степень изотопного замещения. Для пентана, например, это число составляет 31. Между тем для изотопной характеристики пентана, согласно формуле (1.27), достаточно $q = 3$ β -факторов. Эти β -факторы соответствуют одноизотопно-замещенным формам, характеризующим независимые типы симметрии изотопных форм данного соединения, т. е. группы эквивалентных атомов. Обозначим их β_q (q будем нумеровать в отличие от i римскими цифрами) и назовем термодинамическими изотопными факторами изотопных форм.

Как следует из известных соотношений [40], β -факторы всех остальных изотопных форм соединения не являются независимыми и могут быть получены как комбинации термодинамических изотопных факторов β_q . Следовательно, при теоретическом анализе изотопных свойств молекулы необходимо и достаточно произвести расчет только β_q -факторов.

Г. Йогансеном [174] были вычислены величины $f \frac{s^*}{s}$ (произведение отношения статсумм на отношение чисел симметрии), аналогичные нашим β -факторам, для всех изотопных форм ряда соединений (табл. 1); в молекуле пропана (см. рис. 13), например, все три атома неэквивалентны. Значит, это соединение характеризуется тремя термодинамическими изотопными факторами, соответствующими изотопным формам: $C_2H_5^{13}HO$ (β_I), $C^{13}H_5CHO$ (β_{II}), $CC^{13}H_5CHO$ (β_{III}). Как легко убедиться непосредственным пересчетом данных табл. 1, остальные β -факторы (величин $f \frac{s^*}{s}$) не являются независимыми:

$$f_1 \frac{s^*}{s} = \beta_I, \quad f_2 \frac{s^*}{s} = (\beta_{II} \beta_{III})^1, \quad f_3 \frac{s^*}{s} = (\beta_I \beta_{II} \beta_{III})^1,$$

$$f_4 \frac{s^*}{s} = \beta_{II}, \quad f_5 \frac{s^*}{s} = \beta_{III}, \quad f_6 \frac{s^*}{s} = (\beta_{II} \beta_{III})^1,$$

$$f_7 \frac{s^*}{s} = \beta_I, \quad f_8 \frac{s^*}{s} = (\beta_I \beta_{III})^1.$$

Иначе говоря, β -фактор любой кратной замещенной изотопной формы определяется как среднее геометрическое из β -факторов, характеризующих все одноизотопные замещения в данной форме:

$$\beta_{AX_{n-i}} X_i^* = \left(\prod \beta_i \right)^{1/i}. \quad (1.29)$$

Так как каждый β_i -фактор равен какому-либо β_q -фактору, то

$$\beta_{AX_{n-i}} X_i^* = \left(\prod \beta_{q_i}^{p_i} \right)^{1/i}. \quad (1.30) \quad 19$$

Величины $\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$ изотопных формул некоррелях органических соединений по Г. Погасену [174]

Пропан C_3H_8

T, K	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$
	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$
$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$
$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$
250,15	1,196	1,282	1,557	1,415	1,432	1,281	1,429	1,317	1,398
300	1,170	1,246	1,461	1,417	1,416	1,233	1,173	1,232	1,302
350	1,147	1,194	1,358	1,357	1,363	1,195	1,136	1,195	1,245
400	1,109	1,161	1,258	1,258	1,257	1,162	1,110	1,161	1,205
450	1,064	1,114	1,238	1,237	1,234	1,135	1,091	1,134	1,161
500	1,056	1,111	1,199	1,225	1,225	1,115	1,077	1,136	1,136

Изотопное соотношение $\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$

T, K	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$
	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$	$\frac{r}{s} \cdot \frac{r}{s}$
250,15	1,162	1,097	1,097	1,097	1,097	1,097
300	1,145	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084
350	1,106	1,067	1,067	1,067	1,067	1,067
400	1,129	1,061	1,061	1,061	1,061	1,061
450	1,024	1,054	1,054	1,054	1,054	1,054
500	1,020	1,057	1,057	1,057	1,057	1,057

где p_i характеризует кратность повторения β_i -фактора, определяемую числом эквивалентных атомов, входящих в данную изотопную форму. В том числе для полностью изотопно-замещенной формы

$$\beta_{AX_n}^* = \left(\prod \beta_i \right)^{\frac{1}{n}} = \left(\prod \beta_{q_i}^{p_i} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (I.31)$$

Правила (I.29)—(I.31) строго выполняются и для β -факторов, даже сильно отличающихся от единицы, например β -факторов дейтерийзамещенных форм уксусного альдегида (см. табл. 1).

Приведенную сумму, входящую в числитель и знаменатель выражения (I.27) и представляющую собой сочетание термодинамических изотопных факторов изотопных форм, назовем молекулярным термодинамическим изотопным фактором или термодинамическим изотопным фактором соединения:

$$\beta_\Sigma = \frac{1}{n} \sum^q p_A \beta_i. \quad (I.32)$$

Тогда α вновь предстанет как отношение β -факторов, где в числителе и знаменателе записаны приведенные β_Σ -факторы соединений, составляющих систему:

$$\alpha = \frac{\beta_{\Sigma AX_n}}{\beta_{\Sigma BX_m}}. \quad (I.33)$$

Принципы расчета изотопных частот

Необходимые для расчета β -факторов колебательные частоты основной и изотопно-замещенной форм изучаемых молекул в принципе могут быть получены экспериментальным путем из спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров соответствующих соединений. Однако спектроскопические данные о частотах, особенно многоатомных и высокосимметричных молекул, неполны, а изотопические смещения частот для элементов тяжелее водорода невелики и их трудно измерить с достаточной точностью. Поэтому при вычислении β -факторов используются теоретически установленные изотопные частоты.

Методы теории колебаний, лежащие в основе расчета изотопных частот, достаточно хорошо разработаны. Большая заслуга в развитии этих методов принадлежит представителям советской школы спектроскопистов: М. В. Волькенштейну, М. А. Ельяшевичу, Л. С. Майнцу, Б. И. Степанову и др. В фундаментальных работах [21, 83], а также в ряде руководств и монографий [13, 51, 84, 105] теория колебаний молекул излагается в связи с ее приложениями в области спектроскопии и физической химии.

Вычисления изотопных частот привлекали внимание гораздо меньше, главным образом в связи с интерпретацией спектров и в меньшей мере с целью расчета термодинамических изотопных эффектов. Среди последних преобладают работы, посвященные различным соединениям, представляющим интерес с точки зрения техники разделения изотопов.

Что касается изучения изотопных эффектов в реакциях, типичных для природных условий, то, насколько нам известно, специальные исследования в этом направлении не проводились и геохимикам приходилось довольствоваться теми изотопными константами, которые были вычислены по разным случаям.

Учитывая это обстоятельство, целесообразно предпослать изложению сведений о термодинамических изотопных факторах молекул краткое введение, касающееся основных принципов расчета изотопных частот, в том аспекте, в каком они представляют интерес для изотопистов-геохимиков.

Вековое уравнение

Поскольку энергетические состояния молекулы квантованы, решение задачи об ее колебаниях в строгой форме может быть выполнено при помощи уравнения Шредингера, являющегося основным квантовомеханическим уравнением движения. Однако решение уравнения Шредингера для многоатомных молекул представляет почти непреодолимые математические трудности. Поэтому колебательная задача с некоторым приближением, которое, однако, является достаточно хорошим для колебаний малой амплитуды, решается в рамках классической физики, в которой движение, в том числе колебательное движение молекулы, описывается, как известно, вторым законом Ньютона:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} - \varphi = 0. \quad (I.34)$$

Силу φ , имеющую смысл квазиупругой силы, удерживающей атомы в положении равновесия, можно рассматривать как результат изменения некоторой потенциальной функции (потенциальной энергии) V , следовательно:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0. \quad (I.35)$$

Явный вид зависимости потенциальной функции от координат задать невозможно. Можно указать лишь некоторые общие ее свойства. Потенциальная функция, описывающая взаимодействие атомов, есть функция всех координат. Молекула, содержащая N атомов, имеет $3N$ степеней свободы и должна описываться $3N$ координатами, значит $V = \sum_{i=1}^{3N} V(x_i)$.

22 Под x_i подразумеваются декартовы координаты смещения атомов от поло-

жения равновесия, т. е. $x_1 = \Delta x_1$, $x_2 = \Delta y_1$, $x_3 = \Delta z_1$ для первого атома m_1 ; $x_4 = \Delta x_2$, $x_5 = \Delta y_2$, $x_6 = \Delta z_2$ — для второго атома m_2 и т. д. Так как межатомные силы обеспечивают сохранение конфигурации молекулы — удерживают атомы около некоторого положения равновесия, то, очевидно, в этом равновесном положении потенциальная функция должна быть равна нулю: $(V_0)_{x_i=0} = 0$, а при смещении атомов из положения равновесия — увеличиваться пропорционально величине смещения. Последнее означает, что при $x_i = 0$ потенциальная функция не только равна нулю, но и экстремальна (минимальна), т. е. равна нулю ее первая производная: $\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_{x_i=0} = 0$.

Потенциальную функцию, как всякую непрерывную, имеющую все свои производные, функцию можно разложить в ряд Тейлора, частным случаем которого (если разложение производится при значении аргумента, равном нулю, т. е. $x_i = 0$) является ряд Мак-Торена:

$$V_{(x_i)} = V_0 + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0 x_i x_j - \dots - \\ + \frac{1}{n!} \sum_{ij \dots n}^{3N} \frac{\partial^{(n)} V}{\partial x_i \partial x_j \dots \partial x_n} x_i x_j \dots x_n. \quad (I.36)$$

Первый и второй члены этого разложения, согласно вышесказанному, равны нулю. Пренебрегая членами, содержащими производные третьего и более высоких порядков, получим потенциальную функцию в виде так называемой квадратичной формы:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0 x_i x_j = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3N} f_{ij} x_i x_j. \quad (I.37)$$

где f_{ij} имеет смысл скорости изменения потенциальной функции вблизи положения равновесия и носит название слдовой постоянной.

Подставив выражение (I.37) в формулу (I.35), получим:

$$m \frac{d^2 x_i}{dt^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{2} \sum_i^{3N} f_{ii} x_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3N} f_{ij} x_i x_j \right] = 0. \quad (I.38)$$

Уравнение (I.38) выполняется для каждого атома по каждой координате. Следовательно, получится $3N$ независимых уравнения вида

[illegible]

Каждое из этих уравнений представляет собой линейное дифференциальное уравнение второго порядка, решение которого ищется в виде

$$x_i = A_i \cos(\sqrt{\lambda} t - \varepsilon), \quad (\text{I.40})$$

где $\lambda^2 = 2\pi\nu$ (ν — частота колебаний).

Подстановка этого решения в систему дифференциальных уравнений (I.39) дает систему алгебраических уравнений:

[illegible]

Эта система уравнений, помимо очевидного решения $A_i = 0$, соответствующего отсутствию колебаний, имеет $3M$ решений, если определитель системы равен нулю:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{m_1} f_{11} - \lambda & \frac{1}{m_1} f_{12} & \cdots & \frac{1}{m_1} f_{1N} \\ \frac{1}{m_1} f_{21} & \frac{1}{m_1} f_{22} - \lambda & \cdots & \frac{1}{m_1} f_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{m_N} f_{3N \cdot 1} & \frac{1}{m_N} f_{3N \cdot 2} & \cdots & \frac{1}{m_N} f_{3N \cdot 3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (1.42)$$

Определитель (I.42) в раскрытом виде представляет собой полином порядка $3N$ относительно λ . Отыскание колебательных частот сводится к нахождению $3N$ корней λ уравнения (I.42), которое называют вековым

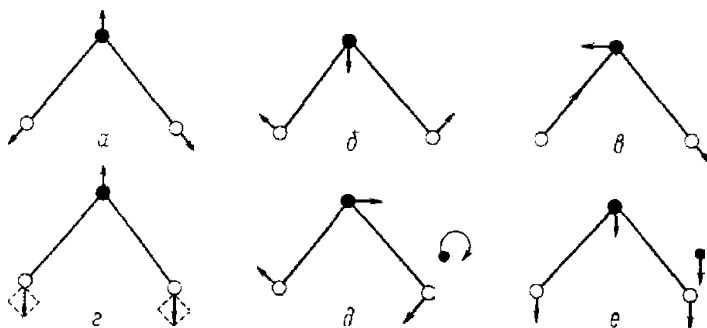


Рис. 1. Колебательное движение молекулы

а — нормальное колебание (растяжение обеих связей — уменьшение угла) и обратное движение; б — нормальное колебание (сжатие обеих связей — увеличение угла); в — нормальное колебание (одна связь растягивается, другая сжимается — угол не деформируется); г — зависимое колебание, которое может быть сведено к колебанию типа а и б; д — равнодействующая усилий не равна нулю — молекула приобретает вращательное движение; е — то же, молекула приобретает поступательное движение

Таким образом, колебательное движение молекулы характеризуется колебательными частотами ν_i , число которых соответствует числу степеней свободы. Каждый атом совершает сложное движение, включающее колебания одновременно по всем частотам ν_i , или, как говорят, представляет суперпозицию колебательных движений всей совокупности ν_i , характеризующей молекулу. Поэтому в общем случае каждую из фундаментальных частот нельзя отнести к конкретной связи, атому или группе атомов в молекуле. Однако колебания совершаются с разными амплитудами так, что для данной связи может оказаться наиболее ярко выраженным колебание с какой-либо одной частотой, которую принимают характеристической для данной связи.

Колебания, которые в совокупности своей описывают колебательное движение молекулы, называют нормальными. Возможные нормальные колебания устанавливаются следующим образом. Молекулу представляют как жесткую упругую конструкцию — атомы соединены жесткими стержнями. Нормальные колебания соответствуют направлениям деформирующих (сжимающих и растягивающих по связям и деформирующих угол между связями), усилий, равнодействующая которых равна нулю, т. е. эти усилия не должны приводить молекулу, как целое, в поступательное или вращательное движение (рис. 1).

Приведенное выше уравнение (1.42) получено в результате пренебрежения производными третьего и более высоких порядков в выражении для потенциальной функции (1.36). Отклонение реального колебания от

гармонического, отвечающего потенциальной функции, взятой в виде квадратичной формы, мало, но оно вызывает расхождение расчетных и наблюдаемых в спектре частот. Учет ангармоничности в общем случае представляет весьма сложную задачу. Но существуют приближенные методы. Наиболее распространенным, в частности пригодным для расчета изотопических эффектов по углероду, является метод введения спектроскопической массы водорода, т. е. использование в расчетах не реальной атомной массы водорода $m_H = 1,008$, а величины $m_H = 1,088$.

Матричное представление векового уравнения

Следует сказать несколько слов о применяемом математическом аппарате. Движение системы, обладающей N степенями свободы, описывается N координатами. Соответственно математическое содержание задачи сводится к составлению и решению N линейных уравнений. При этом в ходе решения возникает необходимость в линейном преобразовании координат, например при переходе от декартовых координат, в которых задается выражение для кинетической и потенциальной энергии, к так называемым внутренним координатам, представляющим собой изменения валентных связей и углов.

Рациональным математическим аппаратом, приспособленным для выполнения операций, связанных с решением линейных уравнений и линейными преобразованиями, является матричное исчисление. Поэтому дальнейшее изложение мы поведем в терминах матричной алгебры. Далее, молекулы представляют собой геометрические фигуры, обладающие определенной симметрией, причем операции симметрии, т. е. операции вращения вокруг осей симметрии, отражения в плоскостях и в центре симметрии, приводящие к неотличимым пространственным конфигурациям молекулы, составляют группу. Иначе говоря, операции симметрии удовлетворяют условиям, определяющим математическое понятие группы, а именно: 1) последовательное выполнение двух операций симметрии составляет одну из возможных операций симметрии, что эквивалентно групповому постулату: произведение двух элементов группы есть также элемент группы; 2) возможны тождественная и обратная операции симметрии, соответствующие единичному и обратному элементу группы; 3) выполняется ассоциативный закон, хотя коммутативный закон в общем случае не имеет места. Теория групп и матричное исчисление составляют основу математического аппарата, используемого при решении задач о колебаниях молекул в рамках классической физики.

Выражение (1.36) для потенциальной энергии во внутренних координатах q

$$2V = \sum_{i,j}^n F_{ij} q_i q_j \quad (1.43)$$

можно переписать в матричном виде следующим образом:

$$2V = \tilde{\mathbf{R}}\mathbf{F}\mathbf{R}, \quad (\text{I.44})$$

где $\mathbf{R}$ — столбцовая матрица внутренних координат вида

$$\mathbf{R} = \begin{vmatrix} q_1 \\ q_2 \end{vmatrix}.$$

Внутренние координаты, применяемые в теории колебания молекул вместо декартовых координат, суть изменения длин валентных связей и величин углов; $\tilde{\mathbf{R}}$ — транспонированная $\mathbf{R}$ -матрица, т. е. матрица, в которой столбы заменены строками.

В данном случае

$$\tilde{\mathbf{R}} = [q_1 q_2 q_3 \dots].$$

Матрица силовых постоянных $\mathbf{F}$ такая, что:

$$2V = [q_1 q_2 q_3 \dots] \begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & \dots & q_1 \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & \dots & q_2 \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} & \dots & q_3 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{vmatrix}. \quad (\text{I.45})$$

Действительно, как известно, элементы $\{C\}_{ij}$ некоторой матрицы $\mathbf{C}$, являющейся произведением матриц $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$, находятся по следующему закону:

$$\{C\}_{ij} = \sum_k^n \{A\}_{ik} \{B\}_{kj}, \quad (\text{I.46})$$

где i — номер строки; j — номер столбца; k — меняется от 1 до величины n , равной порядку матрицы.

Поэтому

$$\mathbf{F}\mathbf{R} = \begin{vmatrix} \{F_{11}q_1 - F_{12}q_2 - F_{13}q_3 \dots\} \\ \{F_{21}q_1 - F_{22}q_2 - F_{23}q_3 \dots\} \\ \{F_{31}q_1 - F_{32}q_2 - F_{33}q_3 \dots\} \\ \vdots \\ \vdots \end{vmatrix} \quad (\text{I.47})$$

и

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{R}}\mathbf{F}\mathbf{R} &= F_{11}q_1q_1 - F_{12}q_2q_1 + F_{13}q_3q_1 - \dots - F_{22}q_2q_2 - F_{23}q_3q_2 - \\ &- F_{21}q_1q_2 - \dots - F_{31}q_1q_3 - F_{32}q_2q_3 - F_{33}q_3q_3 - \dots = \sum_{i,j=1}^n F_{ij}q_iq_j. \end{aligned}$$

Элементы $\{F\}_{ij}$ матрицы F есть силовые постоянные или коэффициенты динамического взаимодействия внутренних координат.

Аналогичным образом можно представить в матричном виде выражение для кинетической энергии [13]:

$$2W = \dot{\mathbf{R}} \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{R}}, \quad (\text{I.48})$$

где $\mathbf{G}^{-1}$ — матрица, обратная по отношению к $\mathbf{G}$ -матрице.

Элементы обратной матрицы определяются с использованием правила произведения матриц (I.46) из следующего соотношения:

$$\mathbf{G}^{-1} \mathbf{G} = \mathbf{I}, \quad (\text{I.49})$$

где $\mathbf{I}$ — единичная матрица вида

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}$$

В теории колебаний молекул установлены правила, по которым находятся элементы $\{G\}_{ij}$ матрицы $\mathbf{G}$ [21]. Элементы $\mathbf{G}$ -матрицы, носящие также название коэффициентов кинематического взаимодействия внутренних координат, определяются в конечном счете конфигурацией молекулы и массам входящих в нее атомов.

Если подставить в уравнение Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial W}{\partial \dot{\mathbf{R}}} \right) + \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}} = 0, \quad (\text{I.50})$$

представляющее собой разрешенное относительно потенциальной и кинетической энергии уравнение Ньютона (I.34), выражения (I.44) и (I.48) для V и W , то соответствующее вековое уравнение будет иметь вид

$$|\mathbf{F} - \mathbf{G}^{-1} \lambda| = 0 \quad (\text{I.51})$$

или после умножения его на матрицу $\mathbf{G}$

$$|\mathbf{GF} - \mathbf{I} \lambda| = 0. \quad (\text{I.52})$$

Последнее является наиболее компактной записью векового уравнения в матричном виде.

Для того чтобы получить элементы $\{GF\}_{ij}$ матрицы векового уравнения, $\mathbf{F}$ - и $\mathbf{G}$ -матрицы перемножаются по правилу произведения матриц:

$$\{GF\}_{ij} = \sum_k^n G_{ik} F_{kj}. \quad (\text{I.53})$$

Поскольку в общем случае матрицы не коммутируют, т. е. $\mathbf{GF} \neq \mathbf{FG}$, должен строго соблюдаться указанный порядок перемножения коэффициентов.

В результате перемножения получается уравнение в матричном виде

$$\left| \begin{array}{ccc} \sum_k^n G_{1k} F_{k1} - \lambda & \sum_k^n G_{1k} F_{k2} & \sum_k^n G_{1k} F_{k3} \dots \\ \sum_k^n G_{2k} F_{k1} & \sum_k^n G_{2k} F_{k2} - \lambda & \sum_k^n G_{2k} F_{k3} \dots \\ \sum_k^n G_{3k} F_{k1} & \sum_k^n G_{3k} F_{k2} & \sum_k^n G_{3k} F_{k3} - \lambda \dots \end{array} \right| = 0. \quad (1.54)$$

вполне аналогичное уравнению (I.42).

Элементы $\{F\}_{ij}$ суть силовые постоянные f_{ij} . В последних индексы i и j обозначают род взаимодействующих координат. Принято, что коэффициенты, отвечающие взаимодействию координат, не имеющих общих атомов, равны нулю. В силу инвариантности потенциальной энергии $f_{ij} = f_{ji}$, поэтому число значений силовых постоянных меньше числа элементов $\mathbf{F}$ -матрицы.

Определение неизвестных силовых постоянных является чисто спектроскопической задачей и при вычислении изотопных частот может оказаться необходимым лишь в случае не изученных в колебательном отношении молекул. Необходимо иметь в виду, что при современном состоянии теории колебаний молекул расчет силовых постоянных основан на ряде предположений, поэтому правильный выбор силовых постоянных и правота вводимых допущений почти целиком определяют точность расчета частот и в конечном счете — δ -факторов.

Силловые постоянные определяют, исходя из спектроскопически измеренных частот.

Подставляя каждую из измеренных частот в вековое уравнение (I.54), получают уравнения типа

$$\begin{aligned} \Phi_1(f_{11}, f_{12}, f_{13}, \dots, f_{nn}) &= 0; \\ \Phi_2(f_{11}, f_{12}, f_{13}, \dots, f_{nn}) &= 0; \\ &\vdots \\ \Phi_i(f_{11}, f_{12}, f_{13}, \dots, f_{nn}) &= 0, \end{aligned} \quad (I.55)$$

число которых равно числу известных частот. Совершенно очевидно, что число неизвестных силовых постоянных всегда больше числа известных частот. Максимальное число частот равно $3N-6$, в то время как число постоянных равно $N(N+1)/2$.

Так как $\frac{N(N-1)}{2} > 3N - 6$ при всех N , то определить все силовые

постоянные практически невозможно. Поэтому приходится делать допущения, что некоторые постоянные равны друг другу, некоторые пренебрежимо малы, наконец, некоторые аналогичны родственным постоянным из других молекул. Несколько уменьшить неопределенность (увеличить число уравнений для нахождения постоянных) можно, привлекая экспериментальные данные об изотопных частотах. Подставляя в вековое уравнение изотопную частоту и соответствующим образом пересчитанные для изотопной молекулы коэффициенты кинематического взаимодействия $\{G\}_{ij}$, можно получить дополнительные уравнения типа (1.55), так как коэффициенты f_{ij} для изотопных форм молекулы идентичны. Подобный прием особенно эффективен для водородсодержащих соединений, так как дейтерийзамещенные молекулы дают существенный сдвиг изотопной частоты, который может быть измерен с достаточно высокой точностью. Поэтому, и это важно отметить, данные о коэффициентах динамического взаимодействия водородсодержащих соединений, в частности углеводородов, наиболее полны и достоверны.

Нахождение корней λ векового уравнения, называемых собственными значениями матриц, в случае матриц высоких степеней представляет весьма трудоемкую процедуру, но при использовании вычислительной техники является стандартной математической задачей и решается на ЭВМ по стандартным программам нахождения собственных значений матриц.

Разработаны также методы решения вековых уравнений, в том числе высоких степеней, вручную, без применения ЭВМ.

Сущность математического приема, используемого для решения векового уравнения, заключается в приведении задающей его матрицы к диагональному виду, т. е. к переходу от матрицы

$$\begin{vmatrix} \{GF\}_{11} - \lambda & \{GF\}_{12} & \{GF\}_{13} \dots \\ \{GF\}_{21} & \{GF\}_{22} - \lambda & \{GF\}_{23} \dots \\ \{GF\}_{31} & \{GF\}_{32} & \{GF\}_{33} - \lambda \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

к матрице

$$\begin{vmatrix} \{GF\}'_{11} - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \{GF\}'_{22} - \lambda & 0 \dots \\ 0 & 0 & \{GF\}'_{31} - \lambda \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

Тогда $\lambda_1 = \{GF\}'_{11}$; $\lambda_2 = \{GF\}'_{22}$; ...; $\lambda_n = \{GF\}'_{nn}$.

Переход к диагональной форме матрицы (определителя) векового уравнения производится путем введения промежуточных координат, являющихся такими линейными преобразованиями исходных координат, что часть взаимодействия (часть недиагональных элементов) обращается в нуль. Переход к рассматриваемым ниже координатам симметрии является одним из таких приемов диагонализации матрицы. При этом матрица приводится к так называемому квазидиагональному виду.

Например, вековое уравнение шестого порядка разбивается на три

$$\begin{array}{l} A_{1q} \\ A_{21} \\ B_1 \end{array} \left| \begin{array}{cccccc} \{GF\}_{11} - \lambda & \{GF\}_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \{GF\}_{21} & \{GF\}_{22} - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \{GF\}_{33} - \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \{GF\}_{44} - \lambda & \{GF\}_{45} & \{GF\}_{46} \\ 0 & 0 & 0 & \{GF\}_{54} & \{GF\}_{55} - \lambda & \{GF\}_{56} \\ 0 & 0 & 0 & \{GF\}_{64} & \{GF\}_{65} & \{GF\}_{66} - \lambda \end{array} \right| = 0$$

блока независимых уравнений второго, первого и третьего порядка, соответствующих определенным классам (типам) симметрии. При этом коэффициенты, отвечающие взаимодействию координат, относящихся к различным типам симметрии, тождественно обращаются в нуль (точный метод диагонализации).

Метод последовательной диагонализации как математический прием предусматривает такой подбор коэффициентов линейного преобразования координат, при котором недиагональные коэффициенты становятся если и не равными нулю, то достаточно малыми, т. е. это метод приближенного решения векового уравнения.

Приведение F- и G-матриц по симметрии

Анализ свойств симметрии молекул необходим при интерпретации колебательных спектров. В инфракрасном спектре и в спектре комбинационного рассеяния молекулы проявляются лишь те колебания, которые разрешены правилами отбора. Последние определяются симметрией молекулы. Например, в многоатомной молекуле, имеющей центр симметрии i , колебания, симметричные относительно i (g — колебания «gегад»), активны в спектре комбинационного рассеяния и неактивны в инфракрасном спектре и, наоборот, колебания, антисимметричные относительно i (u — колебания «uнегад»), активны в инфракрасном спектре и неактивны в спектре комбинационного рассеяния.

Для определения колебательных частот учет свойств симметрии, вообще говоря, не обязателен. Снижение порядка векового уравнения, которое достигается путем приведения его с помощью координат симметрии

к квазидиагональному виду, при использовании современной вычислительной техники (ЭВМ) не является принципиально важным. Однако в ряде случаев, особенно при расчете высокосимметричных молекул, приведение по симметрии может настолько упростить решение колебательной задачи, сводя ее к решению нескольких алгебраических уравнений первой, второй и третьей степени, что отпадает необходимость в использовании ЭВМ. Это в ряде случаев может оказаться полезным.

Обычно матрицы F и G приводятся по симметрии до перемножения. Математически эта операция заключается в некотором линейном преобразовании эквивалентных координат, приводящем каждую из матриц к квазидиагональному виду.

Переход к новым координатам (в данном случае к координатам симметрии) можно совершить при помощи преобразования подобия с некоторой матрицей U :

$$F' = UF\tilde{U}; \quad (I.56)$$

$$G' = UG\tilde{U}. \quad (I.57)$$

Эта операция аналогична показанному выше преобразованию выражения для потенциальной энергии при помощи матрицы R , отвечающему переходу от декартовых координат к внутренним координатам.

Вопрос о том, возможно ли вообще преобразование матрицы к квазидиагональному виду, и способы нахождения коэффициентов матрицы U рассматриваются в теории групп.

Как упоминалось выше, операции симметрии, характеризующие молекулу, образуют совокупность, отвечающую математическому понятию группы. Группа характеризуется представлениями — набором чисел или аналитических выражений, так или иначе поставленных в соответствие элементам группы. С этой точки зрения F - и G -матрицы являются различными представлениями группы, к которой относится данная молекула.

Представления бывают приводимыми и неприводимыми. Приводимое представление всегда можно разложить на неприводимые. Если те и другие имеют матричную форму, то неприводимые представления данного приводимого составят как раз те диагональные субматрицы, которые образуются в результате диагонализации матрицы приводимого представления. Число неприводимых представлений, на которые можно разложить данное приводимое, равно числу классов, которые составляют данную группу.

Принадлежность молекулы к той или иной группе (точечной группе) определяется числом и родом характеризующих ее операций симметрии. Например, молекула, обладающая только осью симметрии второго порядка, относится к группе C_2 ; если она имеет также плоскость симметрии, в которой лежит эта ось, то это будет группа C_{2v} , а если плоскость симмет-

рии перпендикулярна к оси — группа C_{2h} . Если, помимо главной оси, имеются еще n перпендикулярных к ней осей второго порядка, то молекула относится к группе D_n , если же к ним добавлена плоскость симметрии, то образуется группа D_{nh} или D_{nd} и т. д.

Число классов для каждой точечной группы в теории групп определено. Например, группа T_d , к которой относится, в частности, молекула метана, имеет пять классов: A_1 , A_2 , E , F_1 и F_2 .

Таким образом, из теории групп следует, что F - и G -матрицы любой молекулы, обладающей симметрией, могут быть диагонализированы, причем число субматриц, на которые можно разложить матрицы F и G , определяется принадлежностью молекулы к той или иной точечной группе. Поскольку каждая координата симметрии описывает в данном классе всю совокупность данного рода эквивалентных внутренних координат, то, очевидно, порядок субматрицы должен быть не выше числа родов внутренних координат, примененных для описания колебаний данной молекулы. Например, молекула метана характеризуется только двумя внутренними координатами: q — растяжения связи $C-H$ и α — изменения тетраэдрического угла между связями $C-H$.

Следовательно, субматрицы, отвечающие различным классам группы T_d , будут иметь порядок не выше второго, в то время как исходные F - и G -матрицы имеют девятый порядок. Это значит, что при использовании свойств симметрии колебательная задача для метана сводится к решению не более пяти уравнений не выше второго порядка (практически два уравнения первого порядка и одно — второго) вместо решения одного уравнения девятого порядка.

В теории групп установлены способы построения коэффициентов симметрии [13], т. е. нахождения элементов матрицы U , при помощи которой совершается преобразование вида формул (I.56) и (I.57). Для ряда точечных групп такие коэффициенты вычислены и табулированы [21].

Если коэффициенты симметрии известны и вид матрицы U , а следовательно, и транспонированной матрицы $\bar{U}$ определен, то задача сводится к перемножению соответствующих матриц, в результате чего должны получиться квазидиагональные матрицы F' и G' . Практически, однако, ищут сразу элементы субматриц.

Очевидно, что для каждого класса будут существовать в координатах симметрии S матрицы следующего вида:

$$G'_A = \begin{matrix} & S_Q & S_q & S_\beta \\ \begin{matrix} S_Q \\ S_q \\ S_\beta \end{matrix} & \begin{bmatrix} \{G'\}_{QQ} & \{G'\}_{Qq} & \{G'\}_{Q\beta} \\ \{G'\}_{qQ} & \{G'\}_{qq} & \{G'\}_{q\beta} \\ \{G'\}_{\beta Q} & \{G'\}_{\beta q} & \{G'\}_{\beta\beta} \end{bmatrix} \end{matrix} \quad \text{и} \quad F'_{A_1} = \begin{matrix} & S_Q & S_q & S_\beta \\ \begin{matrix} S_Q \\ S_q \\ S_\beta \end{matrix} & \begin{bmatrix} \{F'\}_{QQ} & \{F'\}_{Qq} & \{F'\}_{Q\beta} \\ \{F'\}_{qQ} & \{F'\}_{qq} & \{F'\}_{q\beta} \\ \{F'\}_{\beta Q} & \{F'\}_{\beta q} & \{F'\}_{\beta\beta} \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (\text{I.58})$$

Элементы субматриц определяются из следующих формул, выражающих коэффициенты взаимодействия координат симметрии через коэффициенты взаимодействия естественных координат [21]:

$$\{G\}'_{Qq} = \sum_i \{G\}_{Q_i q_i} \frac{\{U\}_{q_i}}{\{U\}_{Q_i}}; \quad (1.59)$$

$$\{F\}'_{Qq} = \sum_i \{F\}_{Q_i q_i} \frac{\{U\}_{q_i}}{\{U\}_{Q_i}}, \quad (1.60)$$

где Q и q — род эквивалентных координат; i и j — номер эквивалентной координаты, причем при фиксированном значении i (можно взять любое j пробегает все номера данного рода эквивалентных координат.

Вычисление корней и нахождение частот

После нахождения приведенных по симметрии матриц составляется для каждой изотопной формы совокупность вековых уравнений вида

$$\begin{aligned} |G'F' - I\lambda| = 0 & \quad |G^*F' - I\lambda^*| = 0 \\ |G''F'' - I\lambda| = 0 & \quad |G^*F'' - I\lambda^*| = 0 \\ \vdots & \quad \vdots \end{aligned} \quad (1.61)$$

Силовые постоянные молекулы, конфигурация и межатомные расстояния, т. е. свойства, зависящие от электронной структуры, не изменяются при переходе к изотопно-замещенной молекуле. Поэтому F -матрица при решении колебательной задачи для изотопно-замещенной формы не изменяется. Структура элементов G -матрицы также остается неизменной. Изменяются только значения масс атомов, входящих в G -матрицу.

При полном изотопном замещении симметрия молекулы сохраняется. В случае частично замещенной изотопной формы, необходимо считаться с нарушением (понижением) симметрии молекулы. Это приводит, в частности, к расщеплению колебаний и снятию вырождения у высокосимметричных молекул.

Число уравнений равно числу классов. Поскольку масса входит только в выражение для коэффициентов $\{G\}_{ij}$, а силовые постоянные не зависят от массы, для изотопной формы находят только элементы $\{G\}_{ij}^*$, а F -матрица является общей.

Если задача решается без применения ЭВМ, то каждое вековое уравнение разворачивается в алгебраическое уравнение соответствующего порядка:

$$\lambda^n - c_1 \lambda^{n-1} - c_2 \lambda^{n-2} - \dots - c_{n-1} \lambda - c_n = 0. \quad (I.62)$$

Коэффициенты этого полинома могут быть найдены при раскрытии матрицы

$$\begin{vmatrix} \{GF\}_{11} - \lambda & \{GF\}_{12} & \{GF\}_{13} \dots \\ \{GF\}_{21} & \{GF\}_{22} - \lambda & \{GF\}_{23} \dots \\ \{GF\}_{31} & \{GF\}_{32} & \{GF\}_{33} - \lambda \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \vdots \end{vmatrix} = 0$$

путем последовательного вычисления миноров. При разворачивании матриц высоких степеней (выше третьего) более удобен метод нахождения коэффициентов полинома по способу Фрама:

$$c_1 = \text{Spur } GF, \quad (I.63)$$

где Spur, или «след», — есть сумма диагональных элементов матрицы;

$$\begin{aligned} c_2 &= \text{Spur } \{ (GF) (GF)_1 / 2 \}; \\ (GF)_1 &= (GF) - I c_1. \end{aligned} \quad (I.64)$$

В общем k -тый коэффициент c_k определяется по формуле

$$\begin{aligned} c_k &= \text{Spur } \{ (GF) (GF)_{k-1} / k \}; \\ (GF)_{k-1} &= (GF) (GF)_{k-2} - I c_{k-1}. \end{aligned} \quad (I.65)$$

После нахождения всех коэффициентов полинома уравнения решаются относительно λ и λ^* . Далее определяются частоты ν и ν^* и вычисляется отношение статсумм по состоянию или β -фактор.

При численном решении векового уравнения должна быть принята во внимание размерность входящих в вековое уравнение величин. Элементы G -матриц получаются безразмерными при использовании относительных величин $\mu_C = \frac{m_H}{m_C}$ и $\sigma_C = \frac{r_{CH}}{r_{CC}}$ или, если $\mu_C = \frac{1}{m_C}$, имеют размерность а. е. м. Силовые постоянные могут быть выражены в единицах 10^5 дин/см (или мдин/Å). В этом случае волновое число $\bar{\nu}$ (или частота в обратных сантиметрах) равно $\bar{\nu} = \sqrt{\lambda} / 2\pi c$ (размерность определяется соотношением $\bar{\nu} = \sqrt{f/\mu} / 2\pi c$): $\bar{\nu} \text{ (см}^{-1}\text{)} = 1303,16 \sqrt{\lambda}$. Если силовые постоянные выражены в единицах 10^6 см^{-2} , то $\bar{\nu}$ получается сразу как корень квадратный из λ : $\bar{\nu} \text{ (см}^{-1}\text{)} = \sqrt{\lambda}$.

Способы проверки правильности решения колебательной задачи

Основным способом проверки правильности решения колебательной задачи, в частности правильности выбора значений силовых постоянных, правильности координатного анализа и т. д., является сопоставление полученных в результате расчета частот с экспериментально наблюдаемыми.

К способам проверки правильности математического решения задачи, т. е. нахождения корней векового уравнения, относятся следующие:

а) при решении уравнения без устранения лишних координат должны получиться нулевые корни;

б) сумма диагональных коэффициентов векового уравнения равна сумме корней:

$$\sum_i^n \lambda_i = \text{Spur GF}; \quad (1.66)$$

в) произведение корней векового уравнения равно детерминанту $\mathbf{GF}$:

$$\prod_i^n \lambda_i = \text{Det GF}. \quad (1.67)$$

Расчет на ЭВМ

Построив $\mathbf{F}$ - и $\mathbf{G}$ -матрицы исследуемой молекулы, дальнейшие операции по перемножению матриц и нахождению их собственных значений (корней) можно производить на электронно-вычислительной машине, используя стандартные математические программы. Существуют, однако, специальные программы для машинного решения колебательной задачи, причем они предусматривают не только операции с матрицами, но и построение самих матриц, в частности кинематических коэффициентов $\mathbf{G}$ -матрицы, что вручную сделать довольно трудно.

Расчет изотопных частот органических соединений мы производили на ЭВМ «Минск-22», используя программу, разработанную Л. А. Грибовым и др. [51, 101]. В соответствии с этой программой ЭВМ сама формирует $\mathbf{G}$ -матрицу. При этом в качестве исходной информации задаются величины направляющих косинусов векторов межатомных связей в декартовой системе координат, обратные длины связей в $\text{\AA}^{-1}\{\sigma\}$, обратные массы $\{e\}$ относительно спектроскопической массы водорода, набор внутренних координат.

Матрица симметрии $\mathbf{U}$ предварительно составляется, например, методом векторов симметрии [51], и элементы ее последовательно строка за строкой набиваются на перфоленту входной информации. $\mathbf{F}$ -матрица составляется на основе выбранной системы силовых постоянных и вводится в ЭВМ в треугольной форме.

На этом подготовка и ввод входной информации завершаются. Дальнейшие операции выполняются машиной по программе, которая предусматривает переход от естественных колебательных координат к координатам симметрии и определение корней по методу последовательной диагонализации. Помимо колебательных частот, на выход выдаются коэффициенты формы колебаний, по которым производится отнесение полученных частот.

Расчет сводится к тому, чтобы добиться наилучшего совпадения вычисленных и экспериментальных частот. Если совпадение неудовлетворительное, силовые постоянные корректируются. Инструкция к программе позволяет ввести с определенного адреса вариант F-матрицы и получить новый набор частот. Корректирование силовых постоянных производится либо при помощи решения обратной спектральной задачи, либо путем последовательного подбора силовых постоянных.

Если получен набор частот, совпадающий с известным колебательным спектром молекулы (величины экспериментально наблюдаемых частот взяты из сводки Л. И. Свердлова и др.) [105], переходят к расчету изотопных частот. Это достигается соответствующим изменением исходных значений матрицы обратных масс $\{\epsilon\}$. Цикл вычислений повторяется для всех независимых изотопно-замещенных форм данного соединения.

Программа расчета изотопных частот совмещена в использованном нами варианте с программой расчета β -факторов, составленной по заказу нашей лаборатории сотрудниками кафедры физики Тимирязевской сельскохозяйственной академии (В. А. Дементьевым и др.) под руководством Л. А. Грибова. После решения колебательной задачи и выдачи на печать изотопных частот в оперативную память машины вызывается программа расчета β -факторов и производится вычисление их последовательно для заданных температур. В большинстве случаев расчет производился в температурном интервале 100—1500 К через каждые 50 К. В следующем разделе даны изотопные частоты и β -факторы рассчитанных соединений, а также краткие исходные данные. Более подробные сведения приведены в другой работе [42].

Термодинамические изотопные факторы соединений углерода

Расчет изотопных констант углеводородов проводился в нашей лаборатории в рамках программы изучения изотопного состава углерода природных углеводородов.

В результате были вычислены термодинамические изотопные факторы CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, бензола, толуола и циклогексана, т. е. исследованы представители всех классов углеводородов нефти: парафиновых, ароматических и нафтеновых. Кроме того, поскольку при

обсуждении генетических связей углеводов нефти с биохимическими компонентами органического вещества, а также интерпретации изотопного состава смол, асфальтенов и пр. важно знать влияние на изотопный состав углерода гетероатомных заместителей, был рассчитан термодинамический изотопный фактор ряда типичных гетероатомных органических соединений — уксусной кислоты (CH_3COOH), метанола (CH_3OH), ацетальдегида (CH_3CHO) и метиламина (CH_3NH_2).

Парафиновые углеводороды

Метан CH_4

Геометрия. Конфигурация тетраэдрическая (рис. 2). Расстояние между атомом углерода и атомами водорода $r_{\text{C-H}} = 1.09 \text{ \AA}$; углы

$\text{H}-\text{C}-\text{H}$ между связями равны между собой и равны тетраэдрическому — $109^\circ 28'$.

Силовые постоянные (в единицах 10^6 см^{-2}). $f_q = 8,340$, $f_\alpha = 0,710$, $f_{qq} = 0,050$, $f_{q\alpha} = 0,350$, $f_{\alpha\alpha} = -0,035$ [21]. Индексы при силовых постоянных отвечают внутренним координатам, взаимодействие

Таблица 12

Колебательные частоты и изотопные сдвиг частот метана и этана

Метан				Этан			
Класс колебаний	Наблюдаемые ν , см^{-1}	Рассчитанные		Класс колебаний	Наблюдаемые ν , см^{-1}	Рассчитанные	
		ν , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}			ν , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}
A E F	2914	2914,1	0	A _g	995	997,6	30,0
	1533	1533,7	0		~2925	2902,0	3,4
	3022	3015,9	10,9		1375	1380,6	11,5
	1304	1304,0	9,1				
				A _u	2895	2897,1	2,7
					1380	1379,9	10,1
				E _g	2960	2970,4	10,3
					1170	1177,6	16,5
					1458	1457,9	0,3
				E _u	2980	2984,1	10,9
					827	834,1	2,1
					1465	1468,6	3,2

которых описывается. Физический смысл обозначений координат ясен из рис. 2. Этот набор силовых постоянных использован при расчете изотопных частот в работе [42].

Симметрия и классы колебаний. Точечная группа T_d . Неприводимое представление: $\Gamma = A_1 + E_1 + 2F_2$ (буквенные индексы обозначают классы колебаний, а числа перед ними — порядок соответствующих уравнений). Колебания, относящиеся к классу E — дважды вырожденные, к классу F — трижды вырожденные. В результате из $3N - 6 = 9$ частот метана в спектре наблюдаются 4 (табл. 2).

β -факторы. Одноатомная молекула метана характеризуется единственным значением β -фактора (см. табл. 2).

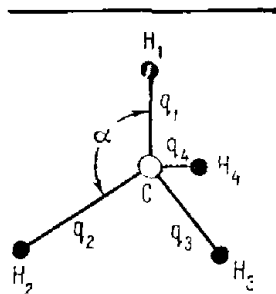


Рис. 2. Молекула метана

Этан C_2H_6

Геометрия. Конфигурация «шахматная» (рис. 3). Расстояние между углеродными атомами (длина связи) $r_{C-C} = 1,55 \text{ \AA}$; $r_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}$; углы между связями $C-H$ и углы между связью $C-H$ и $C-C$ равны между собой и приблизительно равны тетраэдрическому — $109^\circ 28'$.

Силовые постоянные (в единицах 10^6 см^{-2}). $f_Q = 7,020$, $f_{Qq} = 0,050$, $f_{Q\beta} = 0,435$, $f_q = 8,065$. f_{qa} (типа $f_{q_1q_2} = 0,050$, $f_{q_1q_3} = 0$), $f_{q\beta}$ ($f_{q_1\beta_1} = 0,350$, типа $f_{q_1\beta_2} = 0$), f_{qa} (типа $f_{q_1\alpha_1} = 0,350$, $f_{q_1\alpha_2} = 0$), $f_\beta = 0,920$, $f_{\beta\beta}$ (типа $f_{\beta_1\beta_2} = -0,035$, $f_{\beta_1\beta_3} = 0,120$, $f_{\beta_1\beta_4} = -0,020$). $f_\alpha = 0,710$, $f_{\alpha\beta}$ (типа $f_{\alpha_1\beta_1} = 0$, $f_{\alpha_1\beta_2} = -0,035$), $f_{\alpha\alpha}$ (типа $f_{\alpha_1\alpha_1} = -0,035$, $f_{\alpha_1\alpha_2} = 0$). Силовые постоянные f_α , f_{qq} , f_{qa} и $f_{\alpha\alpha}$ приняты равными соответствующим силовым постоянным метана.

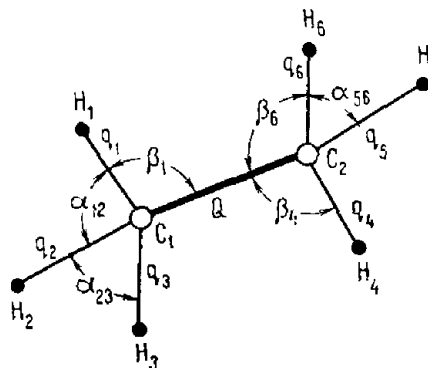


Рис. 3. Молекула этана

Симметрия и классы колебаний. Точечная группа D_{3d} . Неприводимое представление $\Gamma = 3A_g + 2A_u + 3E_g + 3E_u$. Частоты, относящиеся к классам E_g и E_u , дважды вырожденные. Из $3N - 6 = 18$ частот этана [42] определены 17. Не определялась и не учитывалась при расчете β -фактора частота, соответствующая кручению $C-C$ -связи.

β -факторы. Этан содержит два эквивалентных атома, поэтому характеризуется единственным значением β -фактора (табл. 4).

Пропан C_3H_8

Геометрия. Конфигурация изображена на рис. 4. Расстояние между атомами $r_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$, $r_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}$; все углы между связями, включая угол $C-C-C$, приблизительно равны тетраэдрическому: $\alpha = \beta = \gamma = 109^\circ 28'$.

Таблица 3
Колебательные частоты и изотопные сдвиги частот пропана

Класс колебаний	Номер частоты	Наблюдаемые ν , см^{-1}	Расчитанные		
			ν , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1} ($C-C^{13}-C$)	$\Delta\nu$, см^{-1} ($C^{13}-C-C^{13}$)
A_1	1	373	349,6	2,5	5,7
	2	2973	2978,7	0	10,7
	3	2890	2899,9	5,7	0
	4	2875	2883,5	2,5	1,3
	5	1487	1471,6	0	10,7
	6	1372	1380,1	2,1	0,2
	7	1452	1440,4	10,9	11,2
	8	1145	1139,0	6,0	15,7
	9	867	865,9	0	10,6
A_2	10	2968	2977,4	0	10,6
	11	1452	1452,7	0	0,6
	12	923	929,3	0	4,3
	13	1278	1294,1	0	5,5
B_1	14	2973	2973,3	0,5	10,1
	15	2922	2931,5	10,6	0,5
	16	1468	1467,1	0,8	1,2
	17	1165	1170,7	9,8	9,7
	18	747	717,0	2,7	0,2
B_2	19	1064	1072,0	11,1	11,4
	20	2969	2976,2	0	10,4
	21	2890	2899,6	0	3,0
	22	1468	1469,5	2,0	1,1
	23	1390	1380,7	0,2	11,2
	24	923	939,6	1,9	7,3
	25	1355	1353,1	16,5	3,4

Силловые постоянные. f_q (типа $f_{q_4} = 7,890$, остальные $f_q = 8,065$), $f_\gamma = 1,100$, $f_{\gamma\beta}$ (типа $f_{\gamma\beta_1} = 0,120$, $f_{\gamma\beta_2} = -0,020$). Силловые постоянные, характеризующие взаимодействие остальных координат, приняты равными соответствующим силowym постоянным этана.

Симметрия и классы колебаний. Точечная группа C_{2v} . Неприводимое представление: $\Gamma = 9A_1 + 4A_2 + 5B_1 + 7B_2$. Вырожденных колебаний нет. Рассчитаны 25 из $3N - 6 = 27$ изотопных частот. Две частоты, отвечающие кручению C—C-связей, не учитывались (см. табл. 3).

β -факторы. Пропан имеет две группы эквивалентных атомов и, следовательно, описывается двумя β_i -факторами, один из которых характеризует изотопное замещение по центральному атому (CH_2 -группа),

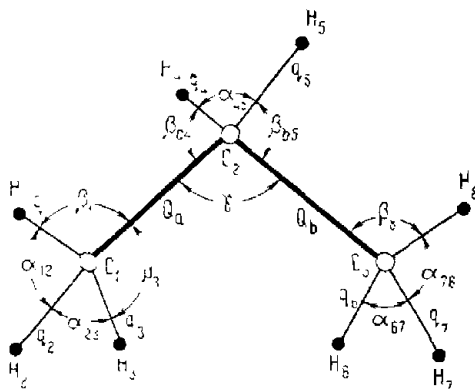


Рис. 4. Молекула пропана

Таблица 4

Термодинамические изотопные факторы метана, этана и пропана при различных температурах

Т. К	Метан $\beta_i = \beta_\Sigma$	Этан $\beta_i = \beta_\Sigma$	Пропан		
			$\beta_i (C-C^{13}-C)$	$\beta_i (C^{13}-C-C^{13})$	β_Σ
100	1,4682	1,5967	1,7282	1,6159	1,6530
200	1,1931	1,2333	1,2706	1,2364	1,2478
300	1,1136	1,1317	1,1493	1,1331	1,1385
400	1,0765	1,0861	1,0956	1,0867	1,0895
500	1,0554	1,0610	1,0666	1,0613	1,0630
600	1,0421	1,0455	1,0491	1,0457	1,0468
700	1,0331	1,0353	1,0376	1,0354	1,0361
800	1,0267	1,0282	1,0298	1,0283	1,0288
900	1,0220	1,0229	1,0241	1,0230	1,0233
1000	1,0184	1,0191	1,0199	1,0191	1,0193
1100	1,0156	1,0161	1,0167	1,0161	1,0163
1200	1,0134	1,0138	1,0142	1,0138	1,0139
1300	1,0115	1,0119	1,0122	1,0119	1,0120
1400	1,0101	1,0104	1,0106	1,0104	1,0105
1500	1,0089	1,0091	1,0093	1,0091	1,0091

другой — по периферийным (CH_3 -группы). Величина $\beta_{\Sigma}^{\text{H}}$ определяется в соответствии с формулой (1.32). Значения ее для различных температур приведены в табл. 4.

Б у т а н C_4H_{10}

Г е о м е т р и я. Молекулы нормальных парафиновых углеводородов с числом атомов более трех имеют вытянутую конфигурацию, образованную плоской зигзагообразной цепочкой атомов углерода. Концевые CH_3 -группы имеют тетраэдрическое строение, причем один атом водорода лежит в плоскости углеродного скелета, а остальные атомы водорода CH_3 -группы и CH_2 -групп образуют пары, симметричные по отношению к этой плоскости. На рис. 5 показано строение молекулы пентана, конфигурация и параметры которой при исключении одной CH_2 -группы характеризуют и молекулу бутана.

С и л о в ы е п о с т о я н н ы е. $f_{\gamma\gamma} = 0,12 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, остальные перенесены без изменения из этана и пропана.

С и м м е т р и я и к л а с с ы к о л е б а н и й. Точечная группа C_{2h} . Неприводимое представление: $\Gamma = 11A_g + 8A_u + 7B_g + 10B_u$. Из 36 колебательных частот, отвечающих $3N - 6$ колебательным степеням свободы бутана [42], рассчитаны 33 (табл. 5). Две частоты, относящиеся к классу A_u , и одна частота, относящаяся к классу B_g , выпали, поскольку не учитывалось кручение $\text{C}-\text{C}$ -связей.

β - ф а к т о р ы. Молекула нормального бутана имеет две группы эквивалентных атомов углерода: два центральных и два периферийных. В соответствии с этим колебательная задача решалась, помимо основной, для двух изотопных форм бутана. Получены два значения β_i -факторов и вычислен β_{Σ} -фактор (см. табл. 7).

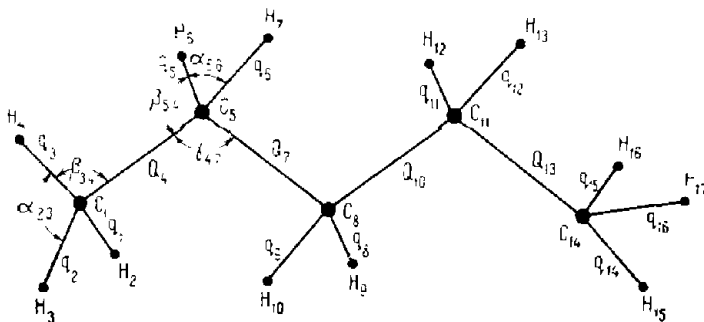


Рис. 5. Молекула пентана

Таблица 5

Колебательные частоты и изотопные сдвиги частот бутана

Класс колебаний	Номер частоты	Наблюдаемые [38] ν , см^{-1}	Рассчитанные		
			$\Delta\nu$, см^{-1} ($\text{C}-\text{C}^{13}-\text{C}^{13}-\text{C}$)	$\Delta\nu$, см^{-1} ($\text{C}^{13}-\text{C}-\text{C}-\text{C}^{13}$)	ν , см^{-1}
A_g	1	1057	15,2	9,6	1066,8
	2	426	3,4	7,9	395,7
	3	2965	0	10,6	2977,5
	4	2877	0,1	3,0	2899,7
	5	2860	6,0	0	2883,4
	6	837	12,2	5,8	840,2
	7	1460	3,6	1,1	1473,8
	8	1444	2,4	0	1436,9
	10	1382	8,3	9,5	1378,9
	11	1361	13,8	3,1	1387,2
A_u	12	2976	0,4	10,3	2978,6
	13	2927	11,0	0,4	2939,6
	14	1454	0,3	1,3	1463,2
	15	958	1,4	4,3	981,8
	16	1260	3,3	4,4	1276,5
	17	733	2,4	0	675,2
B_g	18	2962	0,2	10,4	2978,2
	19	2914	10,5	0,2	2925,4
	20	1460	0,5	1,4	1463,9
	21	1168	13,1	7,5	1163,6
	22	809	3,8	0,9	804,3
	23	1301	1,7	1,2	1308,7
B_u	24	1010	16,8	14,8	1018,4
	25	2967	0	10,0	2977,4
	26	2878	0,2	3,0	2899,9
	27	2860	5,6	0	2884,4
	28	222	3,6	2,5	249,2
	29	1480	2,5	1,2	1470,3
	30	1467	3,2	0,3	1451,0
	31	967	0,3	8,4	993,3
	32	1380	0	10,9	1380,3
	33	1300	11,4	3,1	1299,7

Таблица 6

Колебательные частоты и изотопные сдвиги частот пентана

Класс колебаний	Номер частоты	Наблю-даемые ν , см ⁻¹	Рассчитанные			
			ν , см ⁻¹	$\Delta \nu$, см ⁻¹ (C-C-C ¹³ -C-C)	$\Delta \nu$, см ⁻¹ (C-C ¹³ -C-C-C ¹³ -C)	$\Delta \nu$, см ⁻¹ (C ¹³ -C-C-C-C-C ¹³)
A₁	1	2973	2977,5	0	0	10,6
	2	1033	1054,3	1,0	16,4	11,2
	3	179	172,0	12,6	8,3	24,4
	4	2866	2855,1	0,9	7,0	0,1
	5	2892	2899,8	0	0	3,0
	6	2866	2883,4	5,1	0	0
	7	1480	1460,9	0,3	2,2	1,3
	8	863	880,1	8,0	5,5	3,5
	9	1142	1138,1	8,9	12,6	5,1
	10	1379	1357,3	0	0,4	10,9
	11	1346	1338,8	0,3	15,6	1,6
	12	1442	1421,8	0	2,9	0,3
	13	401	367,4	0,9	3,9	6,6
	14	1463	1453,1	4,0	0,7	0,4
A₂	15	2967	2978,4	0	0,3	10,3
	16	2908	2932,7	0	10,8	0,3
	17	1462	1463,7	0	0,4	1,3
	18	993	1013,4	0	2,5	4,0
	19	1303	1309,8	0	1,9	0,2
	20	766	739,4	0	3,7	0,1
	21	1269	1256,3	0	4,8	5,3
B₁	22	2967	2978,4	0,1	0,3	10,3
	23	2930	2943,1	4,6	3,9	0,2
	24	2930	2922,9	6,5	6,9	0,1
	25	1469	1463,4	0	0,4	1,4
	26	856	866,9	3,5	1,0	1,6
	27	1170	1159,9	4,8	10,6	5,9
	28	1303	1306,9	4,0	0	2,1
	29	727	656,9	1,0	1,0	0
B₂	30	2967	2977,5	0	0	10,6
	31	406	380,0	1,7	4,4	2,0
	32	1073	1087,1	8,7	8,4	1,3
	33	2879	2899,8	0,0	0,1	3,0
	34	2866	2883,8	0	5,8	0
	35	1476	1466,1	1,5	4,3	1,2
	36	910	934,0	7,2	6,1	9,5
	37	1021	1035,3	0	8,8	10,4
	38	1379	1356,5	0,2	0,1	10,3
	39	1269	1272,8	4,3	5,6	2,4
	40	1389	1387,3	9,0	10,6	0,7
	41	1456	1436,0	1,6	4,2	0,8

П е н т а н C_5H_{12}

Г е о м е т р и я. Конфигурация молекулы изображена на рис. 5.

П а р а м е т р ы: $r_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$, $r_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}$, углы $\overset{\text{H}}{\text{H}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{H}}$, $\overset{\text{H}}{\text{H}}\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{H}}$, $\overset{\text{H}}{\text{H}}\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}$ равны между собой и равны тетраэдрическому — $109^\circ 28'$.

С и л о в ы е п о с т о я н н ы е. Та же система, что и для бутана.

С и м м е т р и я и к л а с с ы к о л е б а н и й. Точечная группа C_{2v} . Неприводимое представление: $\Gamma = 4A_1 + 9A_2 + 12B_1 + 10B_2$. Рассчитана 41 частота из 45 (табл. 6), четыре частоты ($2A_2$ и $2B_1$) отсутствуют по той же причине, что и для бутана.

β - ф а к т о р ы. Молекула пентана имеет три группы эквивалентных атомов углерода: два атома углерода CH_3 -групп, два атома углерода CH_2 -групп в α-положении и один центральный атом углерода. В соответствии с этим на ЭВМ рассчитаны значения трех β_i -факторов и в соответствии с формулой (I, 32) вычислен β_Σ -фактор (табл. 7).

Т а б л и ц а 7

Термодинамические изотопные факторы по углероду н-бутана и н-пентана

T, K	н-бутан			н-пентан		
	β_i -факторы		β_Σ -фактор	β_i -факторы		
	$C-C^{12}-C^{12}$	$C^{12}-C-C^{12}$		$C-C^{12}-C^{12}-C^{12}$	$C^{12}-C-C^{12}-C^{12}$	$C^{12}-C-C^{12}-C^{12}$
100	1,7431	1,6194	1,6810	1,7553	1,7452	1,6198
200	1,2741	1,2366	1,2553	1,2771	1,2741	1,2365
300	1,1531	1,1531	1,1419	1,1519	1,1506	1,1330
400	1,0963	1,0867	1,0915	1,0969	1,0963	1,0866
500	1,0670	1,0613	1,0641	1,0674	1,0670	1,0613
600	1,0493	1,0457	1,0475	1,0496	1,0493	1,0457
700	1,0378	1,0354	1,0366	1,0380	1,0378	1,0354
800	1,0399	1,0283	1,0291	1,0300	1,0299	1,0282
900	1,0242	1,0230	1,0236	1,0243	1,0242	1,0230
1000	1,019	1,0191	1,0195	1,0200	1,0199	1,0191
1100	1,0167	1,0161	1,0164	1,0168	1,0167	1,0161
1200	1,0142	1,0138	1,0140	1,0143	1,0142	1,0138
1300	1,0122	1,0119	1,0121	1,0123	1,0123	1,0119
1400	1,0107	1,0104	1,0106	1,0107	1,0107	1,0104
1500	1,0093	1,0091	1,0092	1,0094	1,0093	1,0091

*Корреляционная формула
для более высокомолекулярных
парафиновых углеводов*

Если выписать β -факторы изотопных форм для какой-либо одной температуры, например 300K (табл. 8), то видно, что добавление нового атома углерода в гомологическом ряду не изменяет β -факторов, характеризующих замещение по предшествующим атомам. Причем β -фактор, соответствующий вновь добавляемому атому, все менее отличается от предшествующего и стремится к некоторой предельной величине.

Эта закономерность дает основу для экстраполяции: β_{Σ} -факторы углеводородов ряда нормальных алканов описываются следующей корреляционной формулой (при температуре 300K):

$$\beta_{\Sigma} C_n H_{2n+2} = \frac{1}{2} [4,5672 + 1,4520 (n - 4)]. \quad (I.68)$$

Сравнение термодинамических изотопных факторов, вычисленных по формуле (I.68), с полученными путем непосредственного квантово-статистического расчета показывает почти полное их совпадение (табл. 9).

Таблица 8
 β -факторы нормальных алканов (300K)

Молекула	C ¹³	C—C ¹³	C—C—C ¹³
C ₂ H ₆	1.13169	—	—
C ₃ H ₈	1.13305	1.14934	—
C ₄ H ₁₀	1.13305	1.15066	—
C ₅ H ₁₂	1.13300	1.15064	1.15193

Таблица 9
Термодинамические изотопные факторы, полученные
путем прямого расчета и по корреляционной формуле
(I.68) (300K)

Молекула	Прямой расчет (табл. 7)	Расчет по корреляционной формуле (I.68)
C ₂ H ₆	1.13169	1.1316
C ₃ H ₈	1.13848	1.1384
C ₄ H ₁₀	1.14185	1.1418
C ₅ H ₁₂	1.14384	1.1438
C ₆ H ₁₄	—	1.1452
C ₇ H ₁₆	—	1.1462

Температурные коэффициенты к формуле для определения β -факторов
и α в системе нормальных алканов

T, K	a_T	b_T	T, K	a_T	b_T
200	5,0206	1,2780	900	4,0944	1,0245
300	4,5672	1,1520	1000	4,0780	1,0200
400	4,3660	1,0970	1100	4,0656	1,0170
500	4,2564	1,0615	1200	4,0560	1,0145
600	4,1900	1,0495	1300	4,0484	1,0125
700	4,1464	1,0375	1400	4,0420	1,0107
800	4,1162	1,0300	1500	4,0368	1,0091

Таким образом, используя аддитивные свойства β -факторов гомологического ряда, можно, не прибегая к решению колебательной задачи, получить β_Σ -факторы гексана, гептана, октана и т. д. для всего ряда нормальных алканов.

Коэффициент разделения изотопов углерода между любыми компонентами углеводородной системы может быть вычислен по формуле

$$\alpha = \frac{m[a_T - b_T(n-4)]}{n[a_T - b_T(m-4)]}, \quad (I.69)$$

представляющей собой обобщенную формулу записи отношений β -факторов вида (I.33). Здесь a_T и b_T — коэффициенты, зависящие от температуры; они вычислены нами для температуры от 200 до 1500 K (табл. 10).

Ароматические углеводороды

Бензол C_6H_6

Геометрия. Конфигурация плоская (рис. 6). Параметры: $r_{C-C} = 1,39 \text{ \AA}$, $r_{C-H} = 1,084 \text{ \AA}$, углы $\angle CCH$ и $\angle CCH$ равны между собой и равны 120° .

Силовые постоянные. Для описания плоскостных колебаний использовано силовое поле,

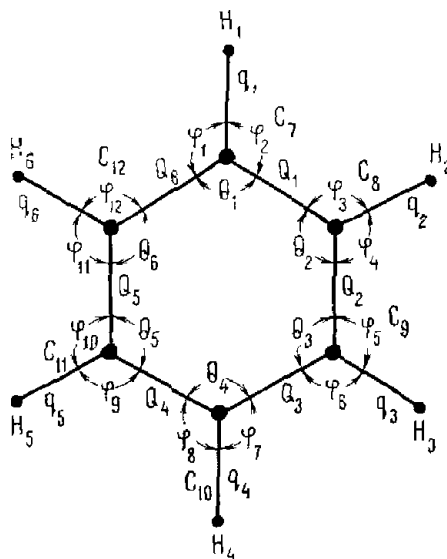


Рис. 6. Молекула бензола

предложенное Д. Дювкером и И. Миллзом [146], неплоских — поле, предложенное О'Рейли [204]. Ввиду л-электронного сопряжения в кольце бензола предусмотрено существенное взаимодействие пространственно удаленных координат (в отличие от парафиновых углеводородов). А. А. Ивлев в процессе расчета скорректировал силовые постоянные и получил хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных частот. Полная система силовых постоянных громоздка и здесь не приводится. Можно обратиться к нашей работе [42].

Таблица 11

Колебательные частоты изотопных форм бензола

Класс колебаний	Наблюдаемые [146, 204] ν , см^{-1}	Рассчитанные ν , см^{-1}	
		$\text{C}_6^{12}\text{H}_6$	$\text{C}_6^{13}\text{H}_6$
<i>Плоскостные колебания</i>			
A_{1g}	993	984	949
	3073	3073	3060
A_{2g}	1350	1361	1349
B_{1u}	3057	3057	3045
	1010	1000	964
B_{2u}	1309	1304	1255
	1146	1167	1164
E_g	3056	3056	3045
	1599	1604	1544
	1178	1181	1180
	606	611	589
E_u	3064	3064	3053
	1482	1471	1446
	1037	1033	1011
<i>Внеплоскостные колебания</i>			
A_{1u}	673	673	671
B	990	990	981
	707	707	686
E	845	845	833
E	967	967	955
	398	398	386

Симметрия и классы колебаний. Точечная группа D_{6h} . Неприводимое представление: $\Gamma = 3A_g + 2A_{2g} + 2B_{1u} + 4E_g + 3E_{1u} + A_{1u} + A_{2u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{2u}$. Атомы бензола совершают $3N - 6 = 30$ колебаний, из них $2N - 3 = 21$ колебание в плоскости кольца и $N - 3 = 9$ колебаний вне плоскости. Плоскостные колебания определяются 30 внутренними координатами, физический смысл которых ясен из рис. 6. Внеплоскостные колебания описываются координатами, характеризующими выход связи C—H из плоскости кольца (γ), и координатами кручения связей C—C по отношению к промежуточной. Изотопные частоты, отвечающие всем колебаниям молекулы, приведены в табл. 11.

β -факторы. Все шесть атомов углерода бензола эквивалентны, поэтому бензол характеризуется единственным значением β -фактора (см. табл. 13).

Толуол C_7H_8

Геометрия. Конфигурация молекулы толуола показана на рис. 7. Длины связей C—C и C—H в кольце равны соответственно 1,39 Å и 1,084 Å — так же, как в бензоле. Длины связей C—H в метильной группе приняты, как в этане, 1,091 Å, а связи C—H между метильной группой и кольцом — 1,54 Å. Углы $\theta_i = \varphi_i = 120^\circ$, $\alpha_i = \beta_i = 109^\circ 28'$. Существует ряд поворотных изомеров толуола, определяемых положением CH_3 -группы относительно плоскости кольца. Однако известно, что положение CH_3 -группы практически не влияет на спектр [103]. В данном рассмотрении CH_3 -группа повернута таким образом, что одна из C—H связей лежит в плоскости, перпендикулярной к плоскости кольца. При этом молекула приобретает симметрию в отношении указанной плоскости, что определяет ее отнесение к точечной группе C_s .

Словые постоянные. Словые поля кольца и метильной группы обособлены и слабо взаимодействуют. Это создает

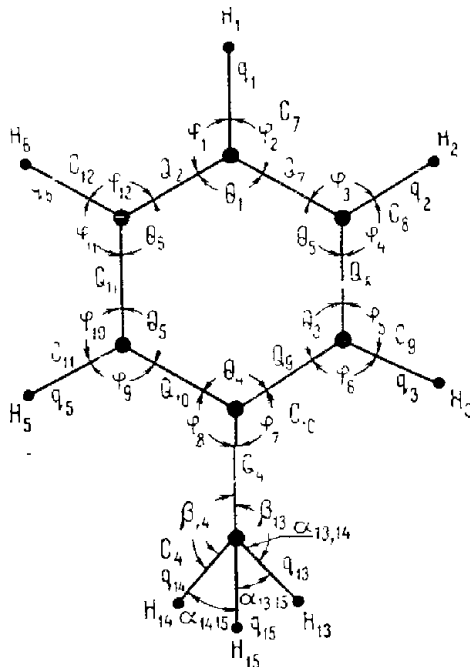


Рис. 7. Молекула толуола

Колебательные частоты изотопных форм толуола

Класс колебаний	Наблюдаемые ν , см^{-1}	Рассчитанные частоты неэквивалентных изотопных форм толуола ν , см^{-1}					
		основная форма $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Изотопно-замещенные формы (номер замещенного атома по рис. 7)				
			C_{10}	C_4	C_7	$\text{C}_{8,12}$	$\text{C}_{9,11}$
A_1	3067	3071	3071	3071	3069	3069	3069
	3054	3061	3061	3061	3060	3060	3060
	3067	3057	3057	3057	3049	3049	3049
	1004	992	992	992	978	978	978
	1211	1255	1230	1250	1250	1255	1255
	521	487	485	480	483	483	483
	786	780	780	775	776	776	776
	2920	2900	2900	2897	2900	2900	2900
	2981	2976	2976	2966	2976	2976	2976
	1504	1496	1490	1496	1493	1493	1493
	1181	1181	1181	1181	1181	1181	1181
	1605	1631	1622	1630	1630	1630	1630
	895	911	911	911	903	903	903
	1462	1464	1463	1462	1464	1464	1464
	1380	1380	1380	1369	1380	1380	1380
	1040	1045	1038	1039	1045	1045	1045
	729	747	747	747	747	747	747
	702	693	692	693	690	690	690
	1031	1022	1022	1022	1021	1021	1021
	217	204	203	203	203	203	203
	463	443	436	443	441	441	441
	993	962	961	959	962	962	962
A_2	3074	3064	3064	3064	3064	3064	3064
	3032	3056	3056	3056	3056	3056	3056
	623	612	612	612	611	611	611
	1278	1304	1300	1304	1293	1295	1295
	346	290	288	287	290	290	290
	2981	2977	2976	2966	2977	2977	2977
	1439	1431	1426	1430	1424	1424	1424
	1136	1173	1172	1172	1172	1172	1172
	1331	1327	1317	1326	1327	1327	1327
	1090	1076	1074	1075	1073	1073	1073
	1586	1614	1597	1634	1598	1598	1598
	1462	1466	1465	1465	1462	1462	1462
	970	967	967	964	967	967	967
	970	970	970	967	970	970	970
	842	845	845	845	845	845	845
	414	398	398	398	398	398	398

предпосылку для аппроксимирования силового поля кольца толуола полем бензола и CH_3 -группы толуола—полем метильной группы алканов. Введена лишь одна новая силовая постоянная, характеризующая взаимодействие углов $\text{C}-\text{C}-\text{C}$, внешних по отношению к кольцу. Силовая постоянная, описывающая вращение CH_3 -группы относительно кольца, не учтена, так как неизвестна соответствующая экспериментальная частота. Система использованных силовых постоянных приведена в работе [42].

Симметрия и классы колебаний. Точечная группа C_{2v} . Неприводимое представление: $\Gamma = 22A' + 17A''$. Даже с приведением по симметрии требуется решение уравнения 22-го порядка. Плоскостные и внеплоскостные колебательные частоты обоих классов приведены в табл. 12.

β -факторы. Присоединение метильного радикала к ароматическому ядру приводит к нарушению структурной эквивалентности атомов кольца. В результате появляются пять групп неэквивалентных атомов, поэтому колебательная задача решалась для пяти различным образом замещенных (помимо основной) изотопных форм толуола. В результате получены пять β_i -факторов, характеризующих замещения по атому: $\text{C}_1 - \beta_I$; $\text{C}_7 - \beta_{II}$; $\text{C}_{10} - \beta_{III}$; C_8 и $\text{C}_{12} - \beta_{IV}$; C_9 и $\text{C}_{11} - \beta_V$ (табл. 13).

Таблица 13

Термодинамические изотопные факторы ароматических углеводородов

Т, К	Бензол β_{Σ} -фактор	Толуол			
		β_{Σ} -фактор	β_i -факторы		
			β_{C_1}	$\beta_{\text{C}_{10}}$	$\beta_{\text{C}_7} = \beta_{\text{C}_{8,12}} = \beta_{\text{C}_{9,11}}$
100	1,7792	1,7747	1,6182	1,8728	1,7864
200	1,2815	1,2801	1,2318	1,3099	1,2839
300	1,1533	1,1527	1,1293	1,1677	1,1545
400	1,0975	1,0972	1,0840	1,1057	1,0982
500	1,0676	1,0674	1,0593	1,0725	1,0680
600	1,096	1,0494	1,0443	1,0527	1,0498
700	1,0380	1,0378	1,0343	1,0399	1,0381
800	1,0300	1,0289	1,0273	1,0312	1,0300
900	1,0242	1,0240	1,0223	1,0250	1,0242
1000	1,0200	1,0198	1,0185	1,0205	1,0200
1100	1,0167	1,0166	1,0156	1,0171	1,0167
1200	1,0142	1,0141	1,0134	1,0144	1,0142
1300	1,0122	1,0121	1,0115	1,0124	1,0122
1400	1,0106	1,0105	1,0101	1,0107	1,0106
1500	1,0093	1,0092	1,0088	1,0094	1,0093

Г е о м е т р и я. Известны два поворотных изомера циклогексана. Один имеет конфигурацию кресла, второй — ванны. Второй изомер при комнатной температуре присутствует в исчезающе малых количествах. На рис. 8 представлена конфигурация молекулы циклогексана в форме кресла. Четыре атома углерода лежат в одной плоскости, два других — по обе стороны от нее. Из двенадцати связей С—Н шесть являются аксиальными, четыре — экваториальными. С—Н-связи соседних метиленовых групп расположены в шахматном порядке. Параметры: $r_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$, $r_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}$, $\alpha_i = \beta_i = \gamma_i = 109^\circ 28'$.

С и л о в ы е п о с т о я н н ы е (в единицах 10^8 см^{-2}). $f_q = 7,89$; f_{qq} (типа $f_{q_1q_2} = 0,05$, $f_{q_1q_4} = 0,05$, $f_{q_1q_5} = 0,04$); $f_Q = 7,02$, $f_{QQ} = 0$, $f_{q\alpha} = 0,350$; $f_{q\beta} = 0,350$; $f_{Q\beta} = 0,435$; $f_{Q\gamma} = 0,435$, $f_\alpha = 0,710$, $f_\beta = 0,920$, $f_{\beta\beta}$ (типа $f_{\beta_{7,6}\beta_{7,2}} = -0,035$, $f_{\beta_{7,6}\beta_{17,1}} = 0,12$, $f_{\beta_{7,6}\beta_{18,1}} = -0,02$), $f_\gamma = 1,4$, $f_{\beta\gamma}$ (типа $f_{\beta_{7,6}\gamma_{2,6}} = -0,1$, $f_{\beta_{7,6}\gamma_{5,1}} = -0,02$); $f_{\gamma\gamma} = 0,2$. Эта система силовых постоянных была использована нами для расчета изотопных частот [42].

С и м м е т р и я и к л а с с ы к о л е б а н и й. Точечная группа D_{3d} . Неприводимое представление: $\Gamma = 6A_{1g} + 3A_{1u} + 2A_{2g} + 5A_{2u} + 8E_g + 8E_u$. Из числа рассчитанных нами наиболее многоатомная молекула циклогексана имеет $3N - 9 = 48$ колебательных частот, из которых 16, относящихся к классам E_g и E_u , дважды вырожденные. Все 32 значения частот циклогексана приведены в табл. 14.

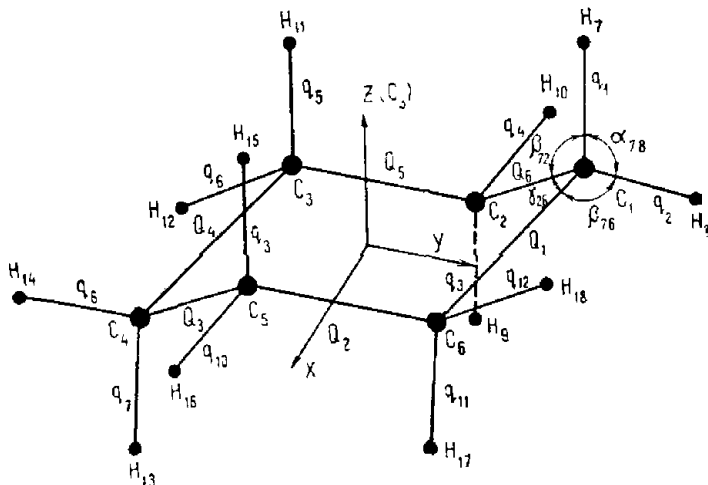


Рис. 8. Молекула циклогексана

Колебательные частоты изотопных форм циклогексана

Класс колебаний	Номер частоты	Наблюдаемые ν , см ⁻¹	Рассчитанные ν , см ⁻¹	
			C ¹² H ₁₂	C ¹³ H ₁₂
A_{1g}	1	2941	2973	2969
	2	2852	2871	2868
	3	1445	1433	1432
	4	1158	1174	1173
	5	802	783	770
	6	384	315	313
A_{2g}	7	1355	1380	1369
	8	1117	1126	1113
A_{1u}	9	1377	1393	1387
	10	1150	1167	1152
	11	1127	1141	1140
A_{2u}	12	2932	2945	2940
	13	2862	2926	2921
	14	1456	1456	1454
	15	905	957	945
	16	521	476	473
E_g	17	2924	2929	2922
	18	2886	2873	2870
	19	1445	1443	1440
	20	1348	1370	1369
	21	1267	1274	1268
	22	1029	1077	1069
	23	785	762	756
	24	427	415	409
E_u	25	2932	2947	2947
	26	2862	2904	2901
	27	1456	1449	1447
	28	1342	1366	1357
	29	1262	1274	1268
	30	905	914	904
	31	862	863	856
	32	248	178	177

**Термодинамические изотопные факторы (β_{Σ} -факторы) циклогексана
и других углеводородов**

T, К	Нафतेво- вые—цикло- гексан	Ароматические		Парафиновые			
		бензол	толуол	этан	пропан	бутан	пентан
100	1,7800	1,7792	1,7747	1,5967	1,6533	1,6810	1,697
200	1,2828	1,2815	1,2801	1,2333	1,2478	1,2533	1,259
300	1,1544	1,1533	1,1527	1,1317	1,1385	1,1419	1,145
400	1,0983	1,0975	1,0972	1,0861	1,0896	1,0915	1,092
500	1,0683	1,0679	1,0674	1,0610	1,0630	1,0641	1,064
600	1,0502	1,0496	1,0494	1,0455	1,0468	1,0475	1,047
700	1,0384	1,0380	1,0378	1,0353	1,0351	1,0366	1,036
800	1,0364	1,0300	1,0298	1,0282	1,0288	1,0297	1,029
900	1,0246	1,0242	1,0240	1,0229	1,0233	1,0236	1,023
1000	1,0203	1,0194	1,0198	1,0191	1,0193	1,0195	1,019
1100	1,0170	1,0167	1,0166	1,0161	1,0163	1,0164	1,016
1200	1,0145	1,0142	1,0141	1,0138	1,0139	1,0140	1,014
1300	1,0124	1,0122	1,0121	1,0119	1,0120	1,0121	1,012
1400	1,0108	1,0106	1,0105	1,0104	1,0105	1,0106	1,010
1500	1,0095	1,0093	1,0092	1,0091	1,0091	1,0092	1,009

β -факторы. Молекула циклогексана вследствие эквивалентности всех атомов углерода характеризуется единственным термодинамическим изотопным фактором, значения которого для различных температур представлены в табл. 15.

Гетероатомные органические соединения

Уксусная кислота CH_3COOH

Геометрия. Конфигурация молекулы уксусной кислоты дана на рис. 9. Параметры: $r_{\text{C-H}} = 1,093 \text{ \AA}$, $r_{\text{C-C}} = 1,49 \text{ \AA}$, $r_{\text{C=O}} = 1,213 \text{ \AA}$, $r_{\text{C=O}} = 1,363 \text{ \AA}$, $r_{\text{O-H}} = 1,097 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 109^\circ 28'$, $\delta_1 = \delta_2 = \gamma = \varphi = 120^\circ$.

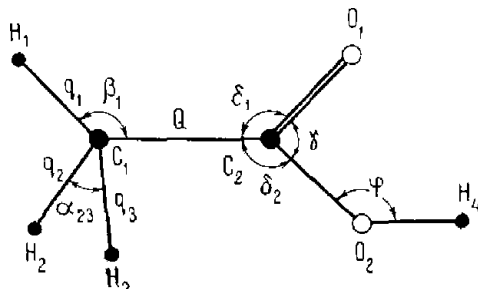


Рис. 9. Молекула уксусной кислоты

Силовые постоянные. Получены комбинированием силовых полей алкильных радикалов и карбоксильной группы. Полная система силовых постоянных, использованная при расчете изотопных частот, приведена в работе [42].

Симметрия и классы колебаний. Точечная группа

Термодинамические изотопные факторы гетероатомных органических соединений в температурном интервале от 100 до 1500K

Т. К	Уксусная кислота			Уксусный альдегид			Метил-амин	Метиловый спирт
	β_{CH_3}	β_{COOH}	β_Z	β_{CH_3}	β_{CHO}	β_Z	$\beta_{CH_3} = \beta_Z$	$\beta_{CH_3} = \beta_Z$
100	1,6608	2,1585	1,9096	1,6951	2,1581	1,8816	1,6157	1,6130
200	1,2485	1,4025	1,3255	1,2329	1,4186	1,3257	1,2398	1,2985
300	1,1385	1,2179	1,1782	1,1313	1,2358	1,1835	1,1361	1,1351
350	1,1100	1,1711	1,1405	1,1047	1,1889	1,1468	1,1087	1,1079
400	1,0898	1,1380	1,1139	1,0867	1,1553	1,1205	1,1089	1,0884
450	1,0747	1,1137	1,0942	1,0715	1,1303	1,1009	1,0745	1,0738
500	1,0633	1,0952	1,0792	1,0607	1,1111	1,0859	1,0632	1,0626
550	1,0541	1,0808	1,0674	1,0521	1,0959	1,0740	1,0543	1,0538
600	1,0471	1,0694	1,0582	1,0453	1,0837	1,0645	1,0472	1,0468
650	1,0413	1,0602	1,0507	1,0388	1,0737	1,0567	1,0414	1,0410
700	1,0365	1,0527	1,0446	1,0352	1,0654	1,0503	1,0366	1,0363
800	1,0291	1,0413	1,0352	1,0281	1,0523	1,0403	1,0292	1,0289
900	1,0237	1,0332	1,0284	1,0229	1,0430	1,0329	1,0238	1,0236
1000	1,0197	1,0272	1,0234	1,0190	1,0359	1,0274	1,0198	1,0196
1100	1,0166	1,0228	1,0197	1,0161	1,0304	1,0232	1,0167	1,0165
1200	1,0141	1,0193	1,0167	1,0137	1,0260	1,0198	1,0143	1,0141
1300	1,0122	1,0165	1,0143	1,0118	1,0225	1,0171	1,0123	1,0122
1400	1,0106	1,0143	1,0124	1,0103	1,0197	1,0150	1,0107	1,0106
1500	1,0094	1,0125	1,0109	1,0097	1,0179	1,0135	1,0094	1,0094

S_6 . Неприводимое представление: $\Gamma = 12A' + 6A''$. Кроме координат, описывающих изменение валентных связей и углов (см. рис. 9), учитывались координаты, описывающие внутренние вращения (τ_1, τ_2) и выходы связей из плоскости (ρ_1, ρ_2, ρ_3). Полный спектр изотопных частот приведен в табл. 16.

β -факторы. Уксусная кислота имеет два β -фактора: один, характеризующий атом углерода группы CH_3 , другой — атом углерода карбоксильной группы (табл. 17).

Метиловый спирт CH_3OH

Геометрия. Конфигурация молекулы метилового спирта изображена на рис 10. Параметры: $r_{C-H} = 1,093 \text{ \AA}$, $r_{C-O} = 1,427 \text{ \AA}$, $r_{O-H} = 0,956 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 109^\circ 28'$, $\delta_1 = 108^\circ 52'$.

Словые постоянные. Принятое словое поле приведено в работе [42].

Симметрия и классы колебаний. Точечная группа S_6 . Неприводимое представление: $\Gamma = 8A + 4A''$. Рассчитанные частоты приведены в табл. 16.

β -фактор. Имеет единственное значение (см. табл. 17).

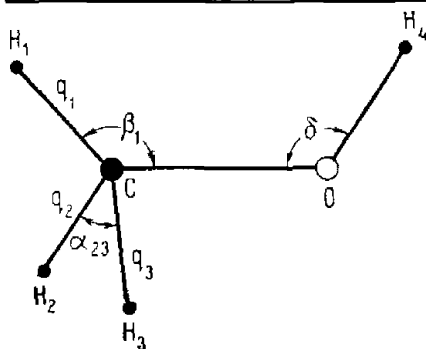


Рис. 10. Молекула метилового спирта

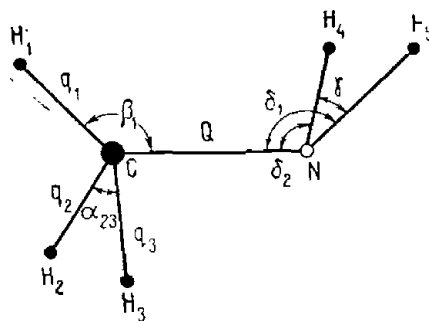


Рис. 11. Молекула метиламина

Метиламин CH_3NH_2

Геометрия. Конфигурация молекулы метиламина изображена на рис. 11. Параметры: $r_{\text{C-H}} = 1,093 \text{ \AA}$, $r_{\text{N-H}} = 1,011 \text{ \AA}$, $r_{\text{C-N}} = 1,47 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 109^\circ 28'$, $\delta_1 = \delta_2 = 112^\circ$, $\gamma = 106^\circ$.

Силовые постоянные. Принятое силовое поле представлено в работе [42].

Симметрия и классы колебаний. Точечная группа C_s . Неприводимое представление: $\Gamma = 9A' \div 6A''$. Рассчитанные частоты приведены в табл. 16.

β -фактор. Имеет единственное значение (см. табл. 17).

Уксусный альдегид CH_3CHO

Геометрия. Конфигурация молекулы уксусного альдегида показана на рис. 12. Параметры: $r_{\text{C-H}}(\text{CH}_3) = 1,093 \text{ \AA}$, $r_{\text{C-C}} = 1,501 \text{ \AA}$, $r_{\text{C=O}} = 1,216 \text{ \AA}$, $r_{\text{C-H}}(\text{CHO}) = 1,114 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 109^\circ 28'$, $\delta_1 = \delta_2 = 126^\circ$, $\gamma = 108^\circ$.

Силовые постоянные. Получены комбинированием силовых полей алкильных радикалов и альдегидной группы. Принятая система силовых постоянных приведена в работе [42].

Симметрия и классы колебаний. Точечная группа C_s . Неприводимое представление: $\Gamma = 10A' + 5A''$. Рассчитанный колебательный спектр изотопных форм представлен в табл. 16.

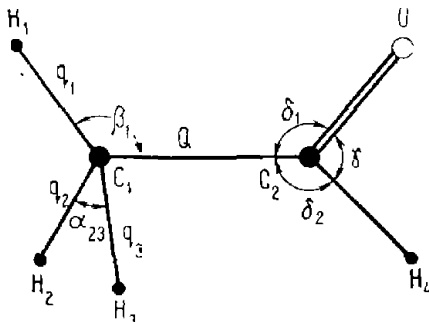


Рис. 12. Молекула уксусного альдегида

Отношения статсумм изотопных форм уксусного альдегида [174]

Т, К	$\frac{\text{CH}_3\text{C}^{13}\text{HO}}{\text{CH}_3\text{C}^{12}\text{HO}}$	$\frac{\text{C}^{13}\text{H}_2\text{CHO}}{\text{C}^{12}\text{H}_2\text{CHO}}$	Т, К	$\frac{\text{CH}_3\text{C}^{13}\text{HO}}{\text{CH}_3\text{C}^{12}\text{HO}}$	$\frac{\text{C}^{13}\text{H}_2\text{CHO}}{\text{C}^{12}\text{H}_2\text{CHO}}$
273,15	1,184	1,161	400	1,102	1,043
300	1,160	1,141	450	1,085	1,077
350	1,126	1,113	500	1,071	1,066

β -факторы. Уксусный альдегид имеет два β -фактора: один характеризует атом углерода группы CH_3 , другой — атом углерода альдегидной группы (см. табл. 17).

Молекула уксусного альдегида рассчитывалась также Г. Йогансенем [174], который получил значения отношений статсумм, приведенные в табл. 18.

Кроме уксусного альдегида Г. Йогансен рассчитал ряд молекул, не имеющих геохимического значения, но сведения об изотопных свойствах которых важны для анализа общих закономерностей изотопных эффектов органических соединений. Ниже приводятся соответствующие данные.

Пропинал C_2HCHO

Конфигурация молекулы пропинала изображена на рис. 13. Параметры: $r = 1,08 \text{ \AA}$, $s = 1,21 \text{ \AA}$, $R = 1,46 \text{ \AA}$, $v = 1,06 \text{ \AA}$, $S = 1,204 \text{ \AA}$, $\delta = \gamma = 120^\circ$, $\varphi_1 = \psi = 180^\circ$.

В молекуле пропинала три неэквивалентных атома углерода. Следовательно, соединение характеризуется тремя β -факторами, соответствующими изотопным формам $\text{C}_2\text{HC}^{13}\text{HO}(\beta_I)$, $\text{C}^{13}\text{CHCHO}(\beta_{II})$ и $\text{C}_1\text{C}^{13}\text{HCHO}(\beta_{III})$; остальные значения не являются независимыми (табл. 19). Г. Йогансен приводит избыточную систему величин. Как легко проверить, $f_1 = \beta_I$, $f_2 = \beta_{II} = \beta_{III}$, $f_3 = \beta_I\beta_{II}\beta_{III}$, $f_4 = \beta_{II}$, $f_5 = \beta_{III}$, $f_6 = \beta_{II}\beta_{III}$, $f_7 = \beta_I$ и $f_8 = \beta_I\beta_{III}$, поэтому в дальнейшем для молекул, рассчитанных Г. Йогансенем, будем приводить только независимые значения β -факторов в нашем понимании.

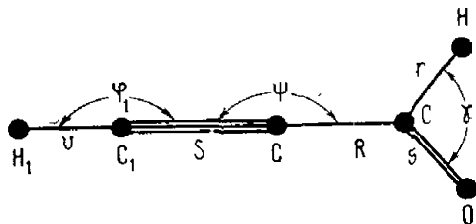


Рис. 13. Молекула пропинала

Отношение статсумм изотопных форм пропинала [174]

T, K	f_1	f_2	f_3	f_4
	$\frac{C_2H^{13}CHO}{C_2H^{12}CHO}$	$\frac{C_2^{13}HCHO}{C_2^{12}HCHO}$	$\frac{C_2^{13}HC^{13}HO}{C_2^{12}HC^{13}HO}$	$\frac{C_1^{13}CH_2CHO}{C_1^{12}CH_2CHO}$
273,15	1,196	1,282	1,537	1,133
300	1,170	1,246	1,461	1,117
350	1,134	1,196	1,359	1,094
400	1,109	1,160	1,288	1,078
450	1,090	1,134	1,238	1,066
500	1,076	1,114	1,199	1,056

T, K	f_5	f_6	f_7	f_8
	$\frac{C_2^{13}HCHO}{C_1^{13}CH_2CHO}$	$\frac{C_2^{13}HC^{13}HO}{C_2^{12}HC^{13}HO}$	$\frac{C_2^{13}HC^{13}HO}{C_2^{12}HCHO}$	$\frac{C_2^{13}HC^{13}HO}{C_1^{13}CH_2CHO}$
273,15	1,132	1,285	1,199	1,357
300	1,116	1,248	1,173	1,308
350	1,093	1,198	1,136	1,242
400	1,077	1,162	1,110	1,195
450	1,064	1,135	1,091	1,161
500	1,055	1,115	1,077	1,136

Монохлоруксусная кислота $CClH_2COOH$

Конфигурация молекулы показана на рис. 14. Параметры: $l_1 = l_2 = 1,12 \text{ \AA}$, $l_3 = 1,78 \text{ \AA}$, $R = 1,49 \text{ \AA}$, $s = 1,213 \text{ \AA}$, $t = 1,368 \text{ \AA}$, $u = 1,097 \text{ \AA}$, $\alpha_i = \beta_i = 109^\circ 28'$, $\delta = \eta = \sigma = 120^\circ$.

Монохлоруксусная кислота триморфна. Одна из трех форм (α -форма) стабильна. Возможен также димер. Рассчитывалась мономерная α -форма (табл. 20).

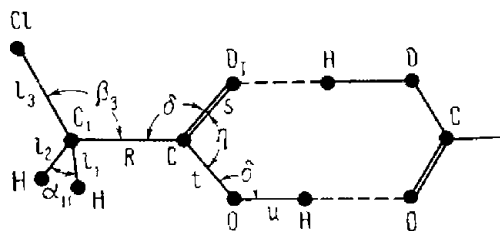


Рис. 14. Молекула монохлоруксусной кислоты

Таблица 20

Отношение статесумм изотопных форм по углероду
монохлоруксусной кислоты [174] (β_i -факторы)

Т, К	$\text{CClH}_2\text{C}^{13}\text{OOH}$	$\text{C}^{13}\text{ClH}_2\text{COOH}$
273,15	1,204	1,154
300	1,177	1,133
350	1,139	1,04

Муравьиная кислота HCOOH

Конфигурация молекулы изображена на рис. 15. Параметры: $r = 1,09 \text{ \AA}$, $s = 1,213 \text{ \AA}$, $t = 1,368 \text{ \AA}$, $\sigma = 107^\circ$, $\gamma = \eta = 120^\circ$. Результаты расчета приведены в табл. 21.

Таблица 21

Отношение статесумм изотопных форм по углероду
муравьиной кислоты [174] (β_i -факторы)

Т, К	273,15	300	350	400	450	500
$\frac{\text{HC}^{13}\text{OOH}}{\text{HC}^{12}\text{OOH}}$	1,228	1,197	1,156	1,126	1,104	1,088

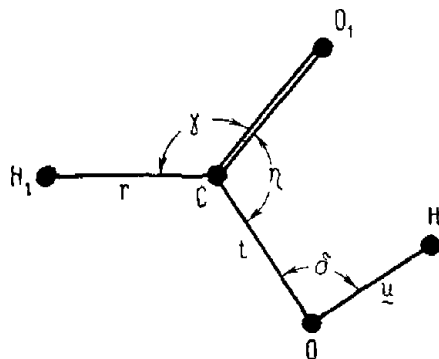


Рис. 15. Молекула муравьиной кислоты

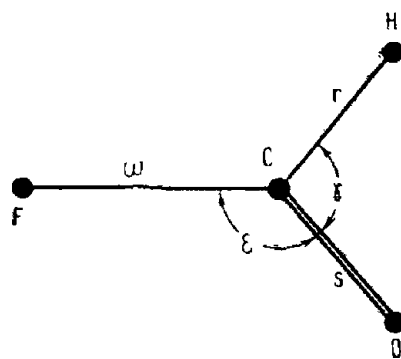


Рис. 16. Молекула формилфлюорита

Формилфлюорит HCOF

Конфигурация молекулы приведена на рис. 16. Параметры: $r = 1,09 \text{ \AA}$, $s = 1,192 \text{ \AA}$, $\omega = 1,351 \text{ \AA}$, $\epsilon = \gamma = 120^\circ$. Результаты расчета приведены в табл. 22.

Таблица 22
Отношение статусов изотопных форм по углероду
формилфлюорита [174] (β_i -факторы)

$T, \text{ K}$	273,15	300	350
$\frac{\text{HC}^{13}\text{OF}}{\text{HC}^{12}\text{OF}}$	1,213	1,186	1,147

Формиат-ион HCOO^-

Таблица 23
Отношение статусов изотопных форм по углероду формиат-иона [174]
(β_i -факторы)

$T, \text{ K}$	273,15	300	350	400	450	500
$\frac{\text{HC}^{13}\text{OO}^-}{\text{HC}^{12}\text{OO}^-}$	1,186	1,162	1,128	1,103	1,085	1,072

Конфигурация молекулы формиат-иона изображена на рис. 17. Параметры: $r = 1,085 \text{ \AA}$, $d_1 = d_2 = 1,27 \text{ \AA}$, $\eta = 125^\circ$. Результаты расчета приведены в табл. 23.

Неорганические соединения углерода

Расчет простых одноатомных соединений углерода CO , CO_2 , $\text{CO}_3^{=}$, HCN был выполнен Г. Юри [228, 229]. В настоящее время имеются новые спектральные данные, позволяющие получить уточненные значения β -факторов. Однако неопределенности, связанные с ангармоничностью колебаний и условиями силового поля,

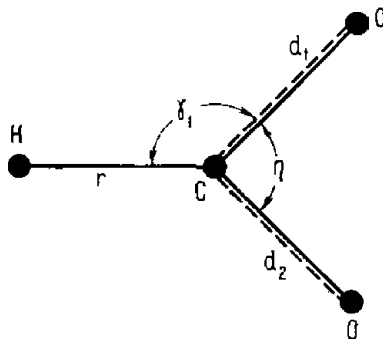


Рис. 17. Молекула формиат-иона

Термодинамические изотопные факторы неорганических соединений углерода

T, K	CF ₄	CO ₂ [*]	CO ₂	C (алмаз)	HCN	CO	CN ⁻
273,1	1,2603	1,2358	1,2169	1,2081	1,1358	1,1086	1,0980
298,1	1,2241	1,2057	1,1909	1,1786	1,1206	1,0970	1,0875
400	1,1394	1,1274	1,1233	1,1077	1,0802	1,0659	1,0589
500	1,0946	1,0870	1,0877	1,0722	1,0581	1,0479	1,0427
600	1,0682	1,0629	1,0656	1,0516	1,0441	1,0360	1,0323

поглощают небольшой выигрыш в точности, достигаемый применением более точных значений частот. Поэтому мы приводим в табл. 24 известные данные Г. Юри без изменения. Добавлены только значения β -факторов, вычисленные нами для CF₄.

Я. Боттинга [123] опубликовал расчеты для ряда неорганических соединений, главным образом известных, но они интересны тем, что он рассматривал элементарный углерод в виде графита (а Г. Юри — в виде алмаза). В табл. 25 данные приводятся в виде коэффициентов разделения, точнее, величин $10^2 \ln \alpha$, которые хорошо сопоставимы непосредственно с величинами ΔC^{13} (‰) изотопических смещений [$\Delta C^{13}\text{‰} = (\alpha - 1) \times 10^2 = \ln \alpha \cdot 10^2$].

Таблица 25

Величины $10^2 \ln \alpha$ для изотопного обмена между углекислотой, кальцитом, графитом и метаном [123]

T, °C	$\frac{\text{CaCO}_3}{\text{CH}_4}$	$\frac{\text{CO}_2}{\text{CH}_4}$	$\frac{\text{C (графит)}}{\text{CH}_4}$	$\frac{\text{CaCO}_3}{\text{C (графит)}}$	$\frac{\text{CO}_2}{\text{C (графит)}}$	$\frac{\text{CO}_2}{\text{CaCO}_3}$
0	9,06	7,77	6,34	2,72	1,43	-1,30
25	7,85	6,83	5,37	2,48	1,46	-1,01
50	6,84	6,07	4,58	2,26	1,49	-0,77
70	6,16	5,55	4,05	2,11	1,50	-0,61
100	5,29	4,89	3,38	1,91	1,51	-0,40
160	4,00	3,89	2,41	1,59	1,48	-0,11
200	3,36	3,39	1,95	1,42	1,44	0,02
300	2,28	2,48	1,18	1,10	1,31	0,21
400	1,63	1,90	0,74	0,88	1,15	0,27
500	1,22	1,49	0,49	0,73	1,01	0,28
600	0,95	1,21	0,33	0,62	0,88	0,26
700	0,77	1,00	0,23	0,54	0,77	0,23

Межмолекулярные
и внутримолекулярные
термодинамические изотопные
эффекты

Вычисленные значения изотопных констант углеводородов и других органических соединений в совокупности с данными Г. Юри, Г. Йогансена и Я. Боттинга позволяют получить довольно подробную картину термодинамических изотопных эффектов в системах, содержащих соединения углерода.

Величина межмолекулярного термодинамического изотопного эффекта определяется отношением β_X -факторов (молекулярных термодинамических изотопных факторов) компонентов системы. В табл. 26 представлены значения β_X -факторов соединений углерода, полученные квантово-статистическим расчетом. Как будет показано дальше, применение предложенного автором метода изотопических чисел связей позволяет в принципе безгранично расширить приведенный список. Но эти данные составили основу.

Результаты расчета термодинамических изотопных эффектов многоатомных соединений важны для понимания многих сторон химии, геохимии и биохимии стабильных изотопов. Их можно рассматривать во многих аспектах. Для целей, связанных с программой изучения нефтяных углеводородов, особое значение имеет установленное здесь явление внутримолекулярного фракционирования изотопов.

Как было показано выше, многоатомные молекулы, содержащие атомы, неэквивалентные в отношении обмена, характеризуются внутримолекулярными изотопными эффектами: иначе говоря, атомы, входящие в различные структурные группы данного соединения, имеют различный изотопный состав. Следует, конечно, иметь в виду, что понятие «внутримолекулярный» имеет статистический смысл (т. е. относится не к одной молекуле, а к их множеству).

Общим свойством всех исследованных соединений является последовательное уменьшение термодинамических изотопных факторов с ростом температуры и вместе с тем уменьшение отношений термодинамических изотопных факторов, т. е. уменьшение термодинамических изотопных эффектов, с ростом температуры.

Температурные зависимости коэффициентов разделения $\alpha = \beta_{AX_n} / \beta_{BX_m}$ легко проследить, анализируя табл. 15 и 17. В дальнейшем, чтобы избежать употребления громоздких таблиц, будем оперировать данными, относящимися только к 300° К. При необходимости распространить установленные закономерности на область более высоких температур следует обратиться к табл. 15 и 17, содержащим данные для всего исследованного интервала температур.

Термодинамические изотопные факторы соединений углерода при $T = 300\text{K}$

Соединение	Молекула	β_{Σ}	β -факторы эквивалентных атомов		
			β_I	β_{II}	β_{III}
Метан	$\overset{I}{\text{C}}\text{H}_4$	1,1136	1,1136	—	—
Этан	$\overset{I}{\text{C}}\text{H}_3\overset{I}{\text{C}}\text{H}_3$	1,1317	1,1317	—	—
Пропан	$\overset{I}{\text{C}}\text{H}_3\overset{II}{\text{C}}\text{H}_2\overset{I}{\text{C}}\text{H}_3$	1,1385	1,1331	1,1493	—
н-бутан	$\overset{I}{\text{C}}\text{H}_3\overset{II}{\text{C}}\text{H}_2\overset{II}{\text{C}}\text{H}_2\overset{I}{\text{C}}\text{H}_3$	1,1419	1,1331	1,1507	—
н-пентан	$\overset{I}{\text{C}}\text{H}_3\overset{II}{\text{C}}\text{H}_2\overset{III}{\text{C}}\text{H}_2\overset{II}{\text{C}}\text{H}_2\overset{I}{\text{C}}\text{H}_3$	1,1438	1,1330	1,1506	1,1519
Уксусный альдегид	$\overset{II}{\text{C}}\text{H}_3\overset{I}{\text{C}}\text{HO}$	1,151	1,160	1,140	—
Пропионал	$\overset{II}{\text{C}}\text{H}_3\overset{II}{\text{C}}\overset{I}{\text{H}}\overset{I}{\text{C}}\text{HO}$	1,154	1,196	1,132	1,133
Монохлоруксусная кислота	$\overset{II}{\text{C}}\text{ClH}_2\overset{I}{\text{C}}\text{OOH}$	1,155	1,177	1,133	—
Формат-ион	$\overset{I}{\text{H}}\overset{I}{\text{C}}\text{OO}^-$	1,162	—	—	—
Формилфлюорит	$\overset{I}{\text{H}}\overset{I}{\text{C}}\text{OF}$	1,186	—	—	—
Муравьиная кислота	$\overset{I}{\text{H}}\overset{I}{\text{C}}\text{OOH}$	1,197	—	—	—
Уксусная кислота	$\overset{II}{\text{C}}\text{H}_3\overset{I}{\text{C}}\text{HOH}$	1,178	1,218	1,138	—
Метиламин	$\overset{I}{\text{C}}\text{H}_3\overset{I}{\text{N}}\text{H}_2$	1,136	—	—	—
Метиловый спирт	$\overset{I}{\text{C}}\text{H}_3\overset{I}{\text{O}}\text{H}$	1,135	—	—	—
Бензол	$\overset{I}{\text{C}}_6\overset{I}{\text{H}}_6$	1,1533	1,1533	—	—
Толуол	$\overset{I}{\text{C}}_6\overset{II}{\text{H}}_5\overset{III}{\text{C}}\overset{III}{\text{H}}_3$	1,1527	1,1545	1,1677	1,1293
Циклогексан	$\overset{I}{\text{C}}_6\overset{I}{\text{H}}_{12}$	1,1544	1,1544	—	—
Четырехфтористый углерод	$\overset{I}{\text{C}}\text{F}_4$	1,2241	—	—	—
Двуокись углерода	$\overset{I}{\text{C}}\text{O}_2$	1,1909	—	—	—
Окись углерода	$\overset{I}{\text{C}}\text{O}$	1,0970	—	—	—
Карбонат-ион	$\overset{I}{\text{C}}\text{O}_3^-$	1,2057	—	—	—
Цианистый водород	$\overset{I}{\text{H}}\overset{I}{\text{C}}\text{N}$	1,1206	—	—	—
Циан	$\overset{I}{\text{C}}\text{N}^-$	1,0875	—	—	—
Графит, алмаз	$\overset{I}{\text{C}}$	1,1786	—	—	—

Особенности распределения изотопов углерода в системах, содержащих неорганические соединения углерода, нами уже рассматривались [29], поэтому кратко остановимся на характеристике фракционирования изотопов в углеводородных системах.

64 Величины термодинамических изотопных факторов (β_{Σ} -факторы) возрастают с увеличением молекулярного веса (при одной и той же темпера-

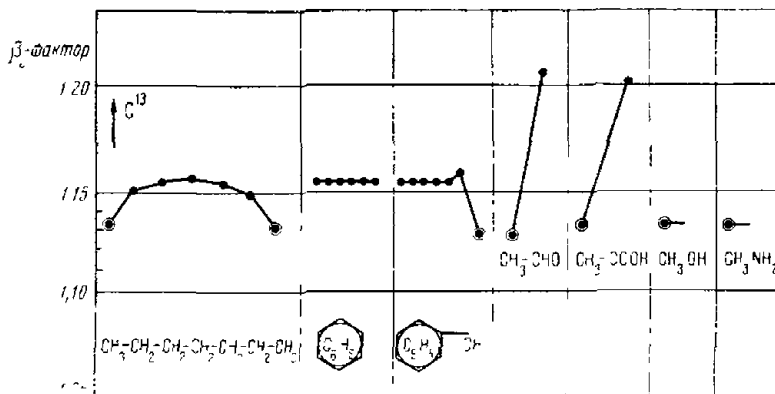


Рис. 18. Внутримолекулярное распределение изотопов углерода в многоатомных органических соединениях

туре), что отвечает последовательному обогащению изотопом C^{13} высокомолекулярных членов системы $\text{CH}_4\text{—C}_2\text{H}_6\text{—C}_3\text{H}_8\text{—n-C}_4\text{H}_{10}\text{—n-C}_5\text{H}_{12}$, находящейся в состоянии изотопно-обменного равновесия. Наблюдается внутримолекулярный изотопный эффект, определяемый относительно уменьшенными значениями β -факторов концевых групп CH_3 , что в состоянии равновесия отвечает концентрированию легкого изотопа углерода в этих группах (рис. 18).

Анализ термодинамических изотопных факторов углерода ароматических соединений представляет интерес в том отношении, что здесь мы встречаемся с новым типом связи C—C , обусловленной π -электронным сопряжением. Замкнутая π -электронная орбита соответственно правилу Хюккеля характерна для циклических структур, содержащих $4n + 2$ π -электронов (где $n = 0, 1, 2, \dots$). Типичным представителем такого рода соединений является бензол, в котором 6 π -электронов образуют замкнутое кольцообразное π -электронное облако. Толуол был выбран с целью исследовать влияние алкильного заместителя как на величину термодинамического изотопного фактора алкилированного ароматического соединения, так и на распределение величин β -факторов, характеризующих углеродные атомы ароматического ядра.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы.

Термодинамические изотопные факторы ароматических соединений имеют большую величину, чем термодинамические изотопные факторы алифатических углеводородов при тех же температурах. Следовательно, в

равновесии изотопного обмена первые должны быть обогащены тяжелым изотопом углерода по сравнению со вторыми.

Термодинамический изотопный фактор бензола (β_{Σ}) и его алкилзамещенного производного — толуола близки. Иначе говоря, в отличие от системы нормальных алканов разделение изотопов между ароматическими гомологами незначительно.

Толуол характеризуется внутримолекулярными термодинамическими эффектами, обусловленными различием β_i -факторов, характеризующих замещение по углероду метильного радикала, с одной стороны, и углеродных атомов кольца — с другой. Кроме того, в самом кольце увеличенное значение имеет β_i -фактор, характеризующий атом кольца, связанный непосредственно с радикалом. Это означает, во-первых, что в равновесной молекуле толуола углерод в боковой группе обогащен легким изотопом относительно кольца и, во-вторых, что суммарный углерод ароматического ядра характеризуется большим содержанием тяжелого изотопа, чем находящийся с ним в равновесии углерод бензола, т. е. при образовании алкилированного соединения увеличивается способность ароматического ядра к концентрированию тяжелого изотопа.

Как следует из табл. 15, термодинамический изотопный фактор циклогексана больше, чем у нормальных алканов, и близок к термодинамическим изотопным факторам ароматических соединений. Следовательно, в равновесной изотопно-обменной системе алициклические и ароматические углеводороды будут иметь одинаковый изотопный состав и отличаться при этом более высокой по сравнению с парафиновыми концентрацией изотопа C^{13} . Поскольку циклогексан, с одной стороны, близок к алканам (по характеру связей), а с другой — к бензолу (в силу циклического строения), это означает, что определяющим признаком с точки зрения изотопических свойств является цикличность. Появление же сильного π -сопряжения в ароматическом цикле по сравнению с обычным типом σ -связей, характеризующих циклогексан, не вносит существенных изменений в характер изотопных эффектов.

Особенностью гетероатомных органических соединений является увеличенное значение β_i -факторов, характеризующих углерод функциональной группы. В частности, как вытекает из наших расчетов, β_i -факторы углерода карбоксильной и альдегидной групп существенно выше β_i -факторов углерода алкильного радикала, что в случае равновесного распределения изотопов соответствует накоплению в этих группах тяжелого изотопа углерода. То же самое вытекает из данных Г. Йогансена для пропионала, муравьиной и монохлоруксусной кислот.

Вариации β -факторов для алкильных радикалов в зависимости от присоединения различных функциональных групп незначительны. Несколько выпадает значение β -фактора группы CN альдегида. По-видимому, это можно объяснить менее удачным выбором силового поля, что подтвер-

ждается худшей в данном случае сопоставимостью наблюдаемых и рассчитанных частот.

Необходимость учета внутримолекулярных изотопных эффектов требует, чтобы в таблицах, характеризующих разделение изотопов, представлялись не только значения приведенных термодинамических изотопных факторов β_{Σ} , но и значения β_i -факторов или термодинамических изотопных факторов основных изотопных форм β_g (см. табл. 28).

Введение понятия термодинамического изотопного фактора позволяет табулировать эти величины вместо применявшейся раньше табуляции коэффициентов разделения α . При составлении таблиц значений α возникают известные неудобства (их приходится изображать на манер футбольных или шахматных) [29, 68 и др.], кроме того, при этом величины относятся не к соединениям, а к системам, что противоречит традиционному правилу химии, согласно которому табулироваться должны величины, относящиеся не к реакциям (системам), а к веществам.

Изотопные числа связей

Расчет термодинамических изотопных факторов — достаточно трудоемкая задача, особенно когда речь идет о сложных органических соединениях. Более того, в ряде случаев вообще невозможно получить надежные значения β -факторов, например, если отсутствуют или неполны данные о колебательном спектре исследуемого соединения. Поэтому в высшей степени заманчивым было отыскать такие закономерности, определяющие величину термодинамического изотопного фактора, на основе которых можно было бы более или менее достоверно предсказывать β -факторы еще не исследованных (расчетным путем) соединений.

При анализе табл. 26, в которую сведены известные значения β_H -факторов соединений и β_C -факторов отдельных структурных элементов этих соединений, вычисленные для температуры 300° К, трудно обнаружить с первого взгляда какое-либо внутреннее единство этих величин.

Можно предположить, что с чем большим числом атомов водорода связан атом углерода, тем меньше характеризующая его величина β -фактора. Например, углерод метана, образующий 4(C—H)-связи, имеет β -фактор, равный 1.113. Углерод CH_3 -группы, входящий, например, в состав этана, образует 3(C—H)-связи и C—C-связь и обладает большим

β_1 -фактором — 1,132. Еще выше значение β_1 -фактора CH_3 -группы, углерод которой, входящий в состав пропана (1,149) или пентана (1,151 и 1,152), образует 2(C—H)-связи и 2(C—C)-связи, а четырехфтористый углерод, не имеющий ни одной (C—H)-связи, обладает весьма высоким значением β -фактора — 1,217. Это с одной стороны. А с другой — углерод пропинала, образующий единственную связь с водородом, имеет β -фактор (1,133), близкий к β -факторам тех структурных элементов, углерод которых имеет 3(C—H)-связи. Углерод, входящий в состав нафенового цикла и образующий 2(C—H)-связи, характеризуется таким же β -фактором (1,154), как и углерод, входящий в состав бензольного кольца и образующий 1 (C—H)-связь (1,153). Наконец, окись углерода, в которой C—H-связи отсутствуют, обладает самым низким значением β -фактора (1,097) из числа исследованных соединений углерода. Таким образом, числом (C—H)-связей или их отсутствием непосредственно не определяется величина β_1 -фактора.

Еще менее определена корреляция величин β -факторов со структурным положением углерода. Для гомологического ряда метана существует, как было показано выше, довольно четкая аддитивная зависимость β_2 -факторов нормальных алканов, позволяющих путем экстраполяции установить значение β_2 -фактора для высших членов этого ряда. Однако исключением является сам метан. Величины β_2 -факторов циклических углеводородов в целом выше, чем алифатических углеводородов. Углерод функциональных групп, как правило, отличается высокими значениями β -факторов, но диапазон колебаний величин β -факторов в пределах каждой из этих структурных групп весьма значителен.

Гетероатомные органические соединения и неорганические соединения углерода в первом приближении как будто обладают более высокими значениями β -факторов, чем углеводороды. В самом деле, такие соединения, как CF_4 , CO_2 , CO , характеризуются наибольшими величинами β -факторов (1,217, 1,191, 1,206 соответственно). С этой же позиции легко объяснить повышенные значения β -факторов, входящих в состав функциональных групп органических соединений. Однако углерод таких гетероатомных соединений, как метиловый спирт и метиламин, отличается низкими значениями β -факторов (1,135; 1,136 соответственно). Еще меньшее значение (минимальное) имеет такое простое неорганическое соединение, как CO .

Таким образом, ни один из этих подходов не позволяет установить устойчивые закономерности, которые можно было бы распространить на все соединения углерода. Но здесь надо вспомнить, что при расчете колебательных частот молекул весьма плодотворным оказывается принцип перенесения силовых постоянных, характеризующих взаимодействия атомов в одних молекулах, на другие молекулы, содержащие подобные структурные элементы или связи. Колебательные частоты соединения,

рассчитанные на основе силового поля, представленного набором силовых постоянных, определенных для соответствующих взаимодействий в других соединениях. как правило, оказываются в удовлетворительном согласии с экспериментально наблюдаемыми частотами.

В связи с этим возникает вопрос, нельзя ли саму величину β -фактора представить как некоторую комбинацию числовых величин. каждая из которых характеризует определенный тип связи и с одинаковыми значениями входит в β -факторы тех соединений, которые включают данный тип связи. Подобная числовая величина означала бы не что иное, как конечный результат всей суммы математических преобразований, совершаемых над некоторой совокупностью динамических и кинематических элементов матриц векового уравнения, которые для одного и того же типа связей практически в неизменном виде включаются в исходную информацию, но для каждого соединения вновь проходят весь цикл решения вплоть до получения величины β -фактора. Иначе говоря, упомянутое числовое значение представляло бы своего рода числовой оператор, заменяющий совокупность математических операций, совершаемых над набором элементов F- и G-матриц, характеризующих данный тип связи. Далее, если таким образом удалось бы установить числовые значения для всех возможных типов связей, встречающихся в органических соединениях, то это означало бы возможность нахождения β -факторов любых органических соединений без предварительного решения колебательной задачи путем простого комбинирования набора чисел, характеризующих типы связей, входящих в интересующие соединения, которые в совокупности определяли бы искомую величину β -фактора. Руководствуясь этими соображениями, мы попытались отыскать подобные числовые значения и пришли к методу, сущность которого кратко изложена ниже.

Оказалось, что величину β -фактора, характеризующего атом углерода в любом структурном положении любого соединения, можно выразить при помощи следующего выражения:

$$\beta = \left(1 + \sum_j^m L_j \right) + \Delta, \quad (\text{II.1})$$

где L_j — некоторое число, характеризующее данный тип связи. При этом числа связей имеют следующие величины: $L_{C-H} = 0,0285$; $L_{C-C} = 0,046$; $L_{C=C} = 0,062$; $L_{C\equiv C} = 0,078$; $L_{C-N} = 0,052$; $L_{C-O} = 0,055$; $L_{C=O} = 0,095$; $L_{C\equiv N} = 0,088$; $L_{C-F} = 0,056$; $L_{C\equiv N} = 0,091$.

В табл. 27 сопоставлены величины β -факторов, вычисленные с использованием изотопных чисел связей на основе соотношения (II.1) и найденные непосредственно путем решения колебательной задачи для соответствующих изотопных форм соединений на электронной вычислительной машине.

**Сопоставление величин β_i -факторов, вычисленных на ЭВМ
и найденных по методу изотопических чисел связей**

Соединение (структурная группа)	Структурное положение атома углерода	Связь	β_i -фактор		Поправка Δ
			найд. на ЭВМ	расчет. по изотоп. числам	
1	2	3	4	5	6
Метан	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$4L_{\text{C}-\text{H}}$	1.114	1.114	0.000
Двуокись углерода	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}=\text{C}=\text{O} \end{array}$	$2L_{\text{C}=\text{O}}$	1.191	1.192	-0.001
Оксид углерода	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	$L_{\text{C}=\text{O}}$	1.097	1.096	+0.001
Карбонат-ион	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	$2L_{\text{C}-\text{O}}L_{\text{C}=\text{O}}$	1.205	1.206	-0.001
Этан	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$3L_{\text{C}=\text{H}}L_{\text{C}-\text{C}}$	1.132	1.132	0.000
Пропан	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$2L_{\text{C}-\text{H}}2L_{\text{C}-\text{C}}$	1.149	1.149	0.000
Бензол	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	$L_{\text{C}-\text{H}}2L_{\text{C}=\text{C}}$	1.153	1.153	0.0000
Толуол (атом кольца, связанный с метильной группой)	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	$L_{\text{C}-\text{C}}2L_{\text{C}=\text{C}}$	1.168	1.170	-0.002

Соединение (структурная группа)	Структурное положение атома углерода	Связи	β _r -фактор		Поправки Δ
			вычисленный на ЭВМ	расчитанный через числа связи	
1	2	3	4	5	6
Толуол (углерод метильной группы)		$3L_{C-H}L_{C-C}$	1,129	1,131	-0,002
Циклогексан		$2L_{C-H}2L_{C-C}$	1,154	1,149	-0,005
Цианистый водород	$H-C \equiv N$ (The carbon atom is labeled with a superscript 13.)	$L_{C-H}L_{C=N}$	1,120	1,120	0,000
Элементарный углерод (графит, алмаз)		$4L_{C-C}$	1,179	1,184	-0,005
Циан	$-C \equiv N$ (The carbon atom is labeled with a superscript 13.)	$L_{C=N}$	1,088	1,091	-0,003
Уксусный альдегид (функциональная группа)		$L_{C-H}L_{C-C}L_{C=O}$	1,236 1,160*	1,170	-0,066 -0,010
Уксусный альдегид (радикал)		$3L_{C-H}L_{C-C}$	1,131 1,141*	1,132	-0,001 -0,010
Пропинал (функциональная группа)		$L_{C-H}L_{C-C}L_{C=O}$	1,170	1,171	-0,001
Пропинал (радикал)	$H-C \equiv C$ (The carbon atom is labeled with a superscript 13.)	$L_{C-H}L_{C=C}$	1,116	1,116	0,000
Метилловый спирт		$3L_{C-H}L_{C-O}$	1,135	1,140	-0,005

Соединение (структурная группа)	Структурное положение атома углерода	Связи	β_i -фактор		Поправки Δ
			вычисленный по ФНМ	расчитанный через числа связей	
1	2	3	4	5	6
Метиламин	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\overset{13}{\text{C}}-\text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$3L_{\text{C}-\text{H}}L_{\text{C}-\text{N}}$	1,136	1,137	-0,001
Уксусная кислота (радикал)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\overset{13}{\text{C}}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$3L_{\text{C}-\text{H}}L_{\text{C}-\text{C}}$	1,138	1,132	-0,006
Уксусная кислота (функциональная группа)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}-\overset{13}{\text{C}} \\ \backslash \\ \text{O}^- \end{array}$	$L_{\text{C}-\text{C}}L_{\text{C}-\text{O}}L_{\text{C}=\text{O}}$	1,218	1,197	-0,021
Муравьиная кислота (функциональная группа)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}-\overset{13}{\text{C}} \\ \backslash \\ \text{O}^- \end{array}$	$L_{\text{C}-\text{H}}L_{\text{C}-\text{O}}L_{\text{C}=\text{O}}$	1,197*	1,180	-0,017
Монохлоруксусная кислота (функциональная группа)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}-\overset{13}{\text{C}} \\ \backslash \\ \text{O}^- \end{array}$	$L_{\text{C}-\text{C}}L_{\text{C}-\text{O}}L_{\text{C}=\text{O}}$	1,177*	1,197	-0,020
Четырехфтористый углерод	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\overset{13}{\text{C}}-\text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$	$4L_{\text{C}-\text{F}}$	1,217	1,224	-0,007
Формилфлюорит	$\begin{array}{c} \text{H} \\ // \\ \text{F}-\overset{13}{\text{C}} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array}$	$L_{\text{C}-\text{H}}L_{\text{C}-\text{O}}L_{\text{C}-\text{F}}$	1,186	1,181	+0,005

* Значения, полученные для аналогичных структурных групп Г. Йогансеном [174].

Как видно из табл. 27, почти для всех исследованных соединений имеется весьма удовлетворительное соответствие величин β -факторов, найденных через изотопические числа связи и вычисленных из данных по колебательным спектрам изотопных форм.

Существенно, что одна и та же система изотопных чисел связей описывает β -факторы как органических, так и неорганических соединений углерода, как простых молекул, так и сложных многоатомных соединений. Величины Δ следовало бы рассматривать как структурные поправки. Однако для большинства соединений они малы, поэтому можно утверждать, что величина β -фактора в первую очередь определяется характером химических связей, образующих соединение, и, вероятно, в незначительной степени — его строением.

Несколько хуже соответствие для соединений, содержащих функциональные группы. Возможно, в этом случае индивидуальные особенности соединений играют большую роль. Но расхождение может объясняться и недостаточной надежностью спектрально рассчитанных величин β -факторов. Во всяком случае, достоверность полученных нами изотопных частот и β -факторов для гетероатомных органических соединений значительно меньше, чем для углеводородов. Судя по данным табл. 16, расхождение между вычисленными и наблюдаемыми частотами больше, чем обычно. Особенно заметно это расхождение для уксусного альдегида. Нами и Г. Йогансеном получены для альдегидной группы существенно различающиеся значения β -факторов: 1,236 и 1,160 [174]. Величина β -фактора, определяемая путем суммирования чисел связи, составляет 1,170. Аналогичные расхождения, как видно из табл. 27, имеют место и для карбоксильной группы. Не исключено, что величины β -факторов, полученные для этого случая путем суммирования изотопных чисел связи, могут оказаться ближе к истине, чем вычисленные на основе не слишком надежной системы силовых постоянных.

Таким образом, на основе развитого здесь формализма удастся получить в хорошем приближении значения β -факторов различных соединений. Это имеет, прежде всего, очевидное практическое значение, поскольку чрезвычайно трудоемкую и дорогостоящую операцию (учитывая большие затраты квалифицированного труда и машинного времени), каковой является решение колебательной задачи и определение β -фактора сложного соединения, удастся свести к элементарному сложению нескольких числовых операторов. Но это важно и для понимания сущности термодинамических изотопных эффектов и, может быть, природы химических связей, так как в закономерностях формирования термодинамического изотопного фактора открывается картина удивительного единства казалось бы далеких по своей химической форме соединений.

Можно попытаться оценить общий вид формулы для β -фактора, выраженной через подобного рода числовые операторы.

Исходим из общего выражения для β -фактора:

$$\beta = \prod_i^n \frac{u_i^* \operatorname{sh} \frac{u_i}{2}}{u_i \operatorname{sh} \frac{u_i^*}{2}}. \quad (\text{II.2})$$

Введя обозначение $a = \frac{hc}{2kT}$, представляя гиперболический синус через разность степеней основания натурального логарифма и переходя к частотам $\tilde{\nu}$, будем иметь:

$$\beta = \prod_i^n \frac{\tilde{\nu}_i^* (e^{a\tilde{\nu}_i} - e^{-a\tilde{\nu}_i})}{\tilde{\nu}_i (e^{a\tilde{\nu}_i^*} - e^{-a\tilde{\nu}_i^*})}. \quad (\text{II.3})$$

При $T = \text{const}$ a — величина постоянная и для $T = 300^\circ \text{K}$ $a = 2.4 \cdot 10^{-3}$. Так как в большинстве случаев колебательные частоты имеют порядок 10^3 см^{-1} , величиной $e^{-a\tilde{\nu}_i}$ можно пренебречь по сравнению с $e^{a\tilde{\nu}_i}$. Частоты изотопно замещенной формы меньше, чем основной: $\nu_i > \tilde{\nu}_i^*$ или $\tilde{\nu}_i^* = \tilde{\nu}_i - \Delta\tilde{\nu}_i$.

Принимая во внимание сказанное, приведем выражение (II.3) к виду

$$\beta = \prod_i^n \frac{\tilde{\nu}_i^*}{\tilde{\nu}_i} e^{a\Delta\tilde{\nu}_i}. \quad (\text{II.4})$$

Представим экспоненту в правой части в виде ряда

$$e^{a\Delta\tilde{\nu}_i} = 1 + \frac{a\Delta\tilde{\nu}_i}{1!} + \frac{(a\Delta\tilde{\nu}_i)^2}{2!} + \dots$$

и, учитывая, что $a\Delta\tilde{\nu}_i \ll 1$, ограничимся для простоты первыми двумя членами ряда:

$$\begin{aligned} \beta &= \prod_i^n \frac{\tilde{\nu}_i^*}{\tilde{\nu}_i} (1 + a\Delta\tilde{\nu}_i) = \prod_i^n \frac{\tilde{\nu}_i^*}{\tilde{\nu}_i} \prod_i^n (1 + a\Delta\tilde{\nu}_i) \approx \\ &\approx \prod_i^n \frac{\tilde{\nu}_i^*}{\tilde{\nu}_i} \left(1 + a \sum_i^n \Delta\tilde{\nu}_i \right). \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

Следует отметить, что ввиду допущенных упрощений полученное выражение нельзя применять для точного расчета термодинамического изотопного фактора через изотопные частоты, но оно достаточно хорошо отражает общий характер зависимости β -фактора от абсолютных величин частот и их изотопных смещений.

Рассмотрим теперь уравнение колебательного движения молекулы. Вековое уравнение в матричном виде записывается следующим образом:

$$\begin{vmatrix} \{GF\}_{11} - \lambda & \{GF\}_{12} & \{GF\}_{13} & \dots & \{GF\}_{1n} \\ \{GF\}_{21} & \{GF\}_{22} - \lambda & \{GF\}_{23} & \dots & \{GF\}_{2n} \\ \{GF\}_{31} & \{GF\}_{32} & \{GF\}_{33} - \lambda & \dots & \{GF\}_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \{GF\}_{n1} & \{GF\}_{n2} & \{GF\}_{n3} & \dots & \{GF\}_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{II.6})$$

Оно может быть развернуто в полином:

$$\lambda^n - c_1 \lambda^{n-1} - c_2 \lambda^{n-2} - \dots - c_{n-1} \lambda - c_n = 0. \quad (\text{II.7})$$

Как известно, сумма корней λ равна следу матрицы векового уравнения

$$\sum_i^n \lambda_i = \text{Spur } GF. \quad (\text{II.8})$$

Следовательно,

$$\sum_i^n \lambda_i = \sum_i \{GF\}_{ii}. \quad (\text{II.9})$$

Элемент GF-матрицы может быть представлен через элементы G- и F-матриц следующим образом:

$$\{GF\}_{ii} = \sum_k^n \{G\}_{ik} \{F\}_{ki} \quad (\text{II.10})$$

и

$$\sum_i^n \{GF\}_{ii} = \sum_i^n \sum_k^n \{G\}_{ik} \{F\}_{ki}. \quad (\text{II.11})$$

Аналогично для изотопно-замещенной молекулы

$$\sum_i^n \lambda_i^* = \sum_i^n \sum_k^n \{G^*\}_{ik} \{F^*\}_{ki}. \quad (\text{II.12})$$

Принимая во внимание, что F-матрицы, т. е. силовые постоянные для изотопных молекул, равны, получим:

$$\sum_i^n \Delta \lambda = \sum_{ik}^n [\{G\}_{ik} - \{G^*\}_{ik}] \{F\}_{ki}. \quad (\text{II.13})$$

Связи в молекуле отвечает набор координат, взаимодействие которых описывается соответствующими элементами G- и F-матриц. Правая часть

выражения (II.13) представляет собой сумму произведений силовых постоянных на разность соответствующих элементов изотопных G -матриц. Следовательно, указанную сумму можно разбить на ряд подсумм, каждая из которых будет содержать силовые постоянные и элементы кинематического взаимодействия, относящиеся к данной связи.

Вообще говоря, отдельная связь не может быть описана изолированно, так как лишь одна единственная силовая постоянная, отвечающая растяжению данной связи, вполне определяется характером этой связи. Остальные силовые постоянные, отвечающие взаимодействию деформационных координат и взаимодействию координат растяжения данной связи со смежными, зависят от углов, которые образует данная связь со смежными (т. е. от структуры молекулы) и от характера последних. Однако по абсолютной величине силовая постоянная, отвечающая координате растяжения данной связи, существенно превышает те, которые описывают все остальные взаимодействия. Так, в молекуле этана силовая постоянная f_Q , отвечающая координате растяжения связи $C-C$, равна $7,02 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, в то время как силовая постоянная, описывающая взаимодействие координат растяжения связей $C-C$ и $C-H$, равна $0,05 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, силовая постоянная, отвечающая координате растяжения связи $C-H$, равна $8,02 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, а описывающая взаимодействие смежных $C-H$ связей равна $0,05 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Существенно отметить, что силовые постоянные, описывающие взаимодействие координаты растяжения данной связи со смежными, не только малы по абсолютной величине, но и слабо зависят от характера этой смежной связи. Например, приведенные выше величины силовых постоянных взаимодействия связи $C-H$ со смежной $C-H$ -связью или смежной $C-C$ -связью, в обоих случаях равны $0,05 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Это касается и деформационных координат. Следует к тому же учитывать, что в большинстве органических соединений углы между связями равны тетраэдрическому ($109^\circ 28'$), 120° или близки к ним.

Таким образом, сумму в правой части выражения (II.13) с достаточно хорошим приближением можно представить в виде ряда подсумм, каждая из которых содержит элементы $\{G\}$ и $\{F\}$, отвечающие данной связи:

$$\sum_i^n \Delta\lambda \approx \sum_{lm}^n [\{G'_{lm} - \{G^*\}_{lm}\} \{F\}_{lm} + \sum_{ii}^n [\{G\}_{ii} - \{G^*\}_{ii}\} \{F\}_{ii} \dots \text{и т. д.}] \quad (\text{II.14})$$

Здесь индексы m, l соответствуют номерам координат, но относящихся к различным связям.

Вводя обозначение L'_j для суммы в правой части выражения (II.14), перепишем его в более компактном виде:

$$\sum_i^n \Delta\lambda = \sum_i^m L_j^*, \quad (\text{II.15})$$

где m — теперь число связей в молекуле; j — индекс связи.

Произведение корней векового уравнения равно детерминанту GF

$$\prod_i^n \lambda_i^* = \text{Det GF}. \quad (\text{II.16})$$

Аналогично для изотопной формы:

$$\prod_i^n \lambda_{*i} = \text{Det G}^* \mathbf{F}, \quad (\text{II.17})$$

причем элементы F-матрицы в обоих случаях равны. Отсюда

$$\prod_i^n \frac{\lambda_i^*}{\lambda_i} = \frac{\text{Det G}^*}{\text{Det G}}. \quad (\text{II.18})$$

Если спловые постоянные выражены в единицах на 10^6 см^{-2} , корни векового уравнения равны квадратам соответствующих частот:

$$\lambda_i = \tilde{\nu}_i^2 \quad (\text{II.19})$$

и ввиду того, что $\Delta\lambda \ll \lambda$,

$$\Delta\lambda_i = 2\Delta\nu_i. \quad (\text{II.20})$$

Следовательно,

$$\sum_i^n \Delta\tilde{\nu}_i = \frac{1}{2} \sum_i^n \Delta\lambda_i = \frac{1}{2} \sum_j^m L_j' \quad (\text{II.21})$$

и с учетом выражений (II.18) и (II.19)

$$\prod_i^n \frac{\tilde{\nu}_i^*}{\tilde{\nu}_i} = \frac{\sqrt{\text{Det G}^*}}{\sqrt{\text{Det G}}}. \quad (\text{II.22})$$

Подставив формулы (II.21) и (II.22) в выражение (II.5), получим:

$$\beta = \sqrt{\frac{\text{Det } \mathbf{G}^*}{\text{Det } \mathbf{G}}} \left(1 + \frac{a}{2} \sum_i^m L_i' \right). \quad (\text{II.23})$$

Отношение детерминантов матриц $\mathbf{G}^*$ и $\mathbf{G}$, стоящее перед скобкой в правой части, всегда меньше единицы, причем мало отличается от единицы, поэтому его можно представить в виде

$$\frac{\text{Det } \mathbf{G}^*}{\text{Det } \mathbf{G}} = 1 - d. \quad (\text{II.24})$$

Тогда

$$\beta \approx \left(1 - \frac{d}{2} \right) \left(1 + \frac{a}{2} \sum_i^m L_i' \right). \quad (\text{II.25})$$

Ввиду того что обе скобки в правой части по величине близки к единице, β -фактор можно представить в следующей записи:

$$\beta \approx 1 + \frac{a}{2} \sum_i^m L_i' - \frac{d}{2}. \quad (\text{II.26})$$

Наконец, введя обозначение $\frac{a}{2} L_i' = L_i$ и $-\frac{d}{2} = \Delta$, получим:

$$\beta = 1 + \sum_i^m L_i + \Delta, \quad (\text{II.27})$$

где L_i — изотопное число связи; Δ — структурная поправка.

Выражение (II.27) по форме аналогично выражению (II.1), что подтверждает физическую обоснованность подхода, положенного в основу нахождения величины β -факторов через изотопные числа связей.

Удовлетворительное совпадение величин β -факторов, вычисленных через частоты колебаний и через числа связи, создает основу для оценки β -факторов не исследованных до сих пор соединений углерода.

В табл. 28 приведены значения β -факторов, полученные с использованием изотопных чисел связи.

Термодинамические данные факторы органических соединений, вычисленные по методу извольских групп связей

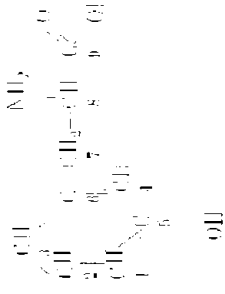
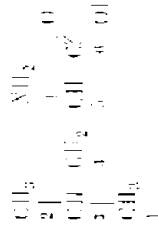
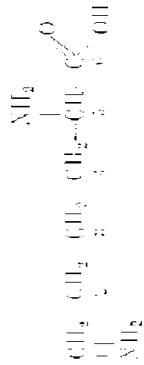
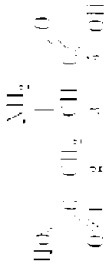
Соединение	Структурная формула	Обобщенные факторы	Данные на теплоты сгорания	$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \beta_i$	$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \beta_i$
1	2	3	4	5	6
Изобутан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \beta_1, \beta_4 \\ \beta_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} 3L_C, 10L_Q, 6 \\ L_C, 10L_Q, 6 \end{array} $	1431 1407	1430 1430
Изобутан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \beta_1, 4, 5 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} 3L_C, 10L_Q, 6 \\ L_C, 10L_Q, 6 \\ 2L_C, 10L_Q, 6 \end{array} $	1431 1407 1449	1431 1432 1432
Изобутан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \beta_1, 5, 1, 2 \\ \beta_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} 3L_C, 10L_Q, 6 \\ 3L_Q, 6 \end{array} $	1431 1485	1431 1432
Изобутан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \beta_1, 2 \\ \beta_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} 2L_C, 10L_Q, 6 \\ 3L_Q, 6 \end{array} $	1435 1485	1435 1435
Изобутан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \beta_1, 2 \\ \beta_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} 2L_C, 10L_Q, 6 \\ 3L_Q, 6 \end{array} $	1435 1485	1435 1435
Изобутан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \beta_1, 2 \\ \beta_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} 2L_C, 10L_Q, 6 \\ 3L_Q, 6 \end{array} $	1435 1485	1435 1435

Φ_{sym}		$\beta_{1,1}$ $\beta_{2,3}$	$3d_{C,1}, l_{C,1}, l_{C,2}$ $l_{C,3}, l_{C,4}, l_{C,5}$	1.131 1.133	1.133 1.133
Φ_{sym}		$\beta_{1,1}, \beta_{2,0}$ $\beta_{3,3}$	$2d_{C,2}, l_{C,1}$ $2d_{C,3}, l_{C,4}, l_{C,5}$	1.173 1.170	1.156 1.156
Φ_{sym}		$\beta_{1,0}$ $\beta_{1,14}$	$l_{C,1}, 2d_{C,2}, l_{C,3}$ $2d_{C,4}, l_{C,5}, l_{C,6}$	1.153 1.170	1.158 1.158
Φ_{sym}		$\beta_{1,8}$ $\beta_{10,12}$ β_{10}	$l_{C,1}, 2d_{C,2}, l_{C,3}$ $2d_{C,4}, l_{C,5}, l_{C,6}$ $2d_{C,7}, 2d_{C,8}, l_{C,9}$	1.152 1.170 1.159	1.152 1.159 1.159
Φ_{sym}		$\beta_{1,5}$ β_{10}	$2d_{C,2}, l_{C,1}, l_{C,3}, l_{C,4}, l_{C,5}$ $l_{C,6}, l_{C,7}, l_{C,8}, l_{C,9}$	1.153 1.170	1.157 1.157

Compound	Structure of IMU	Conformation probability	Hydrogen-bonding character	$\frac{1}{\nu} \left(\frac{\nu_1}{\nu_2} \right)^2$	$\frac{1}{\nu} \left(\frac{\nu_1}{\nu_2} \right)^2$
Diethyl	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} \\ \quad \\ 2 \quad 3 \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \\ 1 \quad 4 \end{array} $	$\beta_{0.1}$ $\beta_{2.3}$	$b_{0.1} \text{ to } b_{2.3}$ $b_{0.1} \text{ to } b_{2.3}$	1.16 1.13	1.17
Diisopropyl	$ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} \\ \quad \\ 2 \quad 3 \\ \text{CH} - \text{CH} \\ \quad \\ 1 \quad 4 \end{array} $	$\beta_{0.4}$ $\beta_{2.3}$	$b_{0.4} \text{ to } b_{2.3}$ $b_{0.4} \text{ to } b_{2.3}$	1.19 1.13	1.16
Triisopropyl	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ 2 \quad 3 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ 1 \quad 4 \end{array} $	$\beta_{0.5}$	$2b_{0.5}$	1.19	1.19
Tetraethyl	$ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ 2 \quad 3 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ 1 \quad 4 \end{array} $	$\beta_{0.1}$ $\beta_{2.3}$ $\beta_{0.10}$	$b_{0.1} \text{ to } b_{2.3}$ $2b_{0.1} \text{ to } 2b_{2.3}$ $2b_{0.1} \text{ to } b_{2.3}$	1.13 1.19 1.19	1.13

Трехшар фракция	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \beta_{1,2,3,4,5} \\ \beta_6 \\ \beta_7 \end{array}$	$\begin{array}{c} I_C = 2I_{C,27} \\ 2I_{C,27} \cdot I_{C,6} \\ I_{C,6} \cdot I_{C,9} \cdot I_{C,9} \cdot I_{C,9} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1433 \\ 1450 \\ 1497 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$			
Антрац	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \beta_{1,2} \\ \beta_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 3I_{C,9} + I_{C,9} \\ 2I_{C,9} \cdot I_{C,9} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1431 \\ 1488 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$			
Фенольный связь	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \beta_1 \\ \beta_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 3I_{C,9} + I_{C,9} \\ 2I_{C,9} \cdot I_{C,9} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1431 \\ 1458 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$			
Переносы на соседней связи	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \beta_{1,2,3} \\ \beta_1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 3I_{C,9} + I_{C,9} \\ 2I_{C,9} \cdot I_{C,9} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1431 \\ 1495 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$			

Соединение	Структурная формула	Обозначение β-факторов	Набор исходных чисел связей	β ₁ -фак- торы	β ₂ -фак- торы
1	2	3	4	5	6
Ацетоуксусный эфир (кето- форма)	$ \begin{array}{ccccccc} & & & \text{O} & & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & - & \text{O} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_3 \\ 1 & & 2 & & 3 & & 4 & & 5 & & 6 \end{array} $ $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} $	β ₁ β ₂ β ₃ β ₄ β ₅ β ₆	3L _C -H, L _C c 2L _C c, L _C o 2L _C H, 2L _C c L _C c, L _C o, L _C o 2L _C H, L _C c, L _C o 3L _C H, L _C c	1,131 1,188 1,149 1,197 1,158 1,131	1,159
Ацетоуксусный эфир (эноль- ная форма)	$ \begin{array}{ccccccc} & & & \text{O} & & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & - & \text{C} & = & \text{CH} & - & \text{C} & - & \text{O} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_3 \\ 1 & & 2 & & 3 & & 4 & & 5 & & 6 \end{array} $ $ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C} \end{array} $	β ₁ β ₂ β ₃ β ₄ β ₅ β ₆	3L _C H, L _C c L _C c, L _C o, L _C c L _C H, L _C c, L _C c L _C c, L _C o, L _C o 2L _C H, L _C c, L _C o 3L _C H, L _C c	1,131 1,197 1,150 1,197 1,158 1,131	1,161
Щавелевая кислота	$ \begin{array}{cc} \text{O} & \text{OH} \\ // & // \\ \text{C} & - & \text{C} \\ & \\ \text{OH} & \text{O} \end{array} $ $ \begin{array}{cc} 1 & 2 \end{array} $	β _{1,2}	L _C c, L _C o, L _C o	1,197	1,197
Глицин (гликоколь)	$ \begin{array}{ccc} \text{NH}_2 & \text{CH}_2 & - & \text{C} \\ 1 & 2 & & // \\ & & & \text{O} \end{array} $	β ₁ β ₂	2L _C H, L _C c, L _C N L _C H, L _C c, L _C o	1,155 1,197	1,176

Gen-01		β_1 β_2 β_3	$2b_{\text{CH}_3}$ in b_{CH_3} in b_{CH_3} b_{CH_2} in b_{CH_2} in b_{CH_2} b_{CH_2} in b_{CH_2} in b_{CH_2}	$\left[\begin{array}{c} 1.18 \\ 1.173 \\ 1.171 \end{array} \right]$
Trip-0001		β_{0-4} β_5 β_6 β_7 β_8 β_9	b_{CH_3} in $2b_{\text{CH}_3}$ b_{CH_2} in $2b_{\text{CH}_2}$ b_{CH_2} in $2b_{\text{CH}_2}$ $2b_{\text{CH}_2}$ in $2b_{\text{CH}_2}$ b_{CH_2} in $2b_{\text{CH}_2}$ in b_{CH_2} b_{CH_2} in b_{CH_2} in b_{CH_2}	$\left[\begin{array}{c} 1.183 \\ 1.179 \\ 1.176 \\ 1.170 \\ 1.170 \\ 1.173 \end{array} \right]$
Gen-010		$\beta_{0,2}$ β_3 β_4 β_5 β_6	$3b_{\text{CH}_3}$ in b_{CH_3} b_{CH_2} in $3b_{\text{CH}_2}$ $3b_{\text{CH}_2}$ in $2b_{\text{CH}_2}$ b_{CH_2} in $2b_{\text{CH}_2}$ in b_{CH_2} $2b_{\text{CH}_2}$ in b_{CH_2} in b_{CH_2}	$\left[\begin{array}{c} 1.131 \\ 1.167 \\ 1.170 \\ 1.173 \\ 1.171 \end{array} \right]$
Gen-01		β_1 $\beta_{2,3,4}$ β_5 β_6	$2b_{\text{CH}_3}$ in b_{CH_3} in b_{CH_3} $2b_{\text{CH}_2}$ in $2b_{\text{CH}_2}$ in b_{CH_2} b_{CH_2} in $2b_{\text{CH}_2}$ in b_{CH_2} b_{CH_2} in b_{CH_2} in b_{CH_2}	$\left[\begin{array}{c} 1.166 \\ 1.170 \\ 1.173 \\ 1.167 \end{array} \right]$
Acetopropionol ketololol		$\beta_{0,4}$ β_2 β_3	b_{CH_3} in b_{CH_3} in b_{CH_3} $2b_{\text{CH}_2}$ in $2b_{\text{CH}_2}$ b_{CH_2} in $2b_{\text{CH}_2}$ in b_{CH_2}	$\left[\begin{array}{c} 1.197 \\ 1.176 \\ 1.173 \end{array} \right]$

Продолжение табл. 28

Соединение	Структурная формула	Обозначение β-факторов	Набор изотопных чисел связей	β-факторы	β-факторы
1	2	3	4	5	6
α-аланин	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ 1 \quad 2 \quad 3 \end{array} $	β_1 β_2 β_3	$3I_{\text{C H}}, I_{\text{C O}}$ $I_{\text{C H}}, 2I_{\text{C O}}, I_{\text{C N}}$ $I_{\text{C O}}, I_{\text{C O}}, I_{\text{C O}}$	1,131 1,173 1,197	1,167
Валейн	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ NH}_2 \\ 5 \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \end{array} $	$\beta_{1,5}$ β_2 β_3 β_4	$3I_{\text{C H}}, I_{\text{C O}}$ $I_{\text{C H}}, 3I_{\text{C O}}$ $I_{\text{C H}}, 2I_{\text{C O}}, I_{\text{C N}}$ $I_{\text{C O}}, I_{\text{C O}}, I_{\text{C O}}$	1,131 1,167 1,171 1,197	1,159
Геминцоллилоза β-D-глюкуроновая кислота	$ \begin{array}{c} \text{HO} - \text{CH} \\ 1 \\ \text{CH} - \text{OH} \\ 2 \\ \text{HO} - \text{CH} \quad \quad \quad \text{O} \\ 3 \quad \quad \quad \\ \text{CH} - \text{OH} \\ 4 \\ \text{CH} - \text{---} \\ 5 \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{C} = \text{O} \\ 6 \end{array} $	β_1 $\beta_{2,4}$ β_3 β_5 β_6	$I_{\text{C H}}, I_{\text{C O}}, 2I_{\text{C O}}$ $I_{\text{C H}}, 2I_{\text{C O}}, I_{\text{C O}}$ $I_{\text{C H}}, 2I_{\text{C O}}, I_{\text{C O}}$ $I_{\text{C H}}, 2I_{\text{C O}}, I_{\text{C O}}$ $I_{\text{C O}}, I_{\text{C O}}, I_{\text{C O}}$	1,185 1,176 1,176 1,176 1,197	1,181

Chemical structure	$\beta_{1,2,3,4,5}$	$k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap$	$k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap$
	β_4	$k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap$	1.53
	β_7	$k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap$	1.79
	β_8	$2k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap$	1.69
	β_9	$k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap$	1.76
	β_9	$k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap$	1.97
	β_{10}	$k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap$	1.97
	β_2	$2k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap$	1.61
	β_3	$2k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap$	1.69
	β_4	$k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap$	1.75
	β_5	$2k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap$	1.61
	β_6	$k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap$	1.97
	β_7	$k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap$	1.53
	β_8	$2k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap$	1.79
	β_9	$k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap$	1.70
	β_{10}	$2k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap$	1.69
	β_9	$k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap$	1.61
	β_{10}	$k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap$	1.76
	β_4	$k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap 2k_{\text{C}} \cap$	1.85
	β_6	$2k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap k_{\text{C}} \cap$	1.68

Lithium	Li	1	6	β_0	L_C vs L_C vs L_C vs	1.169
					L_C vs $2L_C$ vs L_C vs	1.171
					$2L_C$ vs L_C vs L_C vs	1.158
Beryllium	Be	4	6	β_{1-6}	$2L_C$ vs L_C vs L_C vs	1.158
					$2L_C$ vs L_C vs	1.187
					$2L_C$ vs L_C vs L_C vs	1.175
Hydrogen	H	1	6	β_{20-26}	$2L_C$ vs L_C vs	1.154
					$2L_C$ vs $2L_C$ vs	1.170
					$2L_C$ vs L_C vs	1.135
					L_C vs L_C vs L_C vs	1.153
					L_C vs $2L_C$ vs	1.167
					$2L_C$ vs L_C vs	1.176
					L_C vs L_C vs L_C vs	1.172
					$2L_C$ vs L_C vs	1.174
					$2L_C$ vs L_C vs	1.185
					L_C vs L_C vs L_C vs	1.196
Hydrogen	H	1	6	β_{34}	$2L_C$ vs L_C vs	1.140
						1.150

Изотопное равновесие углерода в биологических системах

Может возникнуть вопрос, имеют ли какое-нибудь реальное содержание полученные расчетным путем β -факторы и коэффициенты разделения высокомолекулярных соединений, имея в виду, что эти параметры характеризуют фракционирование изотопов в состоянии равновесия изотопного обмена. В то время как совершенно очевидно, что достижение равновесия в столь высокомолекулярных системах в большинстве случаев — событие маловероятное.

В этой связи уместно высказать некоторые соображения. По-видимому, следует отличать первичные и вторичные термодинамические изотопные эффекты. Первичные термодинамические изотопные эффекты обуславливают распределение изотопов в компонентах системы, если эти компоненты образуются в результате единого процесса, а также внутримолекулярное распределение изотопов в многоатомном соединении в момент его образования. Иначе говоря, первичные термодинамические изотопные эффекты всегда связаны с химическими превращениями вещества. В отличие от этого с вторичными изотопными эффектами связано перераспределение изотопов в результате собственно реакций изотопного обмена, не сопровождающихся химическим изменением вещества.

Возьмем, например, систему $\text{CO}_2\text{—CH}_4$, играющую важную роль в геохимии изотопов углерода. Метан и двуокись углерода встречаются совместно в составе природных газов осадочных пород и в вулканических газах. При определенных условиях обмен между этими соединениями приводит к перераспределению изотопов углерода, т. е. к вторичному термодинамическому изотопному эффекту. Однако изотопный обмен углерода в системе $\text{CO}_2\text{—CH}_4$ начинает проявляться при температуре не ниже $150\text{—}200^\circ\text{C}$. При температуре 25°C изотопное равновесие, как было нами показано при изучении газовых включений в минералах [47], не достигается даже в течение длительного геологического времени (400 млн. лет).

Те же компоненты могут образовываться совместно при низкой температуре, например в процессе микробиологической ферментации уксусной кислоты. Этот процесс при температуре $25\text{—}30^\circ\text{C}$ дает коэффициент распределения изотопов углерода, оцениваемый величиной $\Delta C^{13} = 1 + (\delta C_{\text{CO}_2}^{13} - \delta C_{\text{CH}_4}^{13}) \cdot 10^2 \approx 1,070$, сопоставимой с коэффициентом разделения $\alpha_{300^\circ\text{K}}$ в равновесии изотопного обмена $\text{CO}_2\text{—CH}_4$, равным 1.061.

Таким образом, если рассматриваемые соединения образуются как спонтеетические продукты одной реакции, то в переходном процессе происходит распределение изотопов в соответствии с термодинамическими изотопными факторами. После образования этих продуктов изотопный обмен между ними в большинстве случаев (по крайней мере в том, что касается органических соединений) практически не идет.

Вообще изотопный обмен углерода, за малым исключением, идет весьма медленно в том температурном диапазоне, который характерен для зоны верхних геосфер и биосферы. Однако накопленные сведения о распространенности изотопов углерода в совокупности с полученными теоретическими величинами термодинамических изотопных факторов приводят к заключению, которое может показаться неожиданным: большинство природных соединений имеет изотопный состав, сопоставимый с их изотопными термодинамическими факторами.

Ф. Абельсон и Т. Хоринг [115] изучали распределение изотопов углерода в некоторых компонентах фотосинтезирующих организмов. Они установили, что индивидуальные аминокислоты имеют в некоторых случаях характерный изотопный состав. Так, лейцин в различных организмах представляет наиболее изотопически легкую аминокислоту, в то время как глутаминовая и аспарагиновая кислоты, как правило, обогащены тяжелым изотопом. В табл. 29 представлены изотопный состав углерода аминокислот хлореллы по Ф. Абельсону и Т. Хорингу и величина β_{Σ} -фактора, вычисленная для соответствующей аминокислоты изложенным выше способом суммирования изотопических чисел связей.

Легко заметить, что наиболее изотопически легкой аминокислоте (лейцину) отвечает минимальная величина β_{Σ} -фактора, т. е. обогащение углерода этой аминокислоты изотопом C^{12} , предсказывается термодинамически. Наибольшая величина термодинамического изотопного фактора ($\beta_{\Sigma} = 1,179$) получена для аспарагиновой кислоты, что должно отвечать наибольшему обогащению ее изотопом C^{13} в равновесии. Корреляция имеет место и для других аминокислот (рис. 19).

Таблица 29

Сопоставление изотопного состава углерода аминокислот с величинами расчетных термодинамических изотопных факторов

Аминокислота	Среднее содержание в плактоне, вес. %	δC^{13} , %	β_{Σ} -фактор
Глутаминовая (Glu)	15,9	-1,87	1,173
Аспарагиновая (Asp)	11,5	-0,66	1,179
Серин (Ser)	6,1	-1,47	1,176
Глицин (Gly)	15,9	-1,02	1,176
Аланин (Ala)	10,5	-1,03	1,167
Тирозин (Tyr)	2,6	-1,98	1,164
Фенилаланин (Phe)	3,4	-2,12	1,162
Лейцин (Leu)	7,6	-2,27	1,158
Изолейцин (i-Leu)	3,3	-1,96	1,158
Лизин (Lys)	2,5	-1,70	1,162

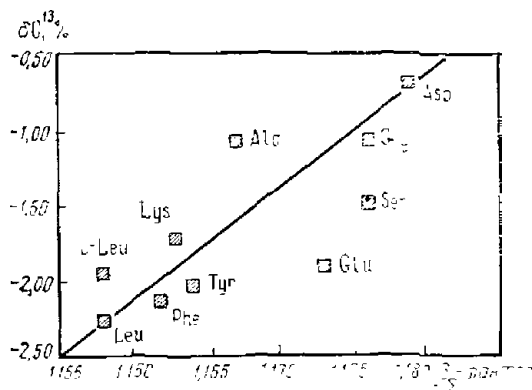


Рис. 19. Связь измеренных значений δC^{13} индивидуальных аминокислот в фотосинтезирующем организме (по табл. 29) с теоретически вычисленными значениями термодинамических изотопных факторов (β_{Σ} -факторов) одноименных аминокислот

растения. дифференциация в изотопном составе индивидуальных жирных кислот едва заметна (табл. 30). Подобное распределение изотопов углерода замечательным образом согласуется с весьма близкими значениями β -факторов исследованных жирных кислот. Термодинамические изотопные факторы предельных и непредельных жирных кислот практически равны. В отличие от аминокислот, которые характеризуются как заметным различием изотопных составов индивидуальных соединений, так и соответ-

П. Паркер [207] измерял изотопный состав некоторых индивидуальных жирных кислот, выделенных из водорослей. Жирные кислоты были во всех случаях заметно обогащены легким изотопом углерода по сравнению со средним углеродом биомассы. Однако между отдельными жирными кислотами различий по изотопному составу практически не было обнаружено. В *Clorella pyrenoidosa* и *Ulva* sp. изотопный состав предельных и непредельных жирных кислот в пределах ошибки измерений оказался одинаковым. В морской траве *Thalassia* sp. при общем существенном обогащении жирных кислот изотопом C^{12} по сравнению с суммарным углеродом

Таблица 30
Сопоставление изотопного состава углерода жирных кислот с величинами их расчетных термодинамических изотопных факторов

Жирная кислота	$\delta C^{13}, \text{‰}$	β_{Σ} -Фактор
Общий углерод растения (<i>Thalassia</i> sp.)	-0.77	—
Пальмитиновая	-2.2	1.150
Стеариновая	-2.15	1.150
Олеиновая	-2.2	1.150
Линолевая	-2.2	1.151
Линоленовая	-1.9	1.152

ственно значительным различием величин термодинамических изотопных факторов. Но и те небольшие различия, которые имеются в изотопном составе жирных кислот, находятся в согласии с соответствующими небольшими различиями величин β -факторов.

Э. Дегенс и др. [195] определяли не индивидуальные соединения, а отдельные биохимические компоненты, поэтому измеренное значение изотопного состава сопоставлялось с величиной β -фактора соединения, наиболее типичного для данной фракции (табл. 31). Например, пектиновые вещества имели $\delta C^{13} = -1,67\%$. Пектины — высокомолекулярные углеводные соединения кислого характера, главным строительным элементом которых являются звенья галактуроновой кислоты. В связи с этим в качестве β -фактора, соответствующего пектинам, принимался β -фактор *D*-галактуроновой кислоты. Результаты расчета которого по методу изотопных чисел связи приведены в табл. 28.

Изотопный состав фракции, названной Э. Дегенсом и др. лигниновой, характеризовался величиной $\delta C^{13} = -2,31\%$. Лигнин построен из мономеров фенилпропанового ряда. В качестве величины β -фактора для лигнина взят β -фактор *n*-оксифенилпропана ($\beta_{\Sigma} = 1,154$).

Липидной фракции поставлена в соответствие величина термодинамического изотопного фактора такого типичного представителя липидов, как пальмитиновая кислота.

В качестве β -фактора, характеризующего суммарную аминокислотную фракцию, взято среднее значение, вычисленное из данных для индивидуальных аминокислот с учетом их распространенности (см. табл. 29). Получилась величина $\beta_{\Sigma} = 1,172$.

Из рис. 20 видна отчетливая связь между изотопным составом углерода компонентов и величинами характеризующих их β_{Σ} -факторов.

Поскольку при вычислении β_{Σ} -факторов мы исходили из представления о внутримолекулярных термодинамических изотопных эффектах,

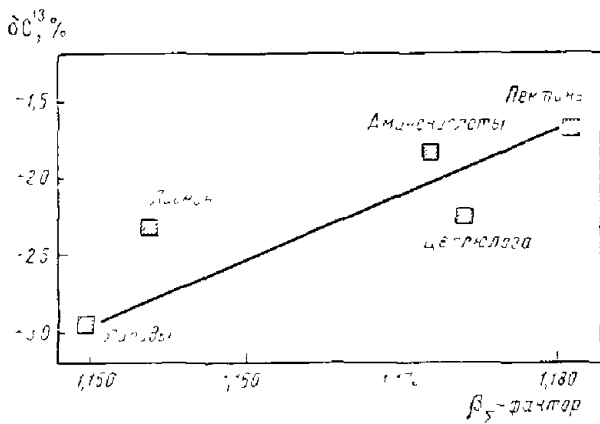


Рис. 20. Связь изотопного состава углерода биохимических компонентов планктона (по табл. 31) с вычисленными теоретическими значениями термодинамических изотопных факторов (β_{Σ} -факторов) соответствующих мономеров

Сооставление изотопного состава углерода биохимических компонентов морского планктона с величинами термодинамических изотопных факторов наиболее распространенных структурных элементов соответствующих компонентов

Биохимическая фракция	$\delta C^{13}, \text{‰}$	Соединение, $\beta\Sigma$ -фактор которого рассчитывается	$\beta\Sigma$ -фактор
Липиды (хлороформенные)	-2,98	Пальмитиновая кислота	1,150
Пектины	-1,67	D-галактуроновая кислота	1,181
Целлюлоза	-2,24	Целлюлоза (мономер)	1,174
Амфиокислоты	-1,75	Аминокислоты	1,72 (среднее значение)
Лигнин	-2,31	n-оксифенилпропан	1,154

полученное соответствие говорит не только о межмолекулярном фракционировании изотопов, но и о внутримолекулярной изотопической неоднородности. Впрочем, последнее установлено непосредственно. Ф. Абельсон и Т. Хоринг производили декарбоксилирование аминокислот и измеряли отдельно изотопный состав углерода карбоксильной группы и декарбок-

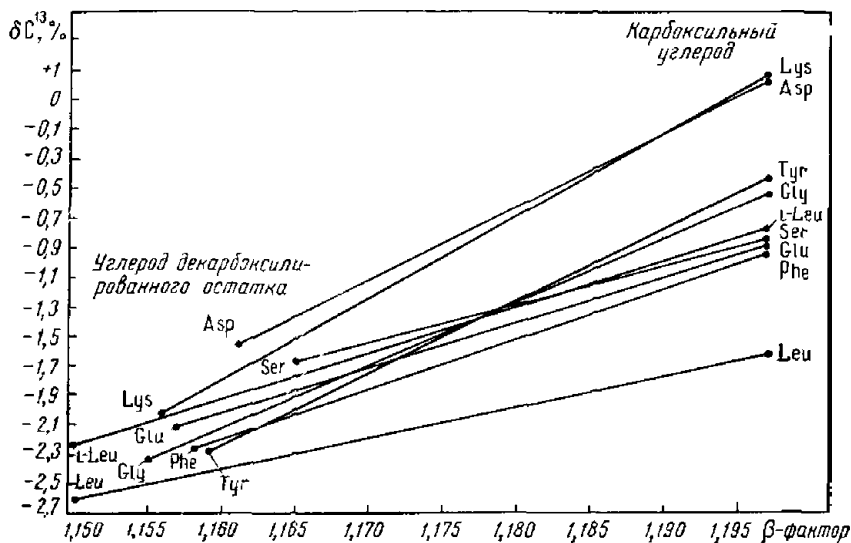


Рис. 21. Связь измеренных значений изотопного состава углерода структурных фрагментов аминокислот с теоретически вычисленными значениями термодинамических изотопных факторов

сдвинутого остатка, т. е. практически изучали внутримолекулярное распределение изотопов. Как было установлено непосредственно квантово-статистическими расчетами термодинамических изотопных факторов уксусной и муравьиной кислот, а также как следует из процедуры суммирования соответствующих изотопных чисел связей для карбоксильных групп аминокислот (см. табл. 28), последним отвечает весьма высокое значение β_1 -фактора. Это значит, что в равновесии углерод карбоксильной группы должен быть резко обогащен тяжелым изотопом. Именно это и наблюдали Ф. Абельсов и Т. Хоринг. На рис. 21 экспериментальные данные этих исследователей сопоставлены с расчетными значениями внутренних термодинамических изотопных факторов (β_1 -факторов) соответствующих структурных групп изученных аминокислот.

Таким образом, выясняется, что распределение изотопов углерода в биохимических фракциях органического вещества контролируется величинами β_1 -факторов и β_2 -факторов, т. е. внутримолекулярными и межмолекулярными термодинамическими изотопными эффектами. Но термодинамические изотопные эффекты характеризует распределение изотопов в равновесии изотопного обмена. Следовательно, мы приходим к фундаментальному выводу об изотопическом равновесии углерода в биологических системах.

Этот вывод может вызвать известный скептицизм. Существует представление, что ни одна система не находится так далеко от состояния равновесия, как системы биологические. Кроме того, изотопный обмен углерода между органическими соединениями протекает чрезвычайно медленно. Ниже мы приведем результаты наших экспериментов с изотопным обменом углерода в углеводородных системах, из которых следует, что достижение равновесия изотопного обмена в этих системах даже при температуре 300°C требует времени, исчисляемого миллионами лет. Однако имеются сведения, что в ходе химического превращения может происходить очень быстрый обмен, если образуются промежуточные лабильные формы, время существования которых превышает время тепловых колебаний, т. е. 10^{-10} — 10^{-12} с. К ним относятся, например, свободные радикалы, которым принадлежит, по всей вероятности, ведущая роль в процессе биосинтеза.

В органических системах изотопный обмен может осуществляться через общий донор. С. З. Рогинский, например, указывает, что обмен Br между органическими бромидами не происходит, но каждый из них легко обменивает Br с бромистым алюминием, вследствие чего распределение изотопов брома между органическими бромидами может отвечать константе равновесия их изотопного обмена [103]. Возможно, аналогичный тип сопряженной реакции изотопного обмена имеет место в биологических системах, причем роль общего донора играет углерод ферментов.

Термодинамические изотопные факторы определяют максимальные значения возможной внутримолекулярной изотопной неоднородности, достигаемой в предельном случае обменного изотопического равновесия. Практически внутримолекулярные изотопные эффекты, по-видимому, должны быть меньше.

Сравнивая реальное изотопическое смещение $\Delta C_{измер}^{13} = \delta C_{AX_n}^{13} - \delta C_{BX_m}^{13}$ с равновесным значением $\Delta C_{теор}^{13} = (\alpha - 1) \cdot 10^2$, определяемым отношением термодинамических изотопных факторов ($\alpha = \beta_{AX_n} / \beta_{BX_m}$), можно прийти к понятию о коэффициенте биохимического равновесия (обозначим его $\kappa = \Delta C_{измер}^{13} / \Delta C_{теор}^{13}$), т. е. оценить степень установления изотопного равновесия в биологических системах. Это легко сделать, исследуя графики, приведенные на рис. 19—21.

Как видно из рис. 19, для индивидуальных аминокислот коэффициент биохимического изотопного равновесия $\kappa = 0.8$. Межкомпонентное фракционирование изотопов (см. рис. 20) характеризуется $\kappa = 0.42$. Степень достижения внутримолекулярного изотопного равновесия между углеродом карбоксильной группы и средним углеродом остальной части молекулы можно в среднем определить $\kappa = 0.55$, причем для отдельных аминокислот эта величина колеблется от 0.32 до 0.80.

Таким образом, речь идет не только о некоторой тенденции в распределении изотопов углерода в биохимических компонентах, находящейся в соответствии с закономерностями распределения их термодинамических изотопных факторов. Имеет место достаточно близкое взаимно однозначное соответствие теоретических и измеренных изотопических смещений, что указывает на относительно высокую степень достижения изотопного равновесия в биологических системах. Отклонение изотопического смещения от равновесного в этом случае способно, как легко понять, нести информацию об особенностях биологического процесса.

Однако в этой работе мы не будем углубляться в обсуждение механизма этого явления, так как представления и сведения, приведенные в первых главах, необходимы лишь как основа для рассмотрения вопросов, касающихся геохимии и геологии нефти и газа. С этой точки зрения важно лишь, что имеет место факт внутримолекулярной изотопической неоднородности в биологических системах и что это явление можно изучать при помощи аппарата изотопной термодинамики.

Внутримолекулярная изотопическая неоднородность

В свете изложенного выше, равновесное распределение изотопов по изотопным формам многоатомных соединений является реальностью в биологических системах организмов и в продуктах их метаболизма.

Многоатомные молекулы, содержащие неэквивалентные в отношении обмена атомы данного элемента, не только теоретически характеризуются внутримолекулярными изотопными эффектами, но последние реализуются в виде изотопической неоднородности биологических компонентов. Следует подчеркнуть, что понятие «внутримолекулярный» имеет чисто статистический смысл (т. е. относится не к одной молекуле, а к их совокупности) и только в этом смысле можно перейти от понятия β -фактора как параметра изотопной формы, замещенной по данному атому, к β -фактору как параметру, характеризующему изотопные свойства атома в данном положении.

Величина термодинамического внутримолекулярного изотопного эффекта должна, очевидно, выражаться отношением β -факторов изотопных форм данного соединения. При этом необходимо, чтобы эта величина (назовем ее α_i) была измеримой, подобно величине термодинамического изотопного эффекта α , характеризующего разделение изотопов в системе.

Такому условию удовлетворяет следующее определение α_i :

$$\alpha_i = \frac{\beta_{\Sigma}}{k} \cdot \frac{1}{k} \sum_i \beta_i \quad (\text{II.28})$$

В этом случае α_i относится к связи и определяет отличие изотопного состава фрагмента, отщепляющегося при диссоциации по данной связи от изотопного состава исходного соединения (без учета кинетического изотопного эффекта). Здесь k — число атомов в изолируемом фрагменте.

В некоторых случаях внутренний термодинамический изотопный эффект удобно выразить отношением изотопных составов фрагментов, на которые распадается молекула, при разрыве данной связи:

$$\alpha'_i = \frac{\frac{1}{n-k} \sum_{k+1}^n \beta_i}{\frac{1}{k} \sum_i \beta_i} \quad (\text{II.29})$$

Между величинами α_i и α'_i можно установить связь. Представим выражение (II.28) в следующем виде:

$$\alpha_i = \frac{\frac{1}{n} \left(\sum_i^k \beta_i + \sum_{k+1}^n \beta_i \right)}{\frac{1}{k} \sum_i \beta_i} \quad (\text{II.30})$$

Разрешая соотношение (II.29) в отношении величины $\sum_{i=1}^n \beta_i$ и подставляя ее в выражение (II.30), получим:

$$\alpha_i = \frac{\frac{1}{n} \left(\sum_i^k \beta_i + \alpha_i \frac{(n-k)}{k} \sum_i^k \beta_i \right)}{\frac{1}{n} \sum_i^k \beta_i} \quad (\text{II.31})$$

После сокращений и преобразований имеем:

$$\alpha'_i = \frac{k}{n-k} \left(\frac{n}{k} \alpha_i - 1 \right). \quad (\text{II.32})$$

Например, внутримолекулярный термодинамический изотопный эффект пентана α_i по связи C_1-C_2 при 300°K в соответствии с формулой (II.28) и табл. 7 равен 1,0095, согласно выражению (II.29) $\alpha'_i = 1,0119$. Так как $\alpha_i > 1$, отщепляющаяся группа обогащается легким изотопом по сравнению с исходным соединением.

Следует заметить, что оценка внутримолекулярного эффекта по величине отношения β_i -факторов, характеризующих атомы по обе стороны от разрываемой связи, — β_k и β_{k+1} , не целесообразна, так как это соотношение не соответствует какой-либо экспериментально измеримой величине.

Наличие неэквивалентных атомов обуславливает изотопную неоднородность соединения. Меру этой неоднородности можно установить следующим образом. Термодинамический изотопный фактор соединения — β_Σ в общем случае больше β -фактора полностью изотопно замещенной формы β_n .

Действительно, по определению

$$\beta_\Sigma = \frac{1}{n} \sum_i^n \beta_i \quad \text{и} \quad \beta_n = \left(\prod_i^n \beta_i \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (\text{II.33})$$

поэтому в силу известного правила $\frac{a+b+\dots+c}{n} \geq \sqrt[n]{abc}$

$$\beta_\Sigma \geq \beta_n. \quad (\text{II.34})$$

Равенство достигается в том случае, если β_i -факторы всех изотопных форм равны, т. е. молекула термодинамически изотопно-однородна. Напротив, если термодинамические изотопные факторы неодинаковы, то выполняется неравенство (II.34), причем чем больше разница в значениях

Коэффициенты изотопной неоднородности ξ нормальных алканов

Т, К	C_2H_6	C_4H_{10}	C_6H_{14}
100	1,0005054	1,0006773	1,0006999
200	1,0000825	1,0001115	1,0001278
300	1,0000232	1,0000297	1,0000306
400	1,0000044	1,0000061	1,0000075
500	1,0000024	1,0000033	1,0000037
600	1,0000006	1,0000014	1,0000015
700	1,0000004	1,0000006	1,0000009
800	1,0000001	1,0000002	1,0000002

β_σ , тем сильнее неравенство. Таким образом, отношение β_Σ -фактора к его значению для полностью изотопно-замещенной формы может служить мерой внутренней изотопной неоднородности ξ молекулы:

$$\xi = \frac{\beta_\Sigma}{\beta_\pi} . \quad (II.35)$$

Для CH_4 , как для одноатомного соединения, и C_2H_6 , как содержащего эквивалентные атомы, $\xi = 1$ (табл. 32). Изотопная неоднородность максимальна у низкомолекулярных соединений, содержащих неэквивалентные атомы. Существует температурная зависимость изотопной неоднородности: с увеличением температуры величина ξ уменьшается.

Изотопная неоднородность молекул, вызванная внутримолекулярными изотопными эффектами, может оказать существенное влияние на распределение изотопов в продуктах диссоциации соответствующего соединения.

Реакции, в которые вступают сложные органические соединения, обычно состоят в том, что вещества теряют и присоединяют отдельные структурные группы или фрагменты, например функциональные группы, боковые радикалы и т. д., т. е. в ходе реакции преобразуются не все возможные связи, а, как правило, наиболее лабильные. Рассматривая рис. 18, который иллюстрирует неравномерность распределения изотопов внутри некоторых изучаемых молекул, легко понять, к чему должны привести различного рода превращения в смысле изменения изотопного состава соединений. Например, для уксусной кислоты $\beta_\Sigma = 1,178$. При декарбоксилировании удаляется углерод, характеризующийся большой величиной β_i -фактора. Следовательно, в процессе декарбоксилирования остаток (в данном случае углеводородный радикал) обогащается легким изотопом. Другой пример. Из рис. 18 видно, что если удалить CH_3 -группу толуола,

то углерод ароматического ядра в среднем окажется обогащен тяжелым изотопом по сравнению с углеродом бензола. Следовательно, ароматический углеводород, образовавшийся путем отщепления алкильных заместителей, окажется изотопически тяжелее аналогичного ароматического углеводорода, не имевшего заместителей.

Таким образом, зная расчетные величины внутримолекулярных изотопных эффектов и измеряя изотопный состав природных соединений, можно принципиально судить о том, какие именно химические реакции, путем какого механизма и из каких исходных соединений привели к образованию данного класса соединений, например углеводородов нефти.

Изотопный состав отщепляющегося фрагмента рассматривают обычно как функцию кинетического изотопного эффекта, характеризующего разрыв по данной связи. Но это в том случае, если исходное соединение является изотопно-однородным. Если же соединение содержит неэквивалентные атомы, то изотопный состав отщепляющегося радикала зависит, кроме кинетического изотопного эффекта, от характерного для данного соединения внутримолекулярного распределения изотопов.

Кинетический изотопный эффект определяется различием скоростей реакций изотопных форм или, что то же самое, отношением вероятностей диссоциации исходного соединения по связи $X-X$ и $X-X^*$.

$$\frac{k}{k^*} = \frac{s s^{\ddagger*}}{s^* s^{\ddagger}} \left(\frac{\mu^*}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \prod_i \frac{v_i^* \operatorname{sh} \frac{h v_i}{2kT}}{v_i \operatorname{sh} \frac{h v_i^*}{2kT}} \prod_i \frac{v_i^{\ddagger} \operatorname{sh} \frac{h v_i^{\ddagger*}}{2kT}}{v_i^{\ddagger*} \operatorname{sh} \frac{h v_i^{\ddagger}}{2kT}}. \quad (\text{II.36})$$

где символ $\ddagger$ относится к переходному комплексу.

Как правило, связь $X-X^*$ оказывается более прочной.

Для случая равновероятностного распределения изотопов имеется формула, связывающая величину кинетического изотопного эффекта k/k^* со степенью завершенности реакции f (отношением прореагировавшей части исходного соединения к его первоначальной концентрации) и коэффициентом распределения Δ (отношением изотопных составов продукта и исходного соединения):

$$\frac{k}{k^*} = \frac{\ln(1-f)}{\ln(1-f\Delta)} \quad (\text{II.37})$$

В изотопно-неоднородной молекуле концентрация изотопа X^* в разрываемой связи может быть больше или меньше, чем в среднем по молекуле. Это увеличение γ , как вытекает из вышеизложенного, должно определяться отношением

$$\gamma = \frac{2 \sum_{i=1}^n \beta_i}{n(\beta_k + \beta_{k+1})}, \quad (\text{II.38})$$

где β_k и β_{k+1} относятся к изотопным формам, замещенным по обе стороны от разрывающей связи.

Путем достаточно очевидных, хотя и громоздких преобразований, которые мы опустим, можно прийти к выражению, аналогичному (II.37), но учитывающему внутренние термодинамические изотопные эффекты:

$$1 + \left(\frac{k}{k^*} - 1 \right) \frac{2 \sum_{i=1}^n \beta_i}{n(\beta_k + \beta_{k+1})} = \frac{\ln(1-f)}{\ln \left(1 - f \Delta \frac{\sum_{i=1}^n \beta_i}{k \sum_{i=1}^n \beta_i} \right)} \quad (\text{II.39})$$

или, учитывая формулы (II.29) и (II.38), получить

$$1 + \left(\frac{k}{k^*} - 1 \right) \gamma = \frac{\ln(1-f)}{\ln \left(1 - \frac{f \Delta}{\alpha_i} \right)}. \quad (\text{II.40})$$

Из этого выражения следует, что если собственно кинетический изотопный эффект отсутствует ($k/k^* = 1$), то

$$\Delta = \alpha_i. \quad (\text{II.41})$$

В таком случае распределение изотопов между продуктами диссоциации и исходным веществом полностью определяется величиной соответствующего внутреннего термодинамического изотопного эффекта.

Если $f \rightarrow 0$, т. е. измерения проводятся в первых порциях продукта реакции, то

$$1 + \left(\frac{k}{k^*} - 1 \right) \gamma \simeq \frac{\Delta}{\alpha_i}; \quad (\text{II.42})$$

обозначив левую часть α_k , получим соотношение

$$\alpha_k \alpha_i \simeq \Delta. \quad (\text{II.43})$$

Следовательно, в общем случае (но с учетом указанного выше приближения) фракционирование изотопов в ходе реакции определяется произведением кинетического изотопного эффекта и внутреннего термодинамического изотопного эффекта, характеризующих разрыв по данной связи.

Из простого соотношения (II.43) вытекает ряд следствий, существенных с точки зрения геохимии изотопов.

Если обратиться к данным табл. 15 и 26, то, используя формулу (II.28), нетрудно рассчитать, что изоляция, например, группы CH_3 от конца молекулы гептана дает $\alpha_{i_{300^\circ\text{K}}} = 1,0128$. Иначе говоря, отщепляющийся фрагмент только за счет изотопной неоднородности без учета

кинетического эффекта обогащается на 1,28% изотопом C^{12} по сравнению с исходным соединением. Отщепление концевой группы — CH_3CH_2 характеризуется эффектом $\alpha_{i300^\circ K} = 1.0041$, т. е. наблюдается обогащение на 0,4%.

В примерах с углеводородами внутренний термодинамический изотопный эффект направлен так же, как и кинетический: оба фактора складываются, приводя к обогащению низкомолекулярных алканов легким изотопом.

Возможны случаи, когда эти эффекты имеют противоположный знак. Например, изотопная форма, замещенная по атому углерода карбоксильной группы, характеризуется весьма высокими значениями термодинамического изотопного фактора. Анализируя табл. 28, можно сделать заключение, что в высокомолекулярных, например жирных, кислотах распределение изотопов должно определяться в радикале β -факторами, близкими к β -факторам соответствующего углеводорода (1.150), а в карбоксильной группе β -фактором, равным приблизительно 1,18—1,19, т. е. $\alpha_i \approx 0,97 \div 0,98$. Это значит, что при отщеплении карбоксильной группы углерод последней окажется обогащенным на 3—4% тяжелым изотопом. С другой стороны, кинетический изотопный эффект направлен в сторону обогащения двуокиси углерода, образующейся путем отщепления карбоксильного углерода легким изотопом. Исследование реакций декарбоксилирования с обогащенными препаратами, где внутримолекулярное распределение не оказывает влияния на измеряемые эффекты, дает величину кинетического изотопного эффекта $\alpha_k \approx 1,02$ [120]. В результате сложения конкурирующих изотопных эффектов суммарный эффект может привести к обогащению отщепляющегося фрагмента тяжелым изотопом вопреки кинетическому изотопному эффекту.

Рассмотрим еще одну сторону внутримолекулярного распределения изотопов, которая может иметь существенное практическое значение. Выше отмечалось, что внутримолекулярные изотопные эффекты отражают условия образования соединения. Если в дальнейшем это состояние затормаживается, т. е. вторичные термодинамические изотопные эффекты в течение существования соединения не имеют места, то возможна ситуация, когда одно и то же соединение будет иметь различную степень изотопной неоднородности, зависящую от условий, в которых оно образовалось. При этом средний изотопный состав их может быть одинаков.

Поясним это на примере. Допустим, один и тот же исходный углерод удалось перевести в некоторое органическое соединение при температуре $300^\circ K$, например при помощи ферментов, и тот же продукт получить при $1500^\circ K$. Если будет иметь место 100%-ный выход, и в том и в другом случае получится вещество одинакового изотопного состава, но с разным внутримолекулярным распределением изотопов. Если подвергнуть их крекингу одним и тем же методом (лучше всего не требующим увеличения

температуры, например путем радио- или фотодиссоциации), то изотопный состав продуктов диссоциации обоих соединений окажется неодинаковым. Нетрудно вычислить, что, в данном случае при одинаковом кинетическом изотопном эффекте диссоциации CH_3 -группа, отщепленная от низкотемпературного соединения, окажется заметно обогащенной легким изотопом углерода (если подразумевать под этим соединением, например, гексан — на 1,28%), в то время как CH_3 -группа, отщепленная от высокотемпературного соединения, будет обогащена значительно меньше (для гексана — лишь на 0,02%).

В описанном примере нетрудно усмотреть суть метода, который может быть положен в основу изучения геохимической истории соединений по характеру их внутримолекулярных изотопных эффектов.

Принципиально важным является то, что параметры процесса могут быть установлены путем изучения одного соединения, тогда как в случае одноатомнообменивающихся соединений или содержащих только эквивалентные атомы для получения величины α необходима система, т. е. по крайней мере два соединения. За редким исключением компоненты системы в ходе геологического времени разобщаются, и в геохимии изотопов практически приходится иметь дело с одним компонентом и исходить из некоторых предположений в отношении другого. Так, например, метод палеотермометрии основан на температурной зависимости δO^{18} в системе $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; при этом изотопный состав кислорода древнего океана предположительно считается идентичным современному. В этом смысле метод, основанный на изучении внутримолекулярных изотопных эффектов, открывает новые перспективы, так как носителем информации о процессе здесь является не система, в которой пребывало исследуемое соединение, а само это соединение.

Исследуя внутримолекулярные термодинамические изотопные эффекты органических соединений, можно оценить температуру их образования, пользуясь температурной зависимостью коэффициента изотопной неоднородности.

С этой целью необходимо измерить изотопные составы продуктов распада исходного соединения, что дает величины Δ_n , произведение которых для всех измеренных форм запишется в соответствии с выражениями (II.28) и (II.43) следующим образом:

$$\begin{aligned} & (\alpha_{i_1}\alpha_{k_1}) (\alpha_{i_2}\alpha_{k_2}) \dots (\alpha_{i_n}\alpha_{k_n}) = \\ & = \frac{\beta_1\beta_2 \dots \beta_n}{\left(\frac{1}{n} \sum \beta_i\right)^n} \alpha_{k_1}\alpha_{k_2} \dots \alpha_{k_n}. \end{aligned} \quad (\text{II.44})$$

Извлекая корень степени n из обеих частей выражения (II.44), получим:

$$\left(\prod_i^n \Delta_n\right)^{\frac{1}{n}} = \frac{\left(\prod_i^n \beta_i\right)^{\frac{1}{n}}}{\frac{1}{n} \sum_i \beta_i} \left(\prod_i^n \alpha_{k_n}\right)^{\frac{1}{n}}. \quad (\text{II.45})$$

Дробь в правой части выражения (II.45) есть коэффициент изотопной неоднородности ξ (II.33—II.35), температурная зависимость которого может быть установлена для различных соединений теоретически (см. табл. 32):

$$\left(\prod_i^n \Delta_n\right)^{\frac{1}{n}} = \xi(T) \left(\prod_i^n \alpha_{k_n}\right)^{\frac{1}{n}}. \quad (\text{II.46})$$

Таким образом, сравнивая измеряемую величину $\left(\prod_i^n \Delta_n\right)^{\frac{1}{n}}$ с соответствующей величиной ξ , можно установить температурные условия, при которых возникла изотопная неоднородность. Входящую в выражение (II.46) величину $\left(\prod_i^n \alpha_{k_n}\right)^{\frac{1}{n}}$, описывающую кинетические изотопные эффекты данной реакции, можно определить, пользуясь изотопно-однородными эталонными соединениями и подвергая их тому же методу деструкции, что и изучаемое. Этот метод может быть применен для изучения природы сложных органических соединений, встречающихся в изверженных породах. Это тем более важно, что эндогенные битумы по изотопному составу суммарного углерода не отличаются от битумов и нефтей осадочных пород.

В последнее время появились многочисленные сообщения об обнаружении в изверженных породах и метеоритах органических структур, типоморфных для веществ биологического происхождения. Например, К. Квенволден и Э. Реддер [183], изучавшие состав включений в кварцевых кристаллах высокотемпературных гидротермальных жил, идентифицировали изопреноиды фитан, пристан, 2, 6, 10-триметилпентадекан, 2, 6, 10-триметилтетрадекан и др. Изопреноидное строение, свойственное фитольным цепочкам хлорофиллов, до недавнего времени считалось стопроцентным признаком биологического происхождения органического соединения. Однако М. Штудеру и др. [225] удалось получить изопреноидные углеводороды в процессе, аналогичном процессу Фишера — Тропша, и выделить изопреноидные соединения из углеродистого вещества углистых хондритов. Применение метода, основанного на изучении внутримолекулярного распределения изотопов, по-видимому, способно разрешить альтернативу: имеют ли данные органические соединения биологическую природу или это продукт абиогенного синтеза. Аналогичным образом анализ внутримолекулярных изотопных эффектов органических соединений, встречающихся в метеоритах — углистых хондритах, может пролить свет на температурные условия их образования. Здесь это, возможно, единственный метод.



ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА

Фракционирование изотопов
углерода в процессах биосинтеза

Изотопный эффект фотосинтеза

А. Нир и Е. Гульбрансен впервые экспериментально установили, что изотопный состав углерода органического и неорганического происхождения различен, причем органическое вещество обогащено легким изотопом. Вслед за тем Б. Мерфи и А. Нир, измерив относительное содержание изотопа C^{12} в углероде живых организмов, ископаемой древесины, торфа и угля, нашли, что оно приблизительно на 2—3% выше, чем в углероде атмосферной углекислоты и карбонатов. Более детальные и точные измерения затем произвел Г. Крейг [68, 138], а позже — ряд других исследователей [117, 194, 195, 206, 227, 233].

Предполагалось, что изотопный эффект фотосинтеза имеет кинетическую природу. Реакции фотосинтеза предшествует физическое вовлечение CO_2 в растительную ткань путем растворения воздушной углекислоты в цитоплазме растения. Поскольку этот процесс является неравновесным, он может сопровождаться кинетическим изотопным эффектом. Первоначально такое предположение сделал П. Берчи [117], основываясь на аналогии между процессами адсорбции CO_2 растениями и связывания ее неорганическими поглотителями. Например, при связывании двуокиси углерода раствором гидроокиси бария часть углекислоты, поглощенной $Ba(OH)_2$,

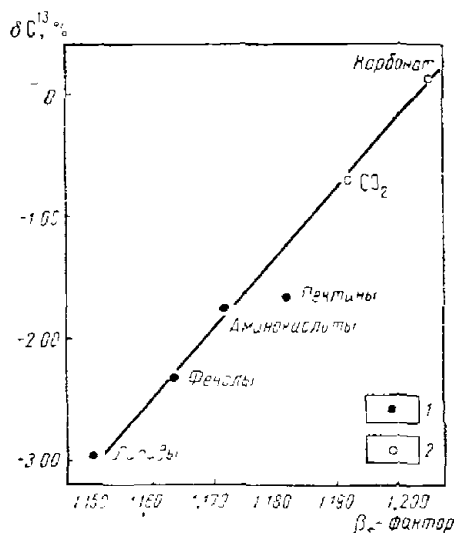


Рис. 22. Сопоставление измеренных значений изотопных составов компонентов органического вещества (1) и исходного для биосинтеза неорганического углерода (2) с теоретическими величинами β -факторов этих соединений

нами термодинамических изотопных факторов соответствующих соединений, что отвечает состоянию равновесия изотопного обмена в биологических системах. Логично расширить понятие биологического изотопного равновесия, перенести его на процессы обмена организма с внешней средой. Это означает, что в равновесную систему включаются не только собственно биохимические фракции, но также исходные неорганические соединения и продукты жизнедеятельности. На рис. 22 вместе с биохимическими компонентами планктона в тех же координатах (изотопный состав, β -фактор) представлены данные, характеризующие углекислоту и карбонат-бикарбонатный углерод, который служит исходным для фотосинтезирующих организмов. Все они связаны общим графиком, т. е. распределение изотопов таково, как если бы биохимические фракции и исходные неорганические соединения были компонентами единой равновесной изотопно-обменной системы.

Отсюда следует вывод, что изотопный эффект фотосинтеза имеет изотопно-обменную природу, т. е.

и осаждаемой в виде карбоната бария, обогащается приблизительно на 1,1‰ легким изотопом углерода по сравнению с исходной CO_2 . Р. Парк и С. Эпштейн [206] предположили, что дифференциация изотопов в процессе фотосинтеза осуществляется в два этапа. На первом этапе происходит предпочтительное поглощение из атмосферного воздуха $C^{12}O_2$ и растворение ее в цитоплазме растений. Разделение здесь обусловлено кинетическим эффектом. Второй этап связан с синтезом 3-фосфоглицериновой кислоты, являющейся первичным более или менее стойким продуктом фотосинтетической фиксации углекислоты.

Исходя из представлений, изложенных в предыдущих разделах, к объяснению механизмов биологического фракционирования можно подойти иначе.

Как было показано, распределение изотопов углерода внутри молекул и между отдельными биохимическими фракциями тесно связано с величинами

в основе его лежит термодинамический изотопный эффект. Сущность биологического фракционирования изотопов состоит в том, что в биологических системах обеспечивается быстрый изотопный обмен. Возможно, этот обмен является разновидностью сопряженного изотопного обмена через общий донор, в качестве которого могут выступать ферменты.

Изотопный эффект бактериального биосинтеза

Фототрофные бактерии, осуществляя биосинтез, используют в качестве восстановителя не воду, а различные восстановленные формы серы. И. Каплан и др. [176] указали на наличие фракционирования изотопов углерода в этом процессе. Более детальные исследования были выполнены нами вместе с Г. И. Гоговой и М. В. Ивановым [50].

Эксперименты проводились с культурой фототрофных серобактерий *Ectothiorodospira shaposhnikovii*. Питательная среда представляла собой бикарбонатно-сульфатную смесь (среда Ларсена), причем единственным источником углерода в питательной среде служил бикарбонат натрия. Биосинтез производился на свету ($30 \cdot 10^3$ эрг·см²·с) в анаэробных условиях при 30° С в стеклянных сосудах емкостью 1,5 л³.

Таблица 33

Результаты экспериментов с микробиологическим фракционированием изотопов углерода

День эксперимента	Изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}$, ‰		
	NaHCO_3	Биомасса	ΔC^{13}
Медленное развитие			
1	-1,85 *	—	—
5	-1,70	-2,86	1,16
6	-1,68	-2,85	1,17
7	-1,59	-2,70	1,11
8	-1,50	-2,59	1,09
Быстрое развитие			
3	—	-2,66	—
5	-1,30	-2,70	1,40
6	—	-2,76	—
8	-1,19	-2,68	1,49

* Исходный бикарбонат.

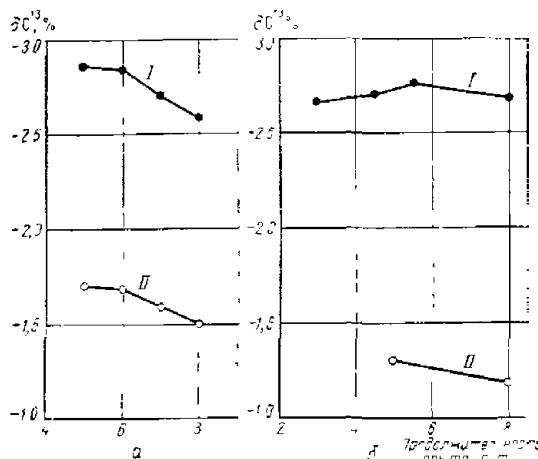


Рис. 23. Изотопный эффект биосинтеза фототрофных бактерий *Ectothiorodospira shaposhnikovi*

а — медленно развивающаяся культура; б — быстро развивающаяся культура. I — изменение изотопного состава углерода биомассы в течение эксперимента; II — изменение изотопного состава углерода карбонатного субстрата в течение эксперимента

перимента углерод исходного бикарбоната постепенно обогащается изотопом C^{13} , что является очевидным следствием ассимиляции бактериями преимущественно изотопно легкого бикарбоната. Углерод биомассы также несколько утяжеляется со временем, что в первую очередь вызывается утяжелением углерода исходного бикарбоната. В то же время коэффициент фракционирования, т. е. разница в изотопном составе углерода исходного бикарбоната и биомассы для каждой серии опытов сохраняется практически постоянной.

Таким образом, при биосинтезе автотрофных микроорганизмов наблюдается изотопный эффект, состоящий в обогащении биомассы легким изотопом углерода по сравнению с бикарбонатным субстратом. Изотопический эффект бактериального биосинтеза по величине и знаку близок изотопному эффекту фотосинтеза растений, развивающихся на бикарбонатном субстрате. В последнем случае изотопическое смещение составляет 1,4–2,0%.

Обращает на себя внимание более значительная величина коэффициента фракционирования изотопов в случае быстро развивающейся культуры: $\Delta C^{13}_{\text{ср}} = 1,45\%$ против $\Delta C^{13}_{\text{ср}} = 1,13\%$ для медленно развивающейся

Проведены две серии экспериментов: с быстро развивающейся культурой и медленно развивающейся. Биомасса извлекалась центрифугированием. Углерод бикарбоната переводился в форму CO_2 в процессе титрования. Двуокись углерода улавливалась при помощи барбатов с гидроокисью бария и осаждалась в виде карбоната бария. Изотопный состав углерода последнего и изотопный состав углерода биомассы анализировались на масс-спектрометре. Как видно из табл. 33 и рис. 23 наблюдался значительный изотопный эффект.

Углерод биомассы во всех случаях обогащен изотопом C^{13} . Различие в изотопном составе углерода между исходным бикарбонатом и биомассой составляет $\Delta C^{13} = \delta C^{13}_{(\text{карб})} - \delta C^{13}_{(\text{биомас})} = 1,1 \div 1,5\%$. В процессе экс-

культуры. Коэффициент фракционирования несколько изменяется с течением времени. Если развивается культура медленно, снижение коэффициентов фракционирования к концу опыта (на 8-й день) составляет 0,07%. Вычисленный коэффициент биохимического равновесия α для медленно развивающейся культуры составляет 0,33, а для быстроразвивающейся $\alpha = 0,47$. Иначе говоря, обмен веществ, осуществляемый более угнетенной культурой, обеспечивает меньшую степень достижения биологического изотопного равновесия.

Аналогия характера изотопных эффектов в процессе фотосинтеза растений и бактериального биосинтеза, на наш взгляд, обусловлена тем, что в обоих типах биосинтеза фракционирование изотопов определяется аппаратом изотопно-обменного равновесия.

Гетеротрофное развитие

Если биогенные изотопные эффекты имеют термодинамическую природу и обусловлены биохимическим изотопным равновесием, то фракционирование должно происходить только на молекулярном уровне — на стадии первичного биосинтеза. Следует ожидать тогда, что гетеротрофы, т. е. организмы, развивающиеся за счет ассимиляции готовых продуктов биосинтеза, не должны давать изотопных эффектов.

Действительно, многочисленные измерения показали, что зоопланктон имеет тот же изотопный состав, что и служащий ему пищей фитопланктон [138, 195, 211, 227]. Относительное содержание изотопов углерода в мягких тканях морских беспозвоночных находится в тех же пределах, что и для морских растений. Животные жиры и белки имеют изотопный состав углерода, аналогичный изотопному составу соответствующих биохимических компонентов растений [208, 211].

Ф. Абельсон и Т. Хоринг [115] использовали свойство хлореллы гетеротрофно усваивать углерод, чтобы оценить фракционирование при нефотосинтетической ассимиляции углерода. Они поместили культуру хлореллы в питательную среду — глюкозу, полностью лишив ее освещения и углекислоты. Результаты опыта частично представлены в табл. 34.

Таблица 34

Содержание C^{13} в аминокислотах гетеротрофно развивающейся хлореллы (углерод глюкозы имеет $\delta C^{13} = 0,0\%$)

Аминокислота	$\delta C^{13}, \%$	
	Общий углерод	Карбоксильная группа
Аспарагиновая	-0,29	-0,26
Глутаминовая	-0,03	+0,19
Аланиновая	+0,05	-0,17

Из табл. 34 видно, что обогащения изотопом C^{13} аминокислоты хлореллы, выращенной в темноте, практически не происходит. Отсутствует в этом случае также характерное различие между изотопным составом углерода карбоксильной группы и остальной части молекулы аминокислоты.

Таким образом, гетеротрофная фиксация углерода и гетеротрофное развитие не приводит к заметному фракционированию изотопов углерода.

Факторы внешней среды, контролирующие изотопный состав организмов

Механизм биологического фракционирования изотопов предполагает значительную роль среды в формировании изотопного состава органического вещества.

Влияние среды обусловлено двумя факторами:

1) изотопным составом исходного углерода, который определяет изотопный состав образующегося с ним в биогенном равновесии органического углерода;

2) условиями, регулирующими степень достижения биогенного равновесия.

Воздушная CO_2 является источником углерода для растений суши. Изотопный состав ее в среднем определяется величиной $-0,7\%$.

Наиболее характерен для атмосферы в целом изотопный состав углекислоты в воздухе открытого океана, свободном от влияния случайных источников CO_2 . В воздухе над акваторией Тихого океана δC^{13} равно от $-0,67$ до $-0,73\%$ при средней величине $-0,71\%$ (Ч. Килинг, 1961). Двуокись углерода, образующаяся в результате гниения органического вещества, обогащает воздушную углекислоту легким изотопом. Например, в лесном воздухе установлено $\delta C^{13} = -1,10\%$ [25].

Существует связь между изотопным составом и концентрацией углекислоты. Амплитуда суточных колебаний величины δC^{13} достигает $0,2\%$. Воздушная углекислота в максимальной степени потребляется в дневное время и высвобождается ночью. Вследствие биологического фракционирования изотопов углерода растения преимущественно связывают $C^{12}O_2$, что находит отражение в соответствующем повышении концентрации $C^{13}O_2$ в дневном воздухе.

Атмосферная CO_2 образует обменную систему с бикарбонатом морской воды. Коэффициент фракционирования изотопов углерода в системе $CO_2-HCO_3^-$ установленный экспериментально, составляет $1,0072$ [143, 131] при $25^\circ C$, т. е. углерод бикарбоната приблизительно на $0,7\%$ обогащен тяжелым изотопом относительно углерода газообразной углекислоты.

По данным Г. Крейга [138], бикарбонат морской воды имеет среднее значение $\delta C^{13} = -0,2\%$ с пределами изменения от $-0,13$ до $-0,29\%$.

110 Несколько более тяжелый углерод бикарбоната морской воды с δC^{13} от

$+0,2$ до $-0,1\%$ определили в нескольких образцах В. Саккет и В. Мур. Таким образом, углерод бикарбоната морской воды в среднем на $0,5-0,7\%$ изотопно тяжелее углерода CO_2 атмосферы.

В прибрежных водах бикарбонат несколько обогащен легким изотопом благодаря поступлению с суши значительного количества органического материала. В устьях рек, эстуариях и заливах δC^{13} бикарбоната колеблется от $-0,5$ до $-1,1\%$.

В связи с различием изотопного состава исходного углерода различен изотопный состав организмов, потребляющих в процессе фотосинтеза воздушную углекислоту, и организмов, использующих бикарбонат. Наземные растения в среднем на $0,7-1,0\%$ обогащены изотопом C^{12} по сравнению с водорослями. Р. Парк и С. Эпштейн [206] поставили опыт, вырастив растение одного и того же вида в воде и воздухе, причем система снабжалась углекислотой из одного и того же источника. Величина δC^{13} для листьев, выращенных в воде, составила $-2,17\%$, а для листьев, выращенных в воздухе, $-2,7\%$.

Из наземных растений наиболее обогащены легким изотопом тропические виды ($\delta\text{C}_{\text{cp}}^{13} = -2,83\%$), наименее — растения пустынь ($\delta\text{C}_{\text{cp}}^{13} = -1,65\%$). Растения умеренного пояса характеризуются $\delta\text{C}_{\text{cp}}^{13} = -2,51\%$. Таким образом, различие между средними значениями δC^{13} , свойственными крайним по изотопному составу экологическим группам наземных растений, составляет почти $1,2\%$, причем экстремальными величинами δC^{13} для наземных растений в целом являются $-1,24$ и $-3,22\%$.

В условиях тропического климата, где метаболическая активность максимальна, растения более всего обогащены легким изотопом; в пустынях, наоборот, обмен веществ находится на крайне низком уровне, чему соответствует слабое обогащение растений легким изотопом. Растения пустынь, обладающие скудными ресурсами для биосинтеза, не могут позволить себе привередливость к изотопному составу потребляемого углерода. Отсюда их изотопный состав, приближающийся к изотопному составу атмосферной CO_2 . Исходя из изложенных выше положений, биосинтез, протекающий в неблагоприятных условиях, с затрудненным обменом веществ, должен характеризоваться меньшим коэффициентом биохимического равновесия α , а значит, и меньшей величиной изотопического смещения между исходным углеродом и углеродом органического вещества. Это было отмечено и для микробиологического биосинтеза.

Ввиду сравнительно низкой скорости диффузии CO_2 в воде водоросли остро реагируют на локальные изменения ее концентрации, равно как и содержание углекислоты в воде тесно связано с интенсивностью фотосинтетической активности. Дж. Вебер и П. Вудхид [231], проанализировав изменение δC^{13} общего неорганического углерода воды в районе развития ряда коралловых рифов, установили, что углерод, отобранный в ночное время, обогащен на $0,06-0,15\%$ легким изотопом по сравнению

с углеродом, отобраным днем — во время максимальной фотосинтетической активности, т.е. здесь наблюдается такая же картина, как и с воздушной углекислотой.

В. Саккетт, В. Эккелман, М. Бендер и А. Би [227] обнаружили, что изотопный состав морского планктона на разных географических широтах различен, что, по-видимому, связано с температурой морской воды. Средняя величина δC^{13} образцов планктона, собранного из воды с температурой около $25^{\circ}C$, $-2,17\%$, тогда как планктон из высокоширотных областей Южной Атлантики с температурой воды около $0^{\circ}C$ имел в среднем $\delta C^{13} = -2,79\%$.

Э. Дегенс, Р. Гюллард, В. Саккетт и Дж. Хеллебаст [194] с целью выяснения влияния условий обитания на изотопный состав планктона провели лабораторные эксперименты с выращиванием диатомовых водорослей вида *Cyclotella nana* и *Skeletonema costatum* при различных температурах среды и концентрациях углекислоты в питающем растворе. В результате опытов было установлено, что максимальное обогащение водорослей изотопом C^{12} (на $1,8-1,9\%$ по сравнению с бикарбонатом раствора) наблюдается при высоких избыточных концентрациях углекислоты, причем δC^{13} углерода планктона не обнаруживает температурной зависимости. При недостатке CO_2 обогащенность планктона изотопом C^{12} резко уменьшается и составляет $0,9-0,6\%$ по сравнению с бикарбонатом. В этом случае δC^{13} планктона зависит от скорости аэрации и заметно — от температуры среды. С увеличением температуры углерод планктона обедняется легким изотопом. Поскольку растворимость CO_2 в морской воде при $0^{\circ}C$ почти в 2,5 раза выше, чем при температуре $30^{\circ}C$, Э. Дегенс и др. пришли к выводу, что температурная зависимость является косвенным проявлением зависимости δC^{13} планктона от концентрации CO_2 . Именно в таком духе они объяснили приведенные выше данные В. Саккетта и др. [227].

Скорость роста культуры также отражается на изотопном составе углерода ее клеток. Быстро растущие водоросли утилизируют больше углерода, поэтому изотопный состав его приближается к изотопному составу исходного углерода [144]. Отсюда широкий диапазон δC^{13} морских организмов, обусловленный различной комбинацией температурных условий, концентраций CO_2 в морской воде и скоростей роста организмов, можно в конечном счете связать с той или иной степенью установления биохимического изотопного равновесия, а также с зависимостью внутри-молекулярной изотопической неоднородности от температуры.

Установленная упомянутыми исследователями зависимость между концентрацией CO_2 и изотопным составом морских растений аналогична отмеченной выше зависимости изотопного состава углерода наземных растений от обилия воздушной углекислоты (высокое содержание C^{12} в тропических растениях и низкое — в растениях пустынь) и от условий, благоприятствующих обмену.

Биогенные изотопные эффекты в карбонатах

Большая часть карбонатного материала в современных осадках представляет собой кальцитовые и арагонитовые раковины морских беспозвоночных, осевшие на дно после отмирания организмов. Наряду с явно органогенным кальцитом в более глубоководных частях океана, в пределах континентального склона и частично шельфа, идет осаждение тонкозернистого пелитоморфного кальцита. Согласно Н. М. Страхову, тонкозернистый кальцит в подавляющей части также является биогенным и образуется за счет весьма интенсивной механической и, возможно, химической переработки органогенного карбонатного детрита.

Предполагается, что относительное значение химического и биологического осаждения карбонатов менялось в течение геологического времени. Если в докембрии оно было преимущественно химическим, то с развитием бентонитовых моллюсков в начале палеозоя неорганический процесс постепенно уступает органическому, а с появлением в мелу пелагической фораминиферы органогенные известковые илы становятся преобладающими.

Таким образом, огромная масса карбонатных осадков образовалась либо за счет непосредственного скопления органогенных известковистых выделений, либо за счет химического перетолжения этого материала. Осадочные известняки в целом обогащены тяжелым изотопом

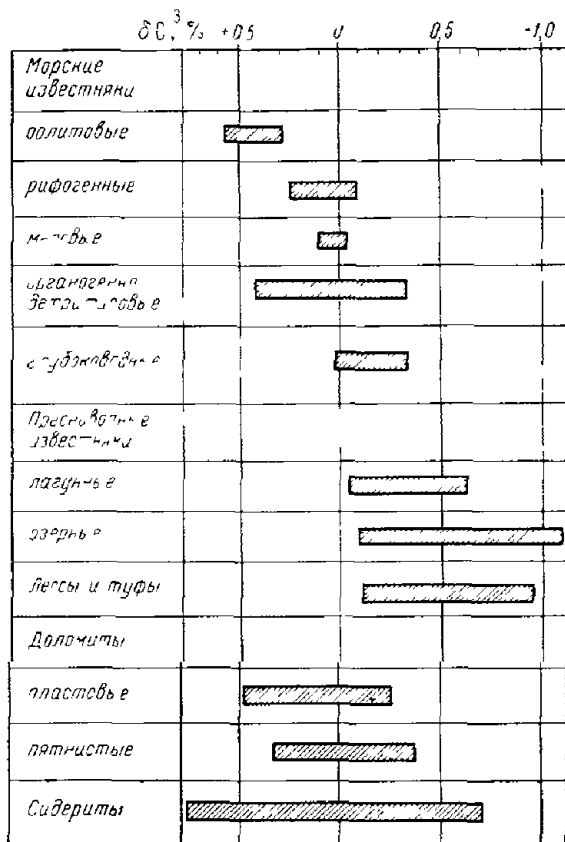


Рис. 24. Изотопный состав углерода осадочных карбонатов

углерода. Данные рис. 24 характеризуют вариации δC^{13} в пределах некоторых литофациальных типов. Диапазон колебаний величин δC^{13} для морских известняков составляет от $+0,6$ до $-0,9\%$. Однако 70—80% всех карбонатов имеют δC^{13} в пределах от $+0,2$ до $-0,2\%$ со средним значением, близким к нулю.

Обогащенность карбонатов тяжелым изотопом рассматривается обычно как результат изотопного обмена углерода в системе CO_2 (атмосфера) — HCO_3^- (гидросфера) — CO_3^{2-} (карбонаты). В этой системе в соответствии с характеризующим ее коэффициентом разделения карбонаты должны быть на 1,2% обогащены изотопом C^{13} .

В конечном счете изотопный состав карбонатов должен зависеть от степени достижения равновесия в системе и от изотопного состава исходной углекислоты. Однако в соответствии с излагаемыми нами принципами внутримолекулярного биогенного разделения изотопов к этой проблеме можно подойти шире. Если рассматривать кальцит раковин как продукт метаболизма беспозвоночных, то, очевидно, изотопный состав его должен занимать свое место в закономерном ряду биохимических фракций в соответствии со значением его β_2 -фактора. Из рис. 22 и 25 видно, что это действительно так, т. е. организмы образуют карбонат кальция равновесно, так же как и любую другую биогенную фракцию. В этом случае в изотопном составе карбоната раковин должны наблюдаться «витальные» эффекты, т. е. связь изотопного состава с видовыми особенностями и особенностями жизнедеятельности организмов.

Результаты анализа изотопного состава раковин показывают, что подобная связь действительно имеет место. М. Гросс [161], например, наблюдал устойчивое различие изотопного состава двух видов иглокожих: *Echinoidea spines* характеризовались δC^{13} от $+0,09$ до $+0,14\%$, в то время как *Echinoidea tests* имели δC^{13} от $-0,22$ до $-0,79\%$. По данным Ч. Росс и С. Опа [213], раковины *Osteroidea* пенсильванского возраста обогащены легким изотопом углерода в среднем до $\delta C^{13} = -0,59\%$, а *Zoantaria* из тех же отложений имеет $\delta C^{13} = -0,14\%$.

Очень ровный изотопный состав имеет пелагическая фораминифера, характеризующая в различных акваториях δC^{13} от $+0,2$ до $+0,19\%$ [68], от $+0,02$ до $+0,36\%$ [161], от $+0,12$ до $+0,19\%$ [213]. Заметно обогащены тяжелым изотопом брахиоподы. Среднее значение δC^{13} для исследованных В. Комптоном [136] пермских брахиопод $+0,43\%$. Измеренное нами δC^{13} для брахиопод подольско-мячковского горизонта (карбон) Оренбургской области составляет $+0,57\%$. Г. Крейг [68] показал, что изотопный состав углерода карбоната кальция, откладываемого некоторыми морскими водорослями, например *Halimeda*, характеризуется положительными значениями δC^{13} , достигающими 0,43%. Кальцит такого происхождения принимает участие в образовании мела, что объясняет в среднем несколько более тяжелый изотопный состав меловых известняков.

М. Кейт, Дж. Вебер и др. исследовали также изменение изотопного состава в последовательных слоях раковины. Было обнаружено, что внутренняя часть раковины несколько обогащена изотопом C^{13} по сравнению с внешней. Установлено также, что более крупные индивидуумы одного и того же вида в большей мере обогащены изотопом C^{12} , причем разница настолько существенна (для изученного вида пемфидпод она составляет 0,6%), что превышает любые межвидовые различия. Отмечено, кроме того, что более молодые особи обогащены изотопом C^{13} по сравнению с более старыми представителями того же вида.

На рис. 25 данные по изотопному составу углерода мягких тканей и раковин беспозвоночных из различных обстановок поставлены в соответствие с величинами термодинамических изотопных факторов, характеризующих органическое вещество и карбонаты. Использованы результаты изотопного анализа, выполненные М. Кейтом и др. [179]. Органический углерод морских организмов характеризуется δC^{13} от $-1,64$ до $-1,7\%$, карбонат их раковин — от $+0,02$ до $+0,11\%$. Организмы, обитающие в озерах, обогащены изотопом C^{12} (δC^{13} равна от $-2,26$ до $-2,54\%$); легким изотопом обогащен также карбонатный углерод (δC^{13} равна от $-0,24$ до $-0,49\%$). Синхронное обогащение углерода органического вещества и карбоната кальция раковин наблюдается и в речных организмах. Величины изотопических смещений близки, несмотря на видовые различия организмов и существенно различную обстановку их обитания. Наклон прямых, характеризующий степень установления биохимического изотопного равновесия, во всех случаях приблизительно одинаков. Коэффициент биохимического равновесия α , определяемый из рис. 25, равен 0,6, т. е. имеет тот же порядок, что и установленный в предыдущей главе на основе сопоставления изотопного состава и β_{Σ} -факторов биохимических фракций.

Таким образом, изотопные данные в совокупности с термодинамическим изотопным анализом дают основание полагать, что карбонат раковин

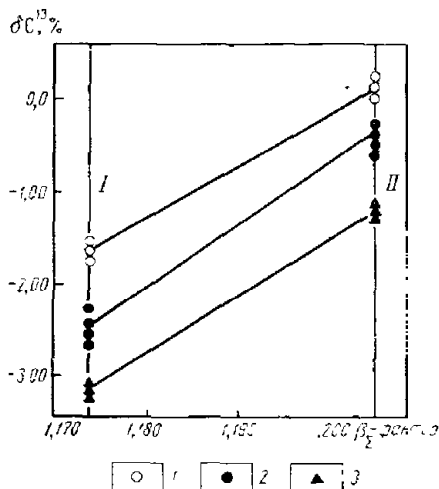


Рис. 25. Сопоставление изотопного состава углерода мягких тканей (I) и раковин беспозвоночных (II) с величинами термодинамических изотопных факторов, характеризующих средний β_{Σ} -фактор органического вещества и β_{Σ} -фактор карбонат-пола 1, 2, 3 — морские, озерные и речные организмы

представляет собой один из компонентов биологических систем организмов.

Карбонатные формы углерода, образуемые гетеротрофами, например скорлупа яиц, возможно, не включаются в биогенные равновесия, если следовать аналогии с рассмотренным выше распределением изотопов при гетеротрофном развитии. Измерения изотопного состава скорлупы яиц пресмыкающихся и птиц, выполненные Р. Фолинсби, П. Фритцем, Г. Кроузом и А. Робли [130], показали, что карбонатный углерод тяжелее углерода органических тканей и в целом характеризуется пределами δC^{13} от $-0,5$ до $-1,6\%$, свойственными пресновидным карбонатам.

Факторы внешней среды, контролирующие изотопный состав карбонатов

Так же как изотопный состав углерода органического вещества, изотопный состав углерода карбонатов существенно зависит от внешних факторов. Прежде всего это касается характера исходного углерода.

Как было показано, углерод карбоната раковин речных и озерных организмов изотопически легче углерода раковин организмов, обитающих в условиях открытого моря. Речной туф, лёсс, наносные известняки, известные плы в озерах и другие карбонатные осадки, связанные с пресноводными водоемами, обогащены легким изотопом углерода по сравнению с морскими известняками на $0,2-1,2\%$. Это обусловлено значительным притоком изотопно легкой органической углекислоты, которая выносятся грунтовыми водами во внутриконтинентальные бассейны. Количество поступающей с суши углекислоты соизмеримо с величиной обменного углекислотного фонда пресноводных водоемов, вследствие чего бикарбонат пресных вод обогащается изотопом C^{12} в среднем до $-0,85\%$, т. е. почти на $0,6\%$ по сравнению с морским бикарбонатом.

Результаты анализов показывают, что чем выше относительное количество углекислоты, поступающей с суши, тем более обогащены известняки легким изотопом. В небольших пресноводных водоемах (реках, прудах, протоках) карбонатные осадки отличаются высоким содержанием изотопа C^{12} . В крупных озерах изотопный состав известняков приближается к изотопному составу морских известняков.

По условиям осаждения к пресноводным известнякам примыкают прибрежные осадки краевых морей, заливов, морских лагун и т. д. В углеродном балансе этих гидрофаций значительное место занимает органический углерод, поступающий с суши, поэтому в изотопный состав прибрежных морских карбонатных осадков близок к изотопному составу пресноводных известняков.

Поскольку углерод с суши выносится пресными водами, то обычно наблюдается связь между количеством вынесенного углерода и соленостью морской воды в зоне, прилегающей к источнику сноса, и, как следствие этого, между соленостью воды и изотопным составом углерода известня-

ков. Уменьшению солености соответствует обогащение известняка легким изотопом.

В. Мук и Я. Фогель [196] наблюдали последовательное изменение изотопного состава раковин одних и тех же видов вдоль эстуарии р. Шельды (Нидерланды) в месте впадения ее в Северное море. На протяжении около 20 км соленость воды в результате смешения пресной и морской изменялась от 0 до 1,8‰, а изотопный состав раковин — в среднем от +0,1 до -1,2‰. Разумеется, эта связь, так же как и связь изотопного состава углерода карбонатов с окислительно-восстановительной обстановкой, носит косвенный характер. Окислительно-восстановительный режим океанической воды связан с содержанием в ней растворенного кислорода. Количество кислорода, поступающего в воду, определяется интенсивностью ее газообмена с атмосферой, т. е. зависит от тех же факторов, что и скорость изотопного обмена углерода.

Низкая скорость углеродного обмена в восстановительных условиях не только приводит к разрушению изотопно-обменного механизма в системах CO_2 — HCO_3^- — CO_3^{2-} и тем самым препятствует концентрации изотопа C^{13} в известняках, но и способствует установлению короткозамкнутого обменного цикла между углеродом карбонатов и изотопно легкой органической углекислотой. В морской воде постоянно присутствует значительное количество органической углекислоты выделяющейся в процессе дыхания морских организмов и разложения органического детрита ($\delta\text{C}^{13} = -2,0\%$). В застойных, плохо аэрируемых водах она образует локальные поля с преобладающим содержанием изотопно легкой CO_2 . Скопления CO_2 из-за низкой скорости ее диффузии рассасываются весьма медленно. Осаждающиеся в такой обстановке карбонаты всегда заметно обогащены легким изотопом — обычно от -0,2 до -1,0‰.

Зависимость изотопного состава углерода карбонатов от условий их осаждения была использована в ряде работ для реконструкции окислительно-восстановительной обстановки и солености древних бассейнов. Так, проведенное [45] исследование изотопного состава углерода верхнеюрских и нижнемеловых карбонатов Западной Сибири, имеющих различную фациально-литологическую и палеоэкологическую характеристику, позволило сделать вывод, что изотопные данные большей частью достаточно надежно характеризуют газовый режим древних водоемов, степень аэрации бассейна и идентифицируют условия, благоприятные для развития донной фауны — глубокая зона шельфа, неглубокое море нормальной солености, где δC^{13} имеет положительное значение (в среднем +0,08‰), и неблагоприятные в этом отношении бассейны — с сероводородным заражением придонных вод, глубоководные лагуны с повышенной концентрацией солей, растворенных в воде, значительно опресненные водоемы и т. д., с отрицательными величинами δC^{13} (от -0,31 до -1,10‰, в одном случае -2,02‰).

Органическое вещество в осадке

Важнейшим этапом на пути превращения органического вещества в горючие ископаемые является диагенез его в субаквальных осадках, где оно подвергается глубоким деструктивным изменениям.

Исследования изотопного состава органического углерода в молодых осадках показало, что органическое вещество илов обогащено в целом легким изотопом углерода по сравнению с исходным углеродом морских организмов [36, 172, 180, 214, 217, 220]. Средний изотопный состав $C_{орг}$ морских осадков составляет $-2,14\%$, а средний изотопный состав углерода морских организмов $-1,6\%$.

Нами совместно с В. И. Багировым были проведены исследования органических осадков Каспийского моря (рис. 26). Донные отложения отбирались на широте г. Дербента прямоточной грунтовой трубкой с глуби моря 310 м (станция А) и 775 м (станция Б). Длина колонок равна соответственно 3,40 и 5,75 м. Вскрытый разрез, относящийся к новокаспийскому ярусу, представлен в основном алевроитово-глинистыми илами. Изотопный состав углерода органического вещества обнаруживает связь со стратиграфическим подразделением донных отложений. На обоих исследованных станциях раннему этапу накопления новокаспийских осадков отвечает заметная обедненность органического вещества изотопом C^{12} . Это связано, очевидно, с тем, что процесс диагенеза органических осадков в раннем новокаспии протекал в условиях менее восстановительной среды, чем в последующее время. На границе нижних и верхних слоев происходит резкое изменение содержания $C_{орг}$ в осадке. Осадки, отвечающие позднему этапу осадконакопления, окрашены в черный цвет за счет обилия гидротроиллита, имеют запах сероводорода. Отложения раннего новокаспия светлее и содержат значительно меньше сульфидов железа. Характер вариаций изотопного состава $C_{орг}$ с глубиной (в пределах верхнего стратиграфического подразделения) на двух исследованных станциях неодинаков. На станции А (310 м) вариации не постоянны, в то время как на станции Б (775 м), начиная с глубины 5 см от поверхности осадка, происходит постепенное обогащение органического углерода изотопом C^{12} , достигающее в подошве верхнего слоя новокаспийских осадков максимальной величины ($\delta C^{13} = -2,43\%$).

Тенденция к последовательному накоплению изотопа C^{12} от более молодых к более древним осадкам отмечалась и ранее С. Сильвермен предположил, что это явление обусловлено постепенным концентрированием в осадке наиболее устойчивой к разложению изотопно легкой липидной фракции. Это справедливо как частотный случай. Принимая

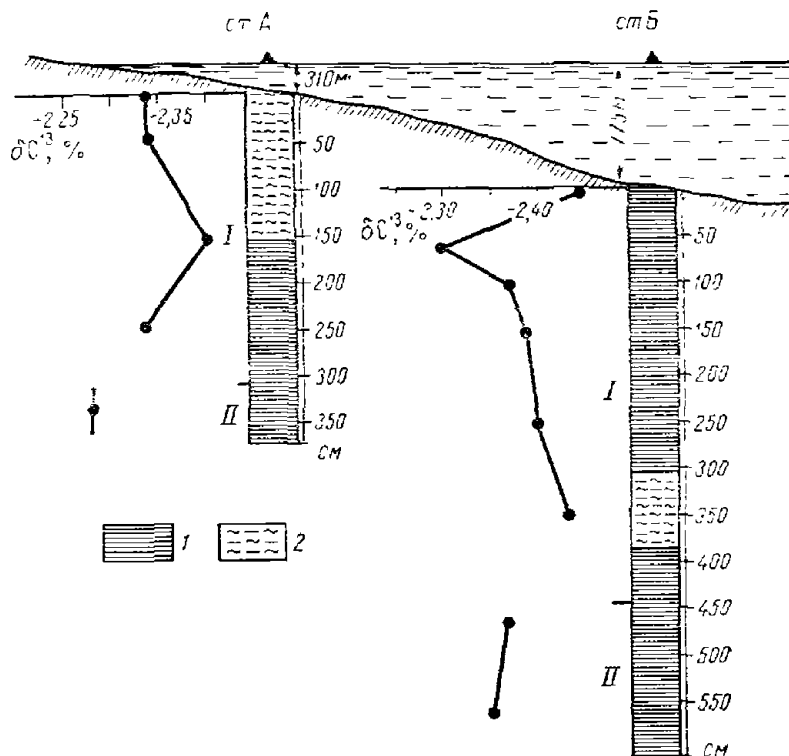


Рис. 26. Изменение изотопного состава углерода органического вещества донных осадков Каспийского моря (новокаспийские отложения)

1 — глинистый осадок, 2 — глинисто-алевритистый осадок. I, II — поздний и ранний этапы осадконакопления

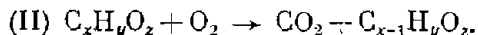
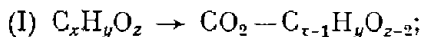
во внимание внутримолекулярное распределение изотопов, можно заключить, что обогащение органического вещества изотопом C^{12} в течение диагенеза обусловлено в первую очередь процессами декарбоксилирования, в результате которых удаляется изотопно тяжелый углерод CO_2 карбоксильных групп. Затем происходит разрушение пептидных связей, гидролиз белков, распад сахаров, с одной стороны, и консолидация жиров, декарбоксилированных аминокислот, лигниноподобных веществ и соединений с циклической структурой типа терпеноидов — с другой стороны. Все эти процессы ведут к накоплению в органическом веществе изотопа

C^{12} , к тому же и с химической стороны они наиболее вероятны при распаде и гумификации органического вещества.

Органическое вещество в донных илах уже в самых поверхностных слоях обогащено изотопом C^{12} по сравнению с углеродом исходных организов. Это говорит о том, что определенная часть указанных процессов совершается еще в водной толще до осаждения органических остатков на дно.

Особенности субаэрального и субаквального диагенеза

Углекислота в процессе диагенеза органического вещества может образовываться двумя принципиально разными путями:



Внутримолекулярная изотопная неоднородность обуславливает существенно различный характер формирования изотопного состава двуокиси углерода, образующейся в результате разложения органического вещества (I) и его окисления (II). Деструктивная углекислота, наследующая углерод кислородсодержащих функциональных групп, обогащена тяжелым изотопом вследствие концентрирования в этих группах изотопа C^{13} . Углекислота, образующаяся как продукт окисления органического вещества, имеет изотопный состав углерода, совпадающий со средним изотопным составом углерода окисляющегося органического вещества. Процесс I осуществляется в анаэробных условиях, процесс II — в аэробных.

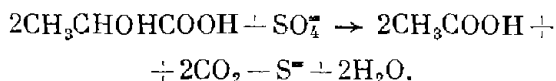
До сих пор существовало представление, что изотопические смещения в процессах деструкции органического вещества обусловлены главным образом кинетическим изотопным эффектом, суть которого состоит в преимущественном разрыве связей типа $C^{12}-C^{12}$ по сравнению с $C^{12}-C^{13}$. Отсюда любые продукты превращения органического вещества должны быть обогащены изотопом C^{12} .

Кинетический изотопный эффект в свое время подробно изучался на примере различных реакций декарбоксилирования, в особенности Дж. Бигелайзенем и его сотрудниками (1949—1952 гг.). По данным ряда исследователей, кинетический изотопный эффект при декарбоксилировании органических кислот колеблется в пределах от 1,015 до 1,040 при средней величине 1,030, что соответствует приблизительно обогащению на 3% изотопом C^{12} высвобождаемой углекислоты и обеднению C^{12} остаточного органического углерода в начальной стадии реакции.

Эти данные как будто противоречат предположению, что реакции декарбоксилирования могут привести к обогащению остаточного органиче-

ского углерода (например, в осадке) легким изотопом. Но это противоречие как раз наиболее наглядным образом выявляет определяющую роль внутримолекулярных изотопных эффектов. Дело в том, что опыты по декарбоксилированию проводились с препаратами, искусственно обогащенными изотопом C^{13} . Естественные внутримолекулярные вариации изотопного состава на этом фоне не могли играть никакой роли. В результате кинетический изотопный эффект был измерен в чистом виде и проявился в соответствии с ожиданиями в обогащении изотопом C^{12} отщепляющейся CO_2 .

В природных образцах внутримолекулярная обогащенность изотопом C^{13} углерода, образующего связи $C-O$, оказывается более сильным фактором, чем действующий при отщеплении кинетический изотопный эффект. Действительную величину последнего можно установить, измерив изотопное смещение между углеродом отщепляющейся CO_2 и исходным углеродом карбоксильной группы (а не всего органического соединения в целом). И. Каплан и С. Ритенберг [177] установили, что при микробиологическом окислении лактата сульфатредуцирующими бактериями метаболитическая CO_2 обогащена легким изотопом относительно углерода карбоксила на 0,5—1,1%. В этом случае происходит по существу декарбоксилирование лактата, так как CO_2 , выделяющаяся из лактата, образуется почти исключительно за счет расщепления карбоксильной группы:



Наблюдаемое изотопическое смещение, следовательно, может быть целиком отнесено за счет кинетического изотопного эффекта. К сожалению, в этой работе не измерялось изотопное смещение CO_2 по отношению к суммарному углероду лактата. Недавно К. Смейкал, Ф. Кук и Г. Кроуз [221], исследуя аналогичный процесс, отметили, что CO_2 , выделяющаяся при окислении лактата микроорганизмами, обогащена изотопом C^{13} относительно общего углерода лактата. Эти исследователи не приводят данных об изотопическом смещении CO_2 относительно карбоксильного углерода, но, сопоставляя обе упомянутые работы, мы видим, что, несмотря на наличие кинетического изотопного эффекта, приводящего к обогащению C^{12} углерода углекислоты по сравнению с углеродом исходной структурной группы (карбоксильной), существование внутримолекулярной изотопной неоднородности (в частности, обогащенность карбоксильной группы изотопом C^{13}) приводит к тому, что выделяющаяся углекислота оказывается в конечном счете изотопически тяжелее органического вещества. В сложных полимерных соединениях гумусового типа значение кинетических изотопных эффектов в деструктивных процессах, по-видимому, мало. Касающиеся этого соображения изложены в гл. VI. По-видимому,

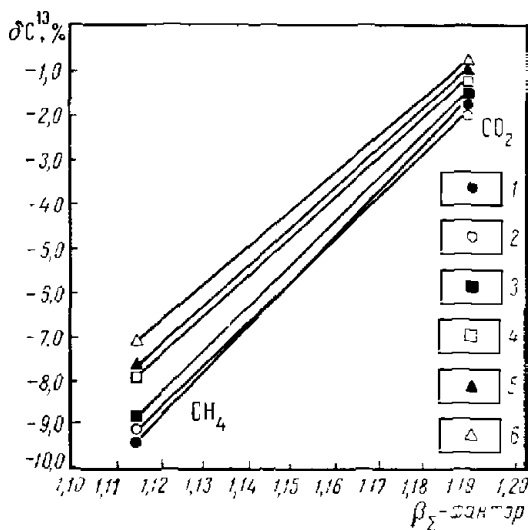


Рис. 27. Сопоставление изотопных составов углерода продуктов бактериальной ферментации метана и углекислоты с теоретическими β_2 -факторами, характеризующими эти соединения. Экспериментальные данные взяты из работы Н. Накаи [201] и соответствуют различным условиям продолжительности опыта 3, 7, 11, 15, 20 и 25 сут (1—6)

[201] в опытах с ферментацией метанола и уксусной кислоты наблюдали образование метана, аномально обогащенного легким изотопом углерода до 8,0‰ при 30° С. Напротив, метаболическая углекислота обедняется изотопом C^{13} на 0,3—0,7‰ по сравнению с исходным углеродом. На рис. 27 сопоставлены изотопные составы метана и углекислоты с величинами их β -факторов. Это сопоставление вновь подтверждает существование биогенного изотопного равновесия, причем коэффициент биохимического равновесия в этом процессе весьма высок, величина α приближается к единице. В естественных условиях продукты метанового брожения образуются в болотах и во влажных, насыщенных органическим веществом осадках при дефиците кислорода. Именно в подобных условиях был впервые встречен С. Она и Э. Диви [203] аномально легкий метан. Максимальное обогащение углерода метана легким изотопом достигало величины, характеризующейся значением $\delta C^{13} = -8,02\text{‰}$, что более чем на 5% превышало концентрацию изотопа C^{12} в исходном растительном материале. Напротив, двуокись углерода во всех случаях оказывалась обедненной изотопом C^{12}

необходимо пересмотреть представления о роли кинетических изотопных эффектов в процессах превращения органического вещества, которым до сих пор многие исследователи, в том числе автор, придают решающее значение.

Деструктивная углекислота образуется также вместе с метаном в процессе метанового брожения. Реакция (I) в этом случае приобретает следующий вид: $C_xH_yO_z \rightarrow CO_2 + CH_4 + \frac{1}{2}C_{x-2}H_{y-4}O_{z-2}$. Сказанное выше в отношении биогенных изотопных равновесий позволяет предположить, что углекислота и метан, будучи в данном случае продуктами метаболизма микроорганизмов, должны иметь различный изотопный состав, отвечающий различным величинам их β -факторов. Экспериментально этот факт установлен давно. В. Розенфельд и С. Силвермен, а также Н. Накаи

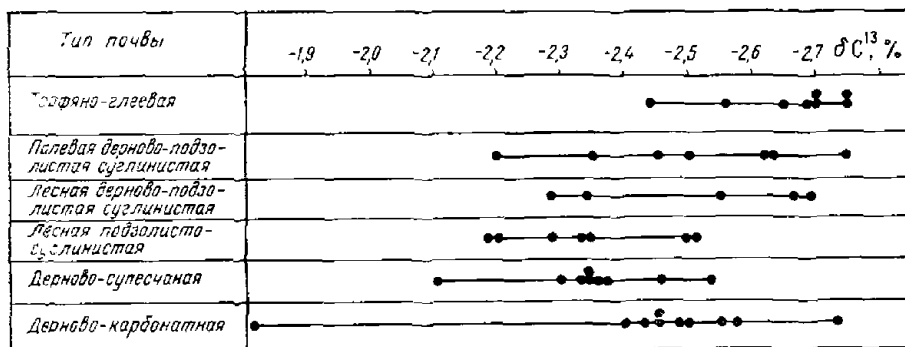


Рис. 28. Изотопный состав углерода CO_2 в почвах различных типов (Московская область)

на 0,5—1,5% по сравнению с углеродом растения и почвенной CO_2 . Подобная картина распределения изотопов углерода в компонентах болотного газа была подтверждена в дальнейшем [74, 89, 140, 200].

В отличие от субаквальных осадков и болот в почвах развиты преимущественно окислительные процессы, т. е. процессы типа (II), в результате которых образуется углекислота такого же изотопного состава, как исходный окисляемый углерод.

Литературные данные об изотопном составе почвенной CO_2 по-видимому, ограничены одной работой, касающейся изотопного состава некоторых типов почв, развитых в пределах Московской области (рис. 28) [25].

Экстремальные значения δC^{13} в изученных образцах составляют —1,8 и —2,8%, т. е. соответствуют крайним значениям диапазона изменения изотопного состава углерода характерного для наземных растений; средний изотопный состав углерода почвенной CO_2 ($\delta C^{13} = -2,47\%$) очень близок к среднему изотопному составу исходного растительного углерода ($\delta C^{13} = -2,55\%$).

Вариации изотопного состава углерода CO_2 в пределах каждого типа почв, а также между почвами различных типов обусловлены главным образом интенсивностью газообмена с атмосферой (особенно в почвах с низкой концентрацией углекислоты).

Вторичные минералы в зоне диагенеза

В зависимости от того, в каком направлении и в каких условиях протекает диагенез органического вещества, возможно образование продуктов весьма различного изотопного состава (рис. 29).

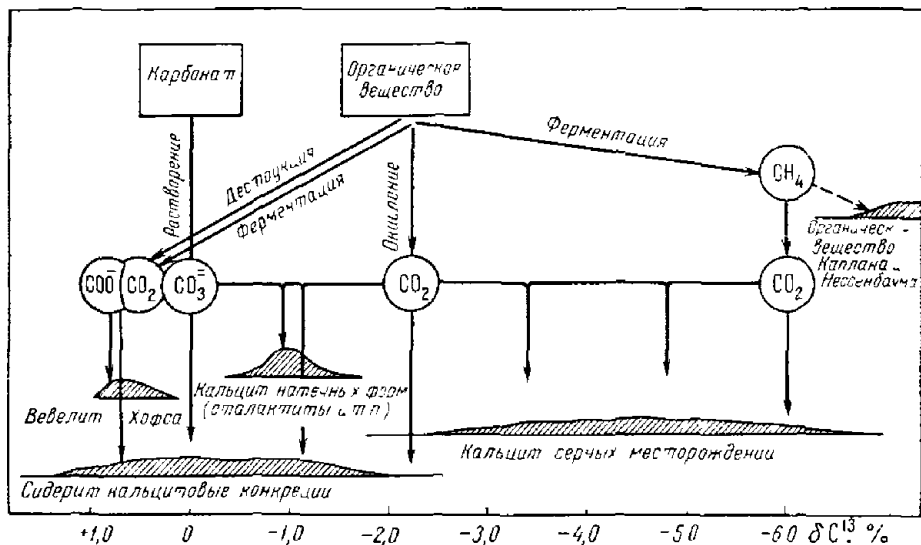
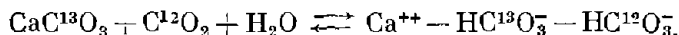


Рис. 29. Схема формирования изотопного состава углерода вторичных минералов в зоне диагенеза

Углекислота, образующаяся в процессе окисления органического вещества, попадая в раствор, производит выщелачивание карбонатного материала. В результате в растворе наряду с биокarbonатом органического происхождения появляется бикарбонат-ион-растворенного известняка:



Осаждающийся из такого раствора вторичный кальцит наследует в равной мере изотопный состав как известняка, так и органического углерода. Такого рода процессы типичны для субаэральных условий. Мы в свое время подробно исследовали изотопный состав углерода карстовых образований: сталактитов, сталагмитов и других натечных форм из пещер Крыма, Кавказа, Пермской области, Подмоскoвья, а также Югославии, Румынии, Кубы. Для них характерны величины $\delta^{13}C$ от $-0,5$ до $-1,5\%$, т. е. промежуточные между свойственными углероду карбоната и углероду почвенной углекислоты [29, 38]. Было показано, что по количеству роста сталактитов можно восстановить детали эволюции почвенно-климатической обстановки [39]. Подобного рода исследования провели также М. Гей и Б. Шиллат [155].

Смещение органической и карбонатной углекислоты происходит, очевидно, и при образовании карбонатных конкреций, причем пропор-

ции этого смещения могут служить показателем изменения окислительно-восстановительной обстановки в осадке в ходе диагенеза. В исследованных нами с Ю. П. Гириным конкрециях из байосских глин Дагестана наблюдалось последовательное изменение изотопного состава от центра к периферии конкреций: от $-2,27$ до $-0,96\%$ [37].

В некоторых случаях карбонатные конкреции образуются в осадках, почти нацело лишенных карбонатного материала. Тем не менее они оказываются изотопически заметнее тяжелее единственно возможного для них исходного органического углерода. Ряд минеральных тел подобного рода, исследованных нами с З. В. Тимофеевой, характеризовались δC^{13} от $-0,45$ до $+1,2\%$, причем один образец сидеритовой конкреции имел $\delta C^{13} = +1,6\%$. В этом случае, надо полагать, исходной для образования карбонатов служила изотопно тяжелая деструктивная углекислота. То же можно сказать и о наблюдавшихся К. Мюрата и др. [199] изотопно тяжелых карбонатах ($\delta C^{13} = +0,54 \div +1,9\%$) диагенетического происхождения, залегающих в виде редких пропластков мощностью $0,3-0,9$ м в миоценовых диатомитовых сланцах Калифорнии.

Для объяснения случаев обогащения изотопом C^{13} диагенетических карбонатов некоторые исследователи привлекли микробиологическую систему CO_2-CH_4 , поскольку было известно, что в такой системе образуется изотопически тяжелая углекислота [168, 199, 213]. Возможно, в некоторых случаях действует именно такой механизм, но это не обязательно. Деструктивная CO_2 обогащена изотопом C^{13} вследствие особенностей внутримолекулярного распределения изотопов, о котором мы говорили. Поэтому при распаде органического вещества изотопически тяжелая углекислота может выделяться в иловый раствор независимо от развития процессов метанового брожения.

В осадках встречаются продукты непосредственной минерализации карбоксильного углерода — соли карбоновых кислот, в частности оксалат (соль щавелевой кислоты). Последний в форме $COO \cdot COO \cdot Ca$ входит в состав минерала вевелита ($CaC_2O_4 \cdot nH_2O$). Изотопный состав этого редкого минерала был исследован И. Хофсом, который для трех образцов получил значения δC^{13} , равные $+0,78$, $+0,76$ и $+0,07\%$. И. Хофс отмечает: «...если оксалат в вевелите является биогенным, то это первый случай обнаружения биогенного тяжелого углерода... Вопрос о том, какого рода фракционирование приводит к образованию такого тяжелого углерода, не решен... Одна из возможностей состоит в частичном бактериальном разложении оксалата в изотопически легкую углекислоту и утяжелении остаточного оксалата» [167, стр. 396]. Это традиционное объяснение с изотопнокинетических позиций. На наш взгляд, исследованный И. Хофсом вевелит можно рассматривать как удачный пример изотопно тяжелого минерала, образующегося за счет непосредственной утилизации деструктивной углекислоты (карбоксильной углекислоты), углерод которой

изначально обогащен тяжелым изотопом в результате внутримолекулярной изотопической неоднородности, обусловленной биогенными равновесиями.

Биохимический метан в процессе диагенеза может вовлекаться в новый биологический цикл, в результате чего возникают органические соединения, совершенно необычно обогащенные изотопом C^{12} . И. Каплан и А. Ниссенбаум [175] в сероносных отложениях (Берри — Израиль) обнаружили включения органического вещества, углерод которого имел δC^{13} от $-8,25$ до $-8,93\%$. Но это, по-видимому, исключительный случай. Гораздо чаще встречается изотопно легкий кальцит. Например, Дж. Хаттавей и Э. Дегенс [166] для образцов арагонита и магнезиевого кальцита из песчаных отложений (континентальный склон восточного берега Северной Америки) определили величины δC^{13} от $-2,80$ до $-6,06\%$. Они предполагают, что вероятным источником углерода этих карбонатов был метан, окисленный до CO_2 химически или микробиологически. В литературе описаны многочисленные случаи присутствия изотопно легкого кальцита в сероносных отложениях (Г. Фиби и Дж. Калп, 1957; Г. Тод и др. 1954; Г. Дессау, Р. Гонфиантия, Е. Тонгюрн, 1959—1969; Г. Дессау, М. Йенсен, Н. Накаи, 1962; А. П. Виноградов, В. А. Гриненко, В. И. Устинов, 1961, 1964; Е. Чини и М. Йенсен, 1965; Е. Чини, 1967; Г. П. Мамчур, 1968, 1969). Изотопный состав кальцита колеблется от $-1,5$ до $-7,5\%$. Парагенез кальцита и самородной серы обусловлен реакцией $SO_4^{2-} + 2C_{орг} \rightarrow S^0 + 2CO_2$, в ходе которой бактерии восстанавливают сульфат до элементарной серы, а за счет кислорода сульфата окисляют органическое вещество. Однако только на основе этой реакции невозможно объяснить обогащение кальцита легким изотопом до уровня, значительно превышающего концентрацию C^{12} в органическом веществе. Несомненно, в процессе образования кальцита принимает участие изотопически легкий метан. Для того чтобы углерод метана мог быть утилизирован в кальците, необходимо на какой-то стадии окисление его. Возможные схемы этого процесса были рассмотрены нами ранее [29].

Углефикация

Обугливание происходит в анаэробных условиях, обычно при погружении органической массы ниже уровня грунтовых вод. Факторы метаморфизма — температура и давление способствуют процессу углефикации и приводят к последовательному увеличению концентрации углерода от 60—70 до 90—98% в ряду бурые угли — каменные угли — антрациты. Угли высокой степени метаморфизма представляют собой обычно бесструктурное гелифицированное вещество, но большей частью они сохраняют следы первоначальной структуры растительной ткани и содержат форменные элементы, т. е. органические включения, имеющие строение растительных микрокомпонентов (кутикула, спор и т. д.).

Изотопный состав угля в целом совпадает с изотопным составом углерода наземных растений. Впервые это было продемонстрировано Б. Мерфи (1941).

При рассмотрении изотопного состава углей имеется по существу единственная возможность оценить распространенность изотопов в растениях прошлых геологических эпох, так как в отличие от других органических ископаемых угли залегают на месте своего образования и возраст их соответствует геологическому возрасту вмещающих отложений.

Исследования показали, что в течение фанерозоя изотопный состав углей, а следовательно, и растений изменялся мало и без видимых закономерностей [68, 136, 139, 218, 233].

Как указывалось выше, внутривидовые колебания изотопного состава растений, относящихся к любой физико-географической провинции, охватывают почти весь интервал δC^{13} , характерный для растений в целом.

В осадочных породах определенной палеоэкологической группе будет отвечать угольный пласт в пределах данного угольного бассейна. Пробы, взятые из одного и того же угольного пласта (бассейн Ньюкасл — Австралия) с интервалом приблизительно 20 км, дали величины δC^{13} , отклоняющиеся не более чем на 0,07% от средней величины, равной $-2,29\%$, причем большая часть образцов угля в пределах экспериментальной ошибки оказалась идентичного изотопного состава [136]. Такая однородность изотопного состава углерода в пределах угольного пласта свидетельствует о существенной гомогенизации исходной органической массы в процессе углеобразования.

Угли различной степени метаморфизма имеют в среднем приблизительно одинаковый изотопный состав. На это впервые обратил внимание Ф. Викман [233]. Мы отметили тенденцию к сужению интервала вариаций δC^{13} в углях более высокой степени метаморфизма, объяснив «усреднение изотопного состава в процессе углефикации результатом потери каких-то крайних по изотопному составу фракций» [29].

Отсутствие закономерного изменения изотопного состава углей различной степени метаморфизма вызывало недоумение, поскольку на всех стадиях углефикации выделяется метан, который существенно обогащен легким изотопом. Казалось бы с увеличением степени метаморфизма в углях должен накапливаться тяжелый изотоп углерода.

Представление о внутримолекулярной изотопной неоднородности позволяет понять существо дела. Если состав угля изобразить формулой $C_xH_yO_z$, то в среднем на один атом углерода приходится следующий набор связей:

$$(4 - y - 2z) L_{C-C} + y L_{C-H} + z L_{C-O}.$$

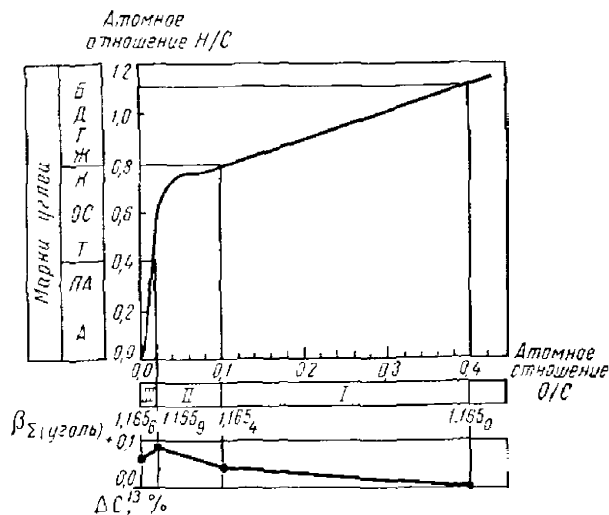


Рис. 30. Схема изменения изотопного состава углерода в процессе углефикации (I—III — стадии)

Отсюда термодинамический изотопный фактор, характеризующий органическое вещество,

$$\beta_{\Sigma} = 1 - \left(4 - \frac{H}{C} - 2 \frac{O}{C} \right) L_{C-C} + \frac{H}{C} L_{C-H} - \frac{O}{C} L_{C-O},$$

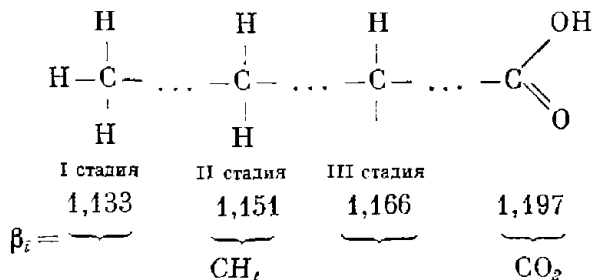
где H/C и O/C — атомные отношения соответствующих элементов в угле.

На рис. 30 изображена кривая [139] изменения атомных отношений углерода, водорода и кислорода в угле в процессе углефикации: на ранних стадиях выделяется преимущественно CO_2 , а начиная со стадии, отвечающей маркам углей Ж и К, в составе летучих все более преобладает метан. Ранней буроугольной стадии углефикации отвечает точка кривой на графике, соответствующая атомным отношениям $H/C = 1,11$ и $O/C = 0,4$. При использовании значений изотопических чисел связей нетрудно установить величину термодинамического изотопного фактора для органического вещества на этой стадии — $\beta_{\Sigma} = 1,165$.

Изменение изотопного состава угля в процессе углефикации можно проследить, подсчитывая величину β_{Σ} -фактора для каждой последующей стадии и сравнивая ее с исходной величиной: $\Delta C^{13} = (1 - \beta_{\Sigma_0}/\beta_{\Sigma})10^2$. При этом необходимо учитывать, что вследствие внутримолекулярного биогенного изотопного равновесия на различных ступенях процесса будет элиминироваться углерод различного изотопного состава.

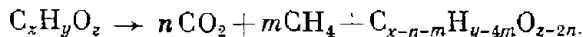
В виде CN_4 прежде всего удаляется углерод CN_2 -групп, затем углерод, имеющий две $C-H$ -связи, наконец, в сильно карбонизированном веществе в метан переходит углерод, имевший одну $C-H$ -связь.

Это можно изобразить следующим образом:



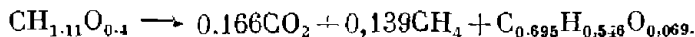
В виде двуокиси преимущественно отщепляется углерод, входящий в состав кислородсодержащих функциональных групп.

В целом процесс отделения летучих можно выразить реакцией



Рассмотрим изменение β_{Σ} -фактора в ходе углефикации, сообразуясь с графиком рис. 30. Выделим условно три стадии. Примем, что I на стадии, охватывающей процесс углефикации вплоть до образования углей марки Ж, метан образуется за счет углерода CH_3 -групп, характеризующегося значением β_{Γ} -фактора, равным 1,133. Как видно из рис. 30, элементарный состав угля в течение этого процесса изменяется от $\text{C}:\text{H}:\text{O} \approx 1:1,11:0,4$ до $\text{C}:\text{H}:\text{O} = 1:0,8:0,1$.

Отсюда



Следует отметить, что если известны атомные отношения $\text{C}:\text{H}:\text{O}$ для углей, составы которых отвечают началу и концу рассматриваемой стадии углефикации, то путем несложных преобразований можно получить выражение для коэффициентов n_{CO_2} и m_{CH_4} в уравнении процесса углефикации:

$$\begin{aligned}
 n_{\text{CO}_2} &= \frac{\left(\frac{\text{H}}{\text{C}}\right)_0 \left(\frac{\text{O}}{\text{C}}\right)_1 - \left(\frac{\text{H}}{\text{C}}\right)_1 \left(\frac{\text{O}}{\text{C}}\right)_0 \div 4 \left(\frac{\text{O}}{\text{C}}\right)_0 - 4 \left(\frac{\text{O}}{\text{C}}\right)_1}{8 - 2 \left(\frac{\text{H}}{\text{C}}\right)_1 - 4 \left(\frac{\text{O}}{\text{C}}\right)_1}, \\
 m_{\text{CH}_4} &= \frac{\left(\frac{\text{O}}{\text{C}}\right)_0 \left(\frac{\text{H}}{\text{O}}\right)_1 - \left(\frac{\text{H}}{\text{O}}\right)_0 \left(\frac{\text{O}}{\text{C}}\right)_1 + 2 \left(\frac{\text{H}}{\text{O}}\right)_0 - 2 \left(\frac{\text{H}}{\text{C}}\right)_1}{8 - 2 \left(\frac{\text{H}}{\text{C}}\right)_1 - 4 \left(\frac{\text{O}}{\text{C}}\right)_1}.
 \end{aligned}$$

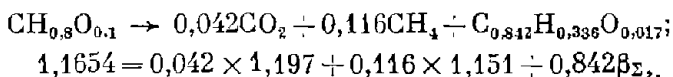
Величину термодинамического изотопного фактора к концу I стадии определяем из соотношения

$$1,1650 = 0,166 \times 1,197 - 0,139 \times 1,133 + 0,695\beta_{\Sigma,1}.$$

отсюда $\beta_{\Sigma_1} = 1,1654$ и, следовательно, величина изотопического смещения $\Delta\text{C}^{13} = -0,04\%$.

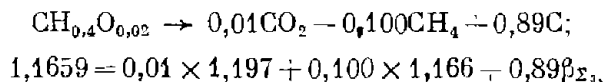
Уголь данного состава является исходным для следующей стадии углефикации, охватывающей этапы, отвечающие маркам углей К, ОС, и Т. Примем, что на этой стадии метан образуется преимущественно за счет углерода CH_2 -группы, характеризующегося величиной $\beta_i = 1,151$. Элементарный состав углей изменяется от $\text{C} : \text{H} : \text{O} = 1 : 0,8 : 0,10$ до $\text{C} : \text{H} : \text{O} = 1 : 0,4 : 0,02$.

Уравнение процесса углефикации имеет вид



Расчет дает величину $\beta_{\Sigma_2} = 1,1659$ для угля к концу II стадии. Изотопическое смещение по сравнению с исходным органическим веществом на ранней бурогольной стадии составляет $+0,09\%$.

Наконец, на последней антрацитової стадии:



откуда $\beta_{\Sigma} = 1,1656$ и $\Delta\text{C}^{13} = -0,06\%$.

Таким образом, расчет показывает, что изотопный состав угля в процессе углефикации изменяется крайне незначительно: вариации не выходят за пределы десятой доли процента, несмотря на отделение значительной массы летучих, изотопный состав углерода которых существенно отличается от углерода угля. Отсутствие отмечавшегося различными исследователями изменения изотопного состава углерода с увеличением степени метаморфизма угля связано, таким образом, с внутримолекулярной изотопной неоднородностью органического вещества.

Из последнего уравнения видно, что на антрацитової стадии метаморфизма каменных углей возможно выделение метана, несколько обедненного изотопом C^{12} относительно исходного угля. Случаи присутствия в газовых скоплениях изотопно тяжелого метана были действительно описаны. Например, в газах Северо-Западной Германии, генетически связанных с каменными углями, содержится метан с δC^{13} от $-2,49$ до $-2,85\%$ [222]. У. Коломбо, Ф. Газзаррини, М. Тайхмюллер и др. [128] десорбировали из антрацитов метан с δC^{13} от $-1,68$ до $-2,50\%$ при изотопном составе антрацита $-2,50\%$. В гуардакской соленосной толще Амударьинской синеклизы нами обнаружен метан, характеризующийся $\delta\text{C}^{13} = -2,64\%$ (Илотанская площадь, скв 1, $\text{J}_3\text{km} - \text{t}$). В нижнележащих отложениях здесь широко развиты угленосные пласты. Закономерности изменения изотопного состава газов в процессе углефикации обсуждаются в гл. VI, посвященной газам осадочных пород.

IV НЕФТЬ

Общие закономерности вариаций изотопного состава углерода нефти

Первые данные об изотопном составе углерода нефти были получены С. Вестом, Г. Крейгом, А. В. Трофимовым. Но основополагающей, по-видимому, следует считать известную работу С. Силвермена и С. Эпштейна [220]. Эти исследователи произвели сравнительный анализ изотопного состава нефтей различного возраста, а также природного газа и органического вещества из современных и древних осадков.

Изотопный анализ углерода нефтей СССР выполнен разными исследователями. Величины δC^{13} , как видно на рис. 31, не выходят за пределы 1%. Для отдельных районов этот диапазон еще уже. Так, все исследованные нефти Волго-Уралья (главным образом, по нашим данным для Пермского Приуралья) характеризуются δC^{13} от $-2,65$ до $-3,05\%$, т. е. колебания составляют всего 0.4%.

Дж. Хант и Э. Дегенс в обзорной работе, представленной на Симпозиум по стабильным изотопам в г. Лейпциге (1967 г.), суммировав результаты анализов изотопного состава нефтей, выполненных зарубежными исследователями, главным образом по североамериканским нефтям, отмечают более или менее плавную тенденцию их к обогащению легким изотопом с увеличением геологического возраста вмещающих отложений. Из монотонной зависимости

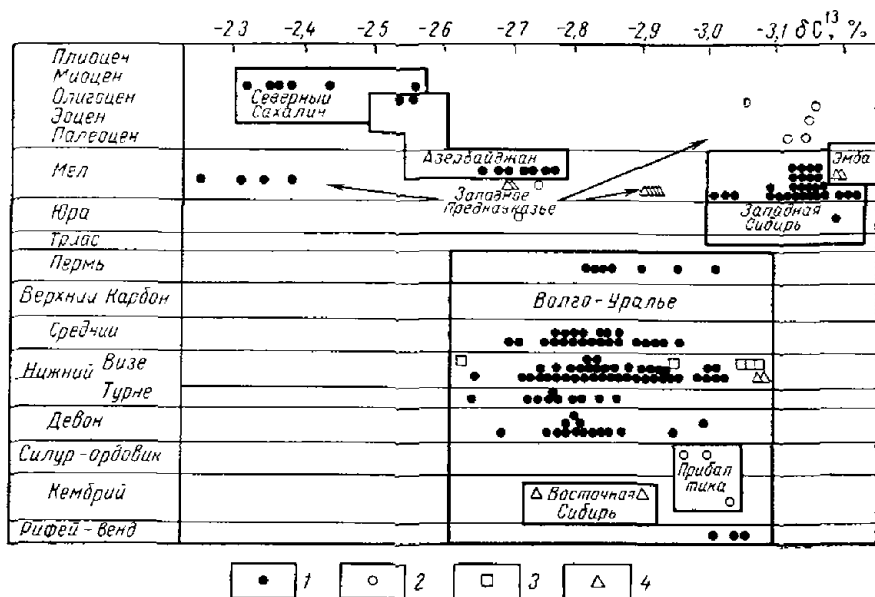


Рис. 31. Изотопный состав углерода нефтей из различных районов СССР по нашим данным (1), данным Т. А. Ботневой, П. Мюллера, Н. Маас [4] (2), В. С. Вышемирского, Е. Ф. Доильщикова [22] (3), Ф. А. Алексеева и др. (4)

выпадают пермо-триасовые нефти, относительно обогащенные изотопом C^{12} .

Следует отметить, что в свое время С. Силвермен и С. Эпштейн [220], исходя из сравнительно небольшого числа определений, указали на различие изотопного состава палеозойских и третичных нефтей. Среди палеозойских нефтей Пермского бассейна США, по данным К. Квенволдена и Р. Скварса [184], обнаруживается тенденция к обеднению более молодых нефтей легким изотопом (ордовик $-\delta C^{13} = -3,11\%$, силур $-\delta C^{13} = -3,03\%$, девон $-\delta C^{13} = -3,01\%$, миссисипиан $-\delta C^{13} = -2,99\%$, пенсильваниан $-\delta C^{13} = -2,94\%$, пермь $-\delta C^{13} = -2,82\%$). Т. А. Ботнева, П. Мюллер и Р. Глогочевский отметили, что полученные ими данные по третичным нефтям Предкавказья, Карпатского флиша (ПНР), пехштейна (ГДР) и кембро-силура Прибалтики показывают зависимость изотопного состава от возраста, аналогичную зависимости, указанной Дж. Хантом и Э. Дегенсом.

Вообще говоря, к корреляции изотопного состава углерода нефтей с их геологическим возрастом, точнее с возрастом вмещающих отложе-

ний, нужно подходить с осторожностью. Как известно, даже для установления каких-либо возрастных зависимостей углей и карбонатов требуются тысячи определений. Нефти же, в отличие от других полезных ископаемых, подвержены широкой миграции.

Следует отметить также, что пока не видно причин, которые могли бы обусловить регулярное изменение изотопного состава нефтей по разрезу. Изучение подобных зависимостей для карбонатов показало наличие закономерных вариаций их изотопного состава, который, однако, изменялся во времени не монотонно [29]. Если увязывать изменение изотопного состава нефтей с особенностями эволюции биосферы, то странно, что подобная тенденция явно отсутствует в углях. Более того, как показали исследования, проведенные нами совместно с А. Б. Роновым и А. М. Мигдисовым, изменение изотопного состава рассеянного органического вещества и битумоидов (по Русской платформе) отнюдь не характеризуется плавным увеличением содержания легкого изотопа от более молодых к более древним отложениям. Если изменение изотопного состава нефтей связывать со степенью их превращенности, то трудно представить механизм обогащения легким изотопом более древних нефтей. Обогащение нефтей тяжелым изотопом в результате каких-либо вторичных процессов также весьма проблематично, но тут возможны, по крайней мере, общие соображения, например диссипативная потеря легких фракций, отщепление изотопически легких низкомолекулярных углеводородов и т. п.

В пределах отдельных регионов зависимость изотопного состава от возраста носит гораздо более сложный характер. Так, в исследованных нами нефтях Пермского Приуралья наиболее изотопно легкие нефти относятся к рифейским отложениям, девонские нефти — более тяжелые, а каменноугольные — вновь изотопно легкие. В еще большей степени обогащены легким изотопом нижнепермские нефти. Кроме того, величины δC^{13} нефтей, относящихся к отложениям различных ярусов одной и той же системы, группируются вокруг средних значений. Иногда заметно различающихся между собой. Например, визейские нефти в среднем на 0,15% обогащены легким изотопом относительно турнейских нефтей нижнего карбона, а фаменская нефть изотопно легче франской нефти верхнего девона.

При сопоставлении нефтей Пермского Приуралья и Пермского бассейна США установлено, что додевонские нефти имеют приблизительно одинаковый изотопный состав (соответственно —3,02 и —3,05% [184]), но выше по разрезу характер его изменения заметно различен. Общим является лишь то, что в среднем палеозойские нефти того и другого района характеризуются приблизительно одинаковым интервалом значений $\delta C^{13}_{\text{со}}$ средней величиной, близкой к —2,9%, заметно отличаясь в этом отношении от третичных нефтей, например Калифорнии или Сахалина, для которых δC^{13} в среднем близки к (—2,4) — (—2,5%).

Таким образом, вряд ли имеет место регулярное изменение изотопного состава нефтей с геологическим возрастом, как полагали Дж. Хант и Э. Дегенс. Более существенным представляется то, что нефти, принадлежащие к одному району (нефтегазоносному бассейну), характеризуются относительно постоянством изотопного состава. В самом деле, изотопный состав нефтей из 52 месторождений Пермского Приуралья ограничен диапазоном δC^{13} от $-2,65$ до $-3,05\%$. Исследование изотопного состава нефтей ряда месторождений Тюменской области Западной Сибири (Самотлорское, Мегионское, Аганское, Варьеганское и др.) показало, что нефти нижнемелового и верхнеюрского комплексов относятся к числу изотопически легких, причем величина δC^{13} колеблется от $-3,00$ до $-3,21\%$. Такой же узкий диапазон вариаций, как видно из рис. 31, характерен и для других регионов. Исключение составляет район Предкавказья, где, по данным Т. А. Ботневой и др. [4], нефтя изотопно более легкие, чем изученные нами.

Таким образом, в первом приближении наблюдается некоторое единство изотопного состава нефтей, принадлежащих к определенному нефтегазоносному бассейну. Вероятно, уместно говорить также об отличии среднего изотопного состава нефтей продуктивных комплексов древних платформ, с одной стороны, и продуктивных комплексов эпигерциских платформ и зон нефтегазонакопления, прилегающих к областям молодой складчатости — с другой, т. е. ставить вопрос не в геохронологическом плане, а в геотектоническом. Чтобы убедиться в неслучайном характере наблюдаемых явлений, необходимо накопить значительный фактический материал по многим нефтегазоносным провинциям мира.

Исследования, выполненные до сих пор, касались в основном суммарного углерода нефти. Однако поскольку нефть не представляет собой индивидуальное соединение, изотопный состав суммарного ее углерода несет ограниченную информацию. В нем усреднены вариации изотопного состава многочисленных индивидуальных углеводородов, имеющих различную химическую историю. Новый шаг в геохимическом изучении нефтей мог быть сделан на пути более детального исследования изотопного состава индивидуальных углеводородов и фракций нефтей и на этой основе — более детального сопоставления распределения изотопов в отдельных компонентах нефтей и органического вещества.

В зарубежной литературе имелись отдельные сведения об изотопном составе углерода компонентов нефти. Было отмечено, что ароматические углеводороды изотопно тяжелее метановых [198, 220]. Асфальтены и смолы обогащены изотопом C^{13} по сравнению с нефтью в целом [219]. Отмечалась обогащенность твердых парафинов легким изотопом углерода. Эти результаты, однако, плохо сопоставимы, поскольку изучались различные компоненты в разных нефтях и разными исследователями. К тому же они немногочисленны и часто носят качественный характер.

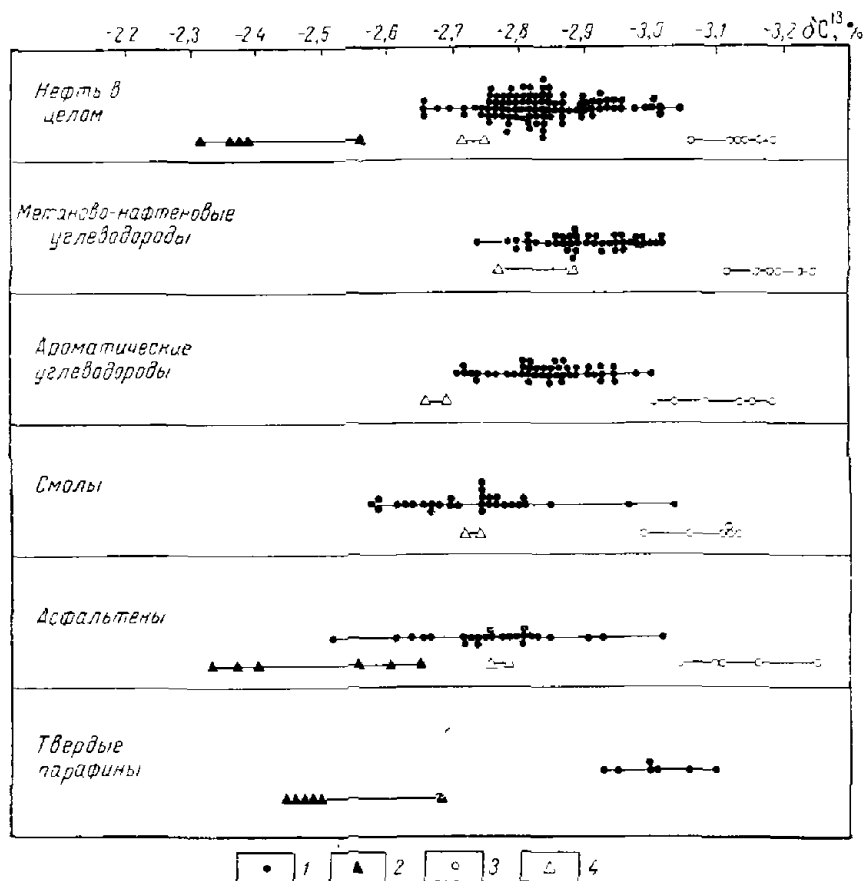


Рис. 32. Изотопный состав углерода компонентов нефтей из разных районов
 1 — Пермское Приуралье (палеозой); 2 — Северный Сахалин (мiocен); 3 — Западное Предкавказье (третичные) [4]; 4 — то же (мел) [7]

В нашей лаборатории с 1967 г. ведутся финансируемые объединением Пермнефть (главный геолог С. Н. Винниковский) исследования изотопного состава нефтей и газов месторождений Пермского Приуралья (северо-восточной части Волго-Уральской нефтегазопосной области), программа которых предусматривает анализ узкотемпературных фракций и компонентов нефтей. Исследования изотопного состава компонентов нефтей

одновременно с нами были начаты Т. А. Ботневой в сотрудничестве с учеными ГДР П. Мюллером, Р. Вингольцем и др. на базе масс-спектрометрической лаборатории Лейпцигского института стабильных изотопов (И. Маас, Р. Биркенфельд и др.) (рис. 32).

Изотопный состав углерода различных компонентов нефтей более конкретно и более подробно будет рассмотрен в следующих разделах. Даже из обобщенного графика видно, что изотопный состав углерода выделенных компонентов неодинаков. Ароматические углеводороды в среднем содержат изотопно более тяжелый углерод, чем метаново-нафтеновые (парафиново-нафтеновые). Правда, в узких фракциях нефти, как будет показано, соотношение может быть обратным. Смолы и асфальтены в нефтях Пермского Приуралья обогащены тяжелым изотопом углерода в среднем на 0,15% относительно суммарного углерода нефти. Подобная обогащенность C^{13} смол и асфальтенов, за немногим исключением, характерна для каждой нефти в отдельности. В нефтях Западного Предкавказья [4] смолы, как правило, обогащены тяжелым изотопом относительно суммарного углерода нефти, в то время как асфальтены ведут себя по-разному: в мезозойских нефтях они изотопно легче, а в третичных — тяжелее суммарного углерода нефти. В миоценовых нефтях Северного Сахалина, в которых асфальтово-смолистые компоненты были исследованы совместно, также наблюдается иногда различное соотношение между изотопным составом суммарного углерода нефти и углерода асфальтово-смолистой части (табл. 35). Высокомолекулярный твердый парафин в нефтях Пермского Приуралья и Северного Сахалина относительно обогащен легким изотопом углерода.

Таблица 35

Изотопный состав углерода верхнемиоценовых нефтей
Северного Сахалина (образцы Н. Б. Вассоевича)

Месторождение	Номер скважины	Пласт	Интервал, м	Плотность, ρ_{20}^0	δC^{13} , ‰			
					Нефть	Маслианная фракция	Смола + парафин	Твердый парафин
Центральное Сабо	43	VII	1222—1240	0.9263	—2.32	—2.30	—2.33	—2.47
То же	42	XX	2020—2044	0.8474	—2.56	—2.61	—2.56	—2.50
Кыдылацки	10	VII	1432—1438	0.8668	—2.37	—2.50	—2.37	—2.47
»	6	XI	2128—2138	0.8419	—2.38	—2.32	—2.65	—2.45
Тунгер	118	XX	2076—2125	0.8474	—	—2.54	—2.61	—2.68
Пильтун	18	II	449—459	0.8395	—2.38	—2.44	—2.40	—2.48

Статистическое сопоставление, произведенное на рис. 32, имеет ту ценность, что позволяет выявить характерные черты распределения изотопов углерода в компонентах различных нефтей. Например, вариации изотопного состава углерода в компонентах одной и той же нефти, или, лучше сказать, в компонентах нефтей, принадлежащих к единому продуктивному комплексу, значительно меньше, чем различия в изотопном составе разных нефтей. Кривые покомпонентного распределения изотопов углерода в различных нефтях как бы параллельно смещены. Так, наиболее изотопно тяжелые из числа представленных на графике (рис. 32) миоценовые нефти Сахалина содержат и наиболее тяжелые асфальто-смолистые компоненты и изотопно тяжелый парафин, хотя последний в самих сахалинских нефтях составляет, как и в других случаях, изотопно наиболее легкую компоненту. То же самое характерно для мезозойских и третичных нефтей Предкавказья. Т. А. Ботнева, П. Мюллер и И. Масс отметили: «В мезозойских нефтях, имеющих более тяжелый изотопный состав углерода, углерод также утяжелен во всех фракциях. В третичных отложениях суммарный углерод и углерод всех фракций облегчен» [4].

Указанный параллелизм в изотопном составе углерода отдельных компонентов в значительной степени снижает связь между изотопным составом суммарного углерода и количественным соотношением компонентов в нефтях.

Геологические факторы,
определяющие изотопный состав
нефти. Проблемы формирования залежей

Факторы миграции. Сейсмический фактор миграции и аккумуляции нефти

Привлекая изотопию углерода нефти и газа к обсуждению проблем формирования залежей, необходимо прежде всего обратиться к возможным механизмам мобилизации и аккумуляции углеводородов. Этот сложный вопрос еще не нашел удовлетворительного решения. У нас сложилось определенное представление о движущих силах первичной миграции. Главную роль в этом процессе, на наш взгляд, играет фактор, который можно было бы назвать сейсмическим. Здесь уместно сказать несколько слов об этом, поскольку в дальнейшем при обсуждении вопросов формирования залежей мы исходим из нашего понимания механизма первичной миграции, аккумуляции и рассеяния углеводородов.

Проблеме первичной миграции посвящена обширная литература, в подробный анализ которой мы не можем углубляться.

Первоначально предполагалось, что седиментационное уплотнение и в определенных случаях тектоническое сжатие пород приводят к выделению углеводородов вместе с отжимающейся водой в коллектор, в котором происходит аккумуляция их в залежь вследствие сил гравитационного всплывания. Перемещение углеводородов при этом предполагалось в капиллярно-жидком состоянии. Однако выяснилось, что адсорбционные и капиллярные силы, удерживающие углеводороды в породе, значительно превышают возможную величину составляющей сил гидростатического или тектонического сжатия.

Эксперименты по уплотнению пород и искусственных образцов в установках статического сжатия показали, что при условиях, моделирующих природные давления и концентрации углеводородов в породе, отжимается только вода.

Низкая фазовая проницаемость диспергированных углеводородов при реальных коэффициентах насыщения ими порового пространства нефтематеринских пород привела к мысли, что первичная миграция их осуществляется главным образом в водо- или газорастворенном состоянии (В. А. Успенский, 1954 г.; И. Б. Вассоевич и С. А. Радченко, 1955 г.). Было показано, что при высоких давлениях газы (CO_2 , CH_4 и др.) способны растворять нефтяные углеводороды, включая высокомолекулярные вплоть до смолистых веществ (М. А. Капельюшников, Т. П. Жузе, М. И. Гербер, С. Н. Белецкая). Однако при перенесении условий опытов на природные условия оказывается, что необходимые объемы газов существенно превосходят газогенерирующие возможности осадочных пород. Кроме того, для заметного растворения высокомолекулярных компонентов требуются давления, как правило, превышающие 400—600 кгс/см², в то время как многие нефтяные залежи формируются на глубинах 1500—2000 м (т. е. при давлениях 150—200 кгс/см²). Реально процесс генерации углеводородов происходит в водонасыщенной породе. Предполагалось, что присутствие газа увеличивает растворимость углеводородов в воде. Однако недавно были получены экспериментальные доказательства того, что повышение содержания газа в воде приводит к уменьшению растворимости жидких углеводородов [92].

В чистой воде газообразные и жидкие углеводороды обладают небольшой растворимостью. Растворимость их существенно увеличивается в присутствии ряда поверхностно-активных веществ, солей жирных кислот (мыл). На этой основе в ряде работ было развито представление о мицеллярном механизме первичной миграции и аккумуляции нефти (М. Ф. Двали, Е. Бейкер, В. Мейншейн, В. Кеннеди). Однако анализы содержания в подземных водах веществ, способствующих мицеллообразованию, показали, что концентрация их весьма невелика. Существенная разница в критической концентрации мицеллообразования для мыл высокомолекулярных жирных кислот, имеющей порядок 1000 мг/л, и действи-

тельной концентрацией их в водах, составляющей 10 мг/л, поставила под сомнение широкое значение механизации миграции углеводородов в водорастворенном состоянии [92].

Идея миграции нефти в виде истинных растворов или путем образования водорастворимых комплексов влечет за собой новую проблему — необходимость объяснить обратное выделение растворенных в воде углеводородов. Здесь также существуют значительные трудности (Г. Хобсон, 1961 г.; У. Коломбо, 1967 г.).

Создается впечатление, что идеи миграции углеводородов в водно-газорастворенном состоянии имеют слаботи, ограничивающие возможности всестороннего объяснения на этой основе реального процесса миграции и аккумуляции углеводородов. Это заставляет вновь обратиться к механизму первичной миграции в капельно-жидком состоянии. Т.П. Жузе и др. [92] предположили, что перспективным может оказаться механизм переноса углеводородов в виде тонкодисперсной эмульсии. Размер капель эмульсии ксенола в воде, экспериментально определенный в одной из цитируемых этими исследователями работ, составляет 0,02—0,04 м, что меньше размера пор глинистых пород. Но в этом случае вновь возникает вопрос о механических силах, способных преодолеть молекулярные и поверхностные силы сцепления, парализующие подвижность рассеянных углеводородов в порах пород.

Следует иметь в виду, что механизм первичной миграции углеводородов должен иметь достаточно общий характер, поскольку нефтегазоаккумуляция — весьма распространенное явление в природе. Но, с другой стороны, залежи нефти встречаются не везде. Иногда они отсутствуют на очень больших территориях.

Любое явление неповсеместного характера должно содержать в себе некоторое ограничение. Таким ограничением с точки зрения химического аспекта нефтеобразования считается достижение органическим веществом определенной стадии превращения. Но этого недостаточно. Подобный ограничивающий фактор должен содержаться в механизме первичной миграции и аккумуляции углеводородов.

В подземных водах по подсчетам В. М. Швеца [114] содержится $2,5 \times 10^{12}$ т органических веществ. Это сопоставимо с величиной мировых запасов нефти ($1,5 \cdot 10^{12}$ т, по Н. Б. Вассоевичу). Причем эта цифра отражает текущую концентрацию органического вещества в водах, поддерживаемую на определенном уровне еще на три порядка большим запасом органического вещества в породах ($3,5 \cdot 10^{15}$ т). При таких соотношениях с количественной стороны кажется допустимым, что нефть образовалась непосредственно из органического вещества, содержащегося в пластовых водах. Тем более, что в пластовых водах (вне нефтяных месторождений) имеется заметное количество высокомолекулярных жирных кислот, нафтенных кислот, фенолов, т. е. соединений, весьма близких

по своей структуре к углеводородам нефти. Если последние и образуются, то аккумуляция их, очевидно, не происходит. Иначе территориальная распространенность нефтей была бы равномерной, поскольку содержание тех же нафтеных кислот (1,9 мг/л) и фенолов (1,1 мг/л) в грунтовых водах и водах нефтеносных артезианских бассейнов лишь не намного меньше, чем в подземных водах нефтегазовых месторождений (соответственно 0,5—6,6 и 0,6—3,0 мг/л) [114]. Другими словами, то или иное скопление нефти должно было бы содержаться в каждой подходящей ловушке любого региона. Поскольку этого не происходит, значит образующиеся таким путем в коллекторе рассеянные углеводороды не успевают сконцентрироваться и удаляются из недр с подземными водами через области их разгрузки. Точно такой же должна быть судьба углеводородов, мигрирующих в коллектор из нефтематеринских отложений, если они поступают непрерывно.

Очевидно, процессы генерации и диссипации в среднем сбалансированы и лишь резкое увеличение притока углеводородов в короткий промежуток времени может привести к образованию их скоплений. Короче говоря, для эмиграции и скопления углеводородов нужны некоторые особые обстоятельства. Такие особые обстоятельства, отвечающие в то же время условию широкой геологической распространенности, мы находим в проявлении тектонической деятельности. Но мы хотим обратить внимание не на крупномасштабные проявления тектонизма, не на последствия его более или менее длительного действия, такие, как изменение структурного плана или гипсометрического положения отложений, изменение текстурных особенностей пород (уплотнение, трещиноватость), состава и гидродинамики подземных вод и т. д., а на моментальное проявление тектонической активности, выражающейся в сейсмических колебаниях. В современных сейсмически активных районах колебания почвы регистрируются практически непрерывно. Например, в течение 10 лет в Южной Калифорнии число землетрясений с магнитудой $M > 5$ составило 10, с $M \geq 4.0$ достигло 115, с $M \geq 3.0$ равнялось 832 и т. д. (Б. Гутенберг, Ч. Ф. Рихтер, 1961). Существует эмпирическая зависимость связывающая повторяемость землетрясений N с их магнитудой. В частности, для упомянутого района она имеет следующий вид: $\lg N = 4,77 - 0,85 M$. Следовательно, в сейсмически активных районах число землетрясений, включая слабые ($M \geq 1$), достигает 10^4 год^{-1} . Необходимо отметить, что эта цифра характеризует в общем умеренно сейсмичный район. Так, если в Южной Калифорнии за 10 лет не было зарегистрировано ни одного землетрясения с магнитудой, превышающей 7.5, то в Японии за период 1897—1907 гг. только землетрясений с $M \geq 8$ было 14.

Механизм действия сейсмических колебаний аналогичен действию «встряхивания». Подобно тому как сцепленные трением песчинки не проскакивают сквозь ячейки неподвижного сита, но нацело просеиваются

при встряхивании, диспергированные углеводороды перемещаются в породе в результате сейсмического колебания, на мгновение освобождаясь от сил сцепления капиллярного или сорбционного характера.

Мы предприняли следующий опыт (эксперимент проводил студент Ю. Красавин в рамках курсового проектирования, 1969 г.). Два образца керна алевролитового песчаника пористостью 6 и 12% полностью обезжизнились путем нагрева в вакууме и насыщались керосином. Затем при помощи полупроницаемой мембраны керосин вытеснялся водой. Оставшаяся в образце часть керосина дальнейшему вытеснению водой не поддавалась, т. е. ее фазовая проницаемость при данном коэффициенте «нефтенасыщенности» была равна нулю. Затем устройство с керном было помещено на вибростол, где выдерживалось в течение 8 ч, при частоте колебаний 20 с^{-1} и амплитуде 0,05 см. В результате из кернов выделилось еще приблизительно 85% оставшегося в них керосина. Если принять во внимание данные о характере колебательных движений в сейсмически активных районах, то легко подсчитать, что описанная виброобработка соответствует пребыванию в условиях такого района в течение приблизительно 5000—10 000 лет.

Существуют сведения о реальном проявлении в естественных условиях мобилизующего углеводороды действия сейсмического фактора. А. Леворсен [78] приводит пример, когда в результате землетрясения Техачапи — Бейкерсфилд в Калифорнии в 1953 г. вдвое увеличилась добыча нефти в течение нескольких недель на одном из месторождений близ Маунтин-Вью. Некоторые геологи отмечали возможное влияние землетрясений на характер движения подземных флюидов, в том числе на миграцию углеводородов. Приводились данные, свидетельствующие о связи нефтегазобитумопроявлений с неотектоническими движениями [70, 87, 112] — обычно в подтверждение соображений о возможности вертикальной миграции (раскрытие трещин). А. Леворсен допускал, что изменения пластового давления, вызванные приливно-отливными возмущениями или колебаниями атмосферного давления, т. е. микросейсмы, могут способствовать процессам миграции и аккумуляции нефти [78].

Следует подчеркнуть, что мы не отождествляем сейсмический фактор ни с землетрясениями, отражающими более узкое понятие, ни с микросейсмами, действующими везде и всегда. Но главное, как нам кажется, это то, что сейсмический фактор следует рассматривать не как способствующий, а как определяющий саму возможность процесса миграции и аккумуляции углеводородов.

Именно при таком подходе некоторые проблемы приобретают удовлетворительное толкование.

1. Достигается единство механизма первичной миграции и аккумуляции углеводородов. Отпадает необходимость связывать два аналогичных

по своей сути процесса в одном случае с образованием растворов, в другом случае — с их распадом. Наиболее подходящей для миграции формой вещества являются мельчайшие капли или частицы. Однако значение связанной системы вода — нефть — газ в механизме миграции, очевидно, также велико и прежде всего в том, что касается экстрагирующего действия. Транспортирующая роль газа, возможно, состоит не в образовании газового раствора, а в механизме наподобие флотации.

2. В соответствии с развиваемым здесь принципом образование скоплений требует, чтобы непрерывное генерирование углеводородов не сопровождалось непрерывной отдачей их в пласт-коллектор. В связи с этим приобретает важное значение способность нефтематеринских пород не только генерировать углеводороды, но и, в отличие от коллекторов, удерживать их в тектонически спокойные периоды и интенсивно отдавать в коллектор под действием сейсмического встряхивания. Лавинный переход рассеянных углеводородов в коллектор и быстрое перемещение их в нем благодаря тому же сейсмическому механизму приводит в течение короткого периода сейсмической активности к образованию газонефтяных линз. Последние, обладая сплошной фазой, перемещаются по пласту и, достигая ловушки, образуют и наращивают залежь.

Углеводороды, которые в силу разных причин (например, вследствие седиментационного уплотнения глин, выделения в виде газового раствора) переходят из нефтегенерирующих пород в коллектор в виде постоянного, но чрезвычайно разреженного потока, равно как углеводороды, образующиеся в самом коллекторе, остаются в рассеянном состоянии, создавая углеводородный фон пластовых вод, и удаляются благодаря движению подземных вод через области разгрузки.

Простой расчет показывает, что если главная фаза нефтеобразования длится, например, 10 млн. лет, то при непрерывной отдаче углеводородов поток, приходящийся на 1 кг материнской породы при среднем содержании органического вещества в породе 20 г/кг и степени преобразования его в углеводороды 25%, составит $0,5 \cdot 10^{-6}$ г/кг·год. При минимальной скорости продвижения подземных вод 0,1 см/год и средней растворимости углеводородов в воде 10 мг/л углеводородный поток, выносимый подземными водами через области разгрузки, составит 10^{-3} г/л·год. Следовательно, углеводородный поток из нефтематеринских пород должен иметь интенсивность, в десятки тысяч раз превосходящую среднее ее значение, чтобы углеводороды получили возможность аккумулироваться в коллекторе. В нашем примере это означает, что в течение всего времени нефтегенерации время, приходящееся на периоды нефтеотдачи, в сумме не превышает тысячи лет.

Возможно, что свойство нефтематеринских пород накапливать углеводороды и интенсивно отдавать их в коллектор более, чем какое-либо другое, определяет их нефтепроизводящее значение в разрезе. Повышен-

ное содержание органического вещества или большая каталитическая активность глины не имеют столь принципиального значения.

3. Поскольку сейсмические колебательные движения захватывают весь объем осадочных пород, отложившихся к периоду данного тектонического этапа, очевидно, что формирование залежей (при наличии подходящих условий в смысле содержания и превращенности органического вещества) должно происходить по всему разрезу одновременно. На наш взгляд, это лучше всего объясняет, почему в одних районах продуктивен в той или иной степени весь разрез, а в других продуктивные горизонты отсутствуют.

Н. А. Кудрявцев сформулировал эту проблему следующим образом: «Многоэтажность нефтяных и газовых месторождений вместе с приуроченностью нефтеносных территорий к глубинным разломам представляет характернейшую их особенность, совершенно необъяснимую с позиций органической теории. Почему на протяжении ряда геологических периодов и даже эр образование нефти из органического вещества приурочивается к определенным территориям, обладающим специфическими чертами тектоники, но резко отличающимися друг от друга по составу, самому характеру и условиям накопления нефтеносных отложений, причем на протяжении геологического времени состав последних не менее резко меняется почти на каждой из этих территорий — совершенно непонятно» [71]. Чаще всего присутствие нефти во многих горизонтах одного и того же месторождения объясняли развитием процессов вертикальной миграции. Но результаты изотопного анализа нефтей показывают, что залежи, относящиеся к различным стратиграфическим комплексам, содержат нефть разных генетических типов [49].

4. Роль сейсмичности в качестве фактора эмиграции углеводородов и формирования залежей согласуется с известной приуроченностью нефтегазоносных областей к тектонически подвижным геоструктурным элементам. Окраинные части платформы, вовлеченные в геосинклинальный процесс, представляют собой в течение соответствующего тектонического цикла сейсмически активные зоны. Во внутренних частях платформ нефтегазоносные провинции могут формироваться на базе авлакогенов или инверсионных по отношению к ним структур. Сейсмическая активность на платформах может быть вызвана магматической деятельностью, например образованием трапповой формации. Локальные нефтепроявления возможны в связи с формированием пнтрुзий, в том числе даек, кимберлитовых трубок. Сейсмичность локального характера должна сопровождать рост соляных куполов. А. Леворсен писал: «Развитие соляных куполов может объяснить только образование ловушек, но не происхождение залежей» [78].

Если иметь в виду локальную сейсмичность, которую вызывает рост соляного купола, можно говорить о том, что развитие соляных куполов объясняет не только образование ловушек, но и происхождение соляно-

купольных месторождений. Подобно этому объяснимы вызывавшие недоумение нефтепроявления в породах, прилегающих к кэмберлитовым трубкам, при отсутствии признаков нефтегазоносности в соответствующих отложениях, удаленных от трубок. Формирование валов, как правило, трассирующих разломы фундамента, также, очевидно, не ограничивается образованием благоприятных структурных ловушек, но одновременно благодаря сопровождающей тектогенез сейсмичности приводит к мобилизации углеводородов и формированию залежей.

Таким образом, связь нефтяных месторождений с тектонически активными областями и глубинными разломами, а также локализация нефтепроявлений в зоне внедрения в осадочный чехол интрузивных образований и соляных штоков, отмечавшиеся рядом исследователей и часто полемически связывавшиеся с химической историей нефти, с неорганическим ее происхождением, является, на наш взгляд, естественным проявлением характерного кинематического механизма формирования нефтяных залежей.

Н. Б. Вассоевич и др. [10] сформулировали историко-геолого-геохимический метод оценки перспектив осадочных бассейнов на нефть и газ: «Сущность метода сводится к определению нефтепроизводящего потенциала пород, слагающих данный осадочный бассейн. В первую очередь выделяются толщи с повышенным содержанием органического вещества, особенно того типа, который способен генерировать углеводороды. Далее определяется уровень катагенетического преобразования пород. С точки зрения нефтегазоносности наиболее перспективна та часть нефтематеринской толщи, которая находилась или находится на уровне среднего катагенеза, когда происходит углефикация органического вещества, отвечающая маркам углей Д, Г и Ж. Часть нефтематеринских слоев, находящаяся еще на стадии раннего катагенеза, способна генерировать только газ, т. е. не участвует в процессе нефтеобразования, а достигая стадии преобразования выше средней, уже реализовала свои нефтегенерационные способности, и ее современная роль сводится только лишь к генерации газа. Для возникновения нефтяных залежей необходимо, чтобы ловушки были сформированы до главной фазы нефтеобразования или, по крайней мере, до ее завершения».

В свете сказанного выше этот комплекс прогнозных признаков, на наш взгляд, должен быть дополнен указанием на конкретный источник сейсмичности, действовавшей в период главной фазы нефтеобразования.

Распространенность изотопов углерода нефти по площади и по разрезу нефтеносной области. Генетические типы нефтей

Изотопный состав углерода нефтей был подробно исследован на месторождениях крупного региона, включающего восточное окончание Русской платформы и часть Предуральяского прогиба, территориально

ограниченные Пермской областью и прилегающими районами. Основными тектоническими элементами этого региона являются Камский свод на севере, Верхнекамская впадина на западе, Пермско-Башкирский свод, отделенный от Татарского свода Бирской седловиной, на юге, а также находящиеся в пределах Предуральяского прогиба Соликамская и Юрезано-Сылвенская депрессии (рис. 33).

Промышленная нефтеносность области связана с продуктивными горизонтами в отложениях девона, карбона и перми. Обильные нефтепроявления установлены в додевонских (верхнепротерозойских) отложениях.

В табл. 36 приведены средние величины δC^{13} углерода нефтей исследованных залежей месторождений Пермского Приуралья. Н. Г. Кузнецова показала, что изотопный состав углерода нефтей гидродинамически единого продуктивного горизонта, отобранных из различных скважин и в разное время, варьирует весьма незначительно, отличаясь в этом отношении от газов, в разных пробах которых, взятых иногда из одной залежи, наблюдаются заметные изотопические смещения.

Все месторождения, в которых были исследованы нефти пермских отложений (артинского и сакмарского ярусов), расположены в пределах Предуральяского прогиба. Вмещающие отложения представлены преимущественно карбонатными породами — известняками и доломитами. Для известняков характерно органическое происхождение и рифовые постройки. Выше, в отложениях кунгурского яруса, а на платформе — в артинских отложениях появляются сульфаты — в основном ангидриты. Глубина исследованных залежей от 950 до 1600 м.

Имеется определенная закономерность изменения изотопного состава пермских нефтей, распространенных вдоль Предуральяского прогиба. Изотопно наиболее легкая нефть обнаружена в Дуринском месторождении ($\delta C^{13} = -3,02\%$); к югу от него происходит постепенное обогащение нефтей изотопом C^{13} : Голубятское месторождение — $\delta C^{13} = -2,96\%$, Капальнинское месторождение — $\delta C^{13} = -2,90\%$, Комарихинское месторождение — $\delta C^{13} = -2,86\%$. Месторождения, расположенные севернее Дуринского, также обогащены изотопом C^{13} . Всеволодо-Вильвенское — $\delta C^{13} = -2,84\%$, Яборовское — $\delta C^{13} = -2,83\%$.

Сопоставление изотопного состава нефтей с параметрами, характеризующими ее свойства и условия залегания (см. табл. 36), показывает, что соответствующая связь отсутствует.

Среднекаменноугольный продуктивный комплекс включает каширский и верейский продуктивные горизонты московского яруса и продуктивные отложения башкирского яруса. К нему относят намюрские нефти нижнего карбона, образующие, как правило, общие намюрско-башкирские залежи. Коллекторами служат карбонатные породы.

Изотопный состав среднекаменноугольных нефтей Пермской области несколько изменяется в направлении с севера на юг. Изотопически

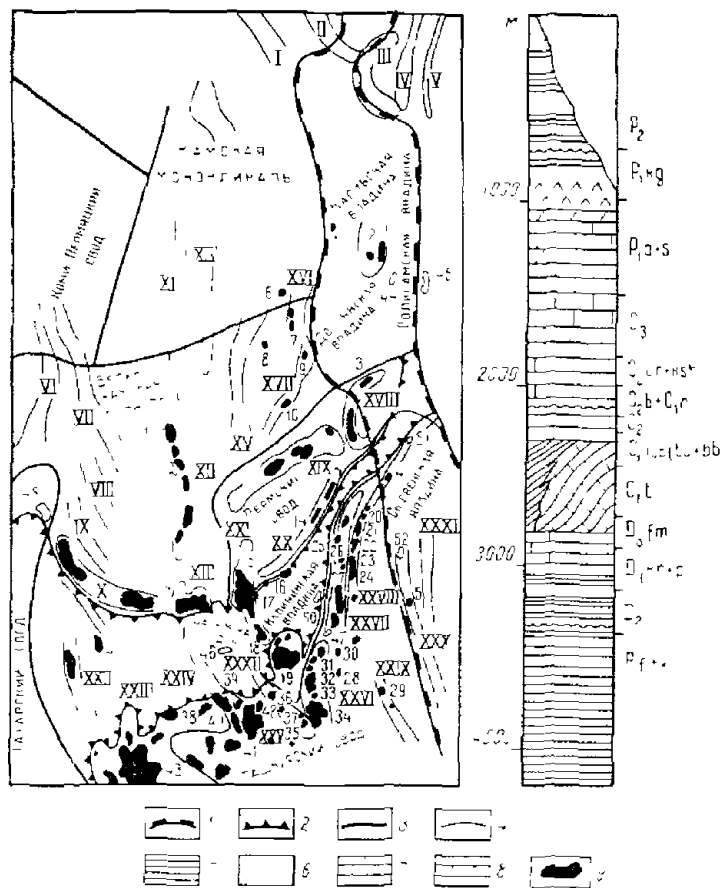


Рис. 33. Тектоническая схема, нормальный разрез и размещение последованных нефтяных месторождений на территории Пермской области и прилегающих районов Удмуртии, Татарии и Башкирии

Тектонические элементы второго порядка: I — Кельтменский вал, II — Ксенофонтово-Колвинский вал, III — Подлюдовская антиклинальная полоса, IV — Говорухинско-Немыдская антиклинальная полоса, V — Белгурско-Бершшская антиклинальная полоса, XIII — Ножовский структурный выступ, валы: VI — Неодольский, VII — Кулигинский, VIII — Дебесский, IX — Зуринский, X — Княгооский, XI — Кочевский, XII — Верещагинский, XIV — Кудымкарский, XV — Воскресенский, XVI — Майковский, XVII — Васильевский, XVIII — Ярино-Каменнолоцкий, XIX — Краснокамско-Полазненский, XX — Лобановский, XXI — Осицкий, XXII — Андреевский, XXVI — Чернушинский, XXVII — Мазунинский, XXVIII — Веслянский, XXIX — Дороховский, XXX — Тулумбасовский, XXXI — Веревоцкий, XXXII — Батырбайский вал. Исследованные месторождения и разветочные площади (цифры на схеме): 1 — Касийское, 2 — Дурианское, 3 — Ольховское, 4 — Комарихинское, 5 — Бруснянское, 6 — Туначевское, 7 — Майкорское, 8 — Романшорское, 9 — Чермозное, 10 — Кузьминское, 11 — Сивьянское, 12 — Ножовское, 13 — Краснокамское, 14 — Козубаевское, 15 — Осианское, 16 — Рассветовское, 17 — Елпачихинское, 18 — Тулвинское, 19 — Батырбайское, 20 — Елпачинское, 21 — Ожгинское, 22 — Кылаовское, 23 — Ергачинское, 24 — Лужковское, 25 — Кукуштанское, 26 — Лазуковское, 27 — Троельжанское, 28 — Тартинское, 29 — Дороховское, 30 — Аспивское, 31 — Красногорское, 32 — Северо-Таньшанское, 33 — Таньшанское, 34 — Павловское, 35 — Етшское, 36 — Дубовогорское, 37 — Степановское, 38 — Гожанское, 39 — Бирьянское, 40 — Гондревское, 41 — Кудинское, 42 — Аряжское, 43 — Арланское, 44 — Яйинская площадь, 45 — Всеволодо-Вильневская, 46 — Безымная, 47 — Кулигинская, 48 — Красногорская, 49 — Гремьянское, 50 — Выричская площадь, 51 — Копальнинская площадь, 52 — Тазовская. 1—4 — границы Предуральского прогиба, Камско-Кизельской впадины, тектонических элементов I и II порядков; 5 — глины; 6 — алевролиты; 7 — известняки; 8 — доломиты; 9 — месторождения

XXIII — Пивасовский, XXIV — Куединский, XXV — Дубовогорский, XXVI — Чернушинский, XXVII — Мазунинский, XXVIII — Веслянский, XXIX — Дороховский, XXX — Тулумбасовский, XXXI — Веревоцкий, XXXII — Батырбайский вал. Исследованные месторождения и разветочные площади (цифры на схеме): 1 — Касийское, 2 — Дурианское, 3 — Ольховское, 4 — Комарихинское, 5 — Бруснянское, 6 — Туначевское, 7 — Майкорское, 8 — Романшорское, 9 — Чермозное, 10 — Кузьминское, 11 — Сивьянское, 12 — Ножовское, 13 — Краснокамское, 14 — Козубаевское, 15 — Осианское, 16 — Рассветовское, 17 — Елпачихинское, 18 — Тулвинское, 19 — Батырбайское, 20 — Елпачинское, 21 — Ожгинское, 22 — Кылаовское, 23 — Ергачинское, 24 — Лужковское, 25 — Кукуштанское, 26 — Лазуковское, 27 — Троельжанское, 28 — Тартинское, 29 — Дороховское, 30 — Аспивское, 31 — Красногорское, 32 — Северо-Таньшанское, 33 — Таньшанское, 34 — Павловское, 35 — Етшское, 36 — Дубовогорское, 37 — Степановское, 38 — Гожанское, 39 — Бирьянское, 40 — Гондревское, 41 — Кудинское, 42 — Аряжское, 43 — Арланское, 44 — Яйинская площадь, 45 — Всеволодо-Вильневская, 46 — Безымная, 47 — Кулигинская, 48 — Красногорская, 49 — Гремьянское, 50 — Выричская площадь, 51 — Копальнинская площадь, 52 — Тазовская. 1—4 — границы Предуральского прогиба, Камско-Кизельской впадины, тектонических элементов I и II порядков; 5 — глины; 6 — алевролиты; 7 — известняки; 8 — доломиты; 9 — месторождения

Средний изотопный состав углерода нефти из месторождений
Пермского Приуралья

Месторождение (площадь)	Стратигра- фический комплекс	Глубина, м	Вмещающие отложения	Плотность, г/см ³	Содержание, %			$\delta^{13}C$, ‰
					сера	асфаль- тены	смола	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Комарихинское	P _{1a}	945	Карбонаты	—	—	—	—	—2,86
»	C _{2vr}	1603	»	—	—	—	—	—2,84
»	C _{1tl}	1950	Терригенные	0,781	0,51	Отс.	3,07	—2,76
»	C _{1t}	2053	Карбонаты	0,805	1,10	»	5,03	—2,66
Ожгинское	C _{2b}	—	»	—	—	—	—	—2,72
»	C _{1jsp}	1620	Терригенные	0,8328	0,39	0,04	6,29	—2,68
Дуринское	P _{1a}	—	Карбонаты	0,8263	0,71	0,21	6,64	—3,02
»	C _{2t}	1951	»	0,8405	0,67	0,66	9,36	—2,84
»	C _{2b} — C _{1n}	1925	»	0,8633	0,76	1,10	11,68	—2,87
»	D _{3fm}	2131	»	0,8396	0,72	1,40	9,58	—2,98
Осинское	C _{2b}	1029	»	0,8733	2,34	2,60	11,99	—2,90
»	C _{2n}	1431	»	0,8668	2,27	2,62	8,92	—2,91
Гондыревское	C _{2b}	989	»	0,8831	2,24	—	—	—2,78
»	C _{1t}	1310	Терригенные	—	—	—	—	—2,84
»	C _{1bb}	1321	»	—	—	—	—	—2,76
»	C _{1t}	1339	Карбонаты	0,8861	2,44	2,96	21,07	—2,77
Ножовское	C _{1tl}	1525	Терригенные	0,9054	3,27	4,63	20,08	—2,88
»	C _{1jsp}	1541	»	0,8947	3,01	3,63	19,20	—2,91
Тульинское	D _{3p}	2123	»	0,9042	2,67	7,45	26,36	—2,80
Романшорское	C _{1bb} — tl	1770	»	0,8972	2,11	—	—	—2,94
»	C _{1jsp}	1770	»	0,9105	2,21	9,39	20,37	—2,87
Русаковское	C _{1tl}	1772	»	0,8442	1,02	0,78	11,86	—3,02
Тартинское	C _{1tl}	1458	»	0,8589	1,45	—	—	—2,81
Дороховское	D _{3fm}	2110	Карбонаты	0,8810	1,84	2,54	15,10	—2,80
Чермозское	C _{1bb}	1836	Терригенные	0,8942	2,27	—	—	—3,01
Всеволодо-	P _{1s}	1600	Карбонаты	0,8091	0,40	—	—	—2,84
Вильевское								
Северо-	C _{1t}	1541	»	0,8736	2,13	—	—	—2,84
Танышское								
То же	C _{1tl}	1427	Терригенные	0,8780	1,97	—	—	—2,80
Кулигинское	C _{1tl}	1604	»	0,8598	1,18	—	—	—2,78
»	D _{3kn} + p	2279	»	0,8955	1,94	—	—	—2,81
Краснокамское	C _{2b} + vr	1124	Карбонаты	0,8493	1,08	1,74	7,04	—2,93
»	D ₃	1725	Терригенные	0,8456	0,64	2,71	10,79	—2,84
Константи- новское	C _{2vr} + ksh	1069	Карбонаты	0,8808	2,05	3,72	15,47	—2,78
Ергачинское	C _{1tl}	—	Терригенные	—	—	—	—	—2,66
Батырбайское	C _{2b}	1124	Карбонаты	0,8754	2,27	3,17	15,27	—2,85
»	C _{1tl}	1410	Терригенные	0,8838	2,51	4,30	14,29	—2,92
Павловское	C _{2vr}	1045	Карбонаты	0,8634	1,78	1,91	11,25	—2,76

Месторождение (площадь)	Стратигра- фический комплекс	Глубина, м	Вмещающие отложения	Плотность, г/см ³	Содержание, %			$\delta^{13}C$, ‰
					угли	асфаль- тены	смоли	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Павловское	C ₂ b	1047	Карбонаты	0,8823	2,30	2,83	15,28	-2,78
»	C _{1tl}	1402	Терригенные	0,8813	1,98	4,37	11,14	-2,81
»	C _{1bb}	1423	»	0,9072	2,34	6,12	14,30	-2,80
»	C _{1t}	1444	Карбонаты	0,9132	3,01	4,90	15,97	-2,80
Копаньинское	P _{1s}	1080	»	0,8876	2,19	1,67	8,14	-2,90
Яборовское	C _{1t}	1898	»	0,8039	0,09	отс.	1,82	-2,87
Кыласовское	C _{2vr}	1311	»	0,8862	1,14	3,40	9,50	-2,85
Яборовское	P _{1s}	1002	»	0,8492	0,67	0,74	5,11	-2,83
Центральная	P _{1a} +s	577	»	0,8692	2,12	0,91	6,54	-2,83
Танышское	C _{2vr} → ksh	1020	»	0,8696	2,16	2,66	12,61	-2,83
»	C ₂ b	1051	»	0,8768	1,99	3,06	9,55	-2,79
»	C _{1tl}	1433	Терригенные	0,8749	1,84	4,15	12,32	-2,83
»	C _{1bb}	1421	»	0,8832	1,96	4,83	12,99	-2,82
»	C _{1t}	1462	Карбонаты	0,8809	2,1	2,30	29,38	-2,81
Гремихинское	C _{1j} sp	1385	Терригенные	0,904	2,63	2,07	22,54	-2,94
Елкинское	»	1502	»	0,803	1,09	отс.	5,05	-2,93
Кузьминское	»	1720	»	0,853	1,35	1,89	22,03	-2,85
Лазуковское	»	1758	»	0,908	2,33	3,74	15,72	-2,98
Лужковское	»	1612	»	0,858	1,91	0,78	10,02	-3,00
Ольковское	»	1838	»	0,815	0,54	—	4,75	-2,90
Степановское	»	1394	»	0,816	1,87	1,00	16,01	-2,87
Тукачевское	»	1715	»	0,874	1,63	3,02	14,55	-3,01
Троельжанское	»	1694	»	0,862	1,78	1,46	9,38	-2,84
Яйвинское	»	2522	»	0,837	0,27	отс.	3,84	-2,92
Брусвянское	C ₂ b	1603	Карбонаты	0,819	0,89	сл.	4,53	-2,84
Сивинское	»	1316	»	0,895	1,88	9,64	15,25	-2,93
»	Rf	2788	»	0,955	0,33	8,98	19,62	-3,05
Ашинское	C _{1j} sp	1501	Терригенные	—	—	—	—	-2,78
»	D ₃ fm	1900	Карбонаты	0,895	2,49	1,50	16,75	-2,70
»	D ₃ kn	2205	»	0,908	2,13	12,39	17,55	-2,78
»	D ₃ p	2203	Терригенные	—	—	—	—	-2,84
Безмянная площадь	D ₃ p	2220	»	0,939	2,68	5,82	24,94	-2,78
Дубовогорское	»	2167	»	0,879	1,85	3,96	13,77	-2,84
Северокамское	»	1811	»	—	—	—	—	-2,95
Аряжское	C _{1t}	1388	Карбонаты	0,910	3,67	3,65	28,35	-2,77
Голубятское	P _{1a}	945	»	0,951	3,18	5,93	11,85	-2,96
Этышское	C _{1j} sp	1329	Терригенные	0,896	2,24	4,58	20,93	-2,85
»	C _{1t}	1388	Карбонаты	0,930	3,55	8,44	24,25	-2,77
Рассветовское	C ₂ b	1328	»	0,907	3,76	5,42	26,98	-2,81
»	C _{1t}	1716	»	—	—	—	—	-2,75
Распбское	C ₂ b	1495	»	0,920	1,10	4,68	20,20	-2,95
»	C _{1j} sp	1770	Терригенные	0,816	0,69	отс.	5,44	-2,89

наиболее легкий углерод имеют нефти севернее и северо-восточнее Пермского свода — месторождения Касибское ($\delta C^{13} = -2,95\%$) и Сивинское ($\delta C^{13} = -2,93\%$). В пределах Пермского свода, изотопный состав среднекаменноугольных нефтей характеризуется величиной $\delta C^{13} = -2,90\%$ (Осинское месторождение). На месторождениях, примыкающих к южному борту Камско-Кинельской системы, среднекаменноугольные нефти имеют $\delta C^{13} = -2,85\%$ (Батырбайское и Кыласовское месторождения). Наконец, на территории Пермско-Башкирского свода, в южной части области, среднекаменноугольные залежи содержат наиболее изотопно тяжелую нефть — месторождения Таныпское ($\delta C^{13} = -2,80\%$). Павловское ($\delta C^{13} = -2,77\%$). Гондыревское ($\delta C^{13} = -2,78\%$). Таким образом, наблюдается постепенное изотопное утяжеление нефтей среднекаменноугольного продуктивного комплекса в направлении с северо-запада на юго-восток.

Визейский терригенный продуктивный комплекс нижнего карбона включает тульский и бобриковский нефтеносные горизонты, объединяемые в яснополянский надгоризонт. Нефти залегают в песчано-глинистых отложениях.

Распределение по площади изотопного состава углерода визейских нефтей показано на рис. 34. В визейском комплексе также наблюдается тенденция к обогащению нефтей тяжелым изотопом в направлении с северо-запада на юго-восток. Но здесь иногда соседствуют весьма изотопно легкие (Лазуковское месторождение $\delta C^{13} = -2,98\%$) и изотопно тяжелые нефти (Ергачинское месторождение $\delta C^{13} = -2,66\%$). Рассматривая распространенность визейских нефтей различного изотопного состава по площади, можно прийти к выводу, что скорее имеет место не последовательное изменение изотопного состава в каком-либо направлении, а наличие двух полей с различным в среднем изотопным составом углерода нефтей: северо-западное поле с нефтями, изотопный состав которых колеблется от $-2,85$ до $-3,02\%$ ($\delta C^{13} = -2,92\%$), и юго-восточное с изотопным составом нефтей от $-2,66$ до $-2,85\%$ ($\delta C^{13} = -2,79\%$).

Граница между северо-западным и юго-восточным полями распространенности визейских нефтей различного изотопного состава проходит по южному борту Камско-Кинельской впадины, причем сама она и ряд месторождений ее южного борта принадлежат к северо-западному полю. Таково, например, Батырбайское месторождение, по изотопному составу нефтей весьма близкое Осинскому месторождению, расположенному на северном борту Камско-Кинельской впадины. В районе Мазунинского и Веслянского валов месторождения Елкинское ($\delta C^{13} = -2,93\%$), Лазуковское ($\delta C^{13} = -2,98\%$), Лужковское ($\delta C^{13} = -3,00\%$) относятся к северо-западному полю, а Ожгинское ($\delta C^{13} = -2,72\%$), Ергачинское ($\delta C^{13} = -2,66\%$) — к юго-восточному полю. Далее эта граница прослеживается на продолжении Камско-Кинельской системы в пределах

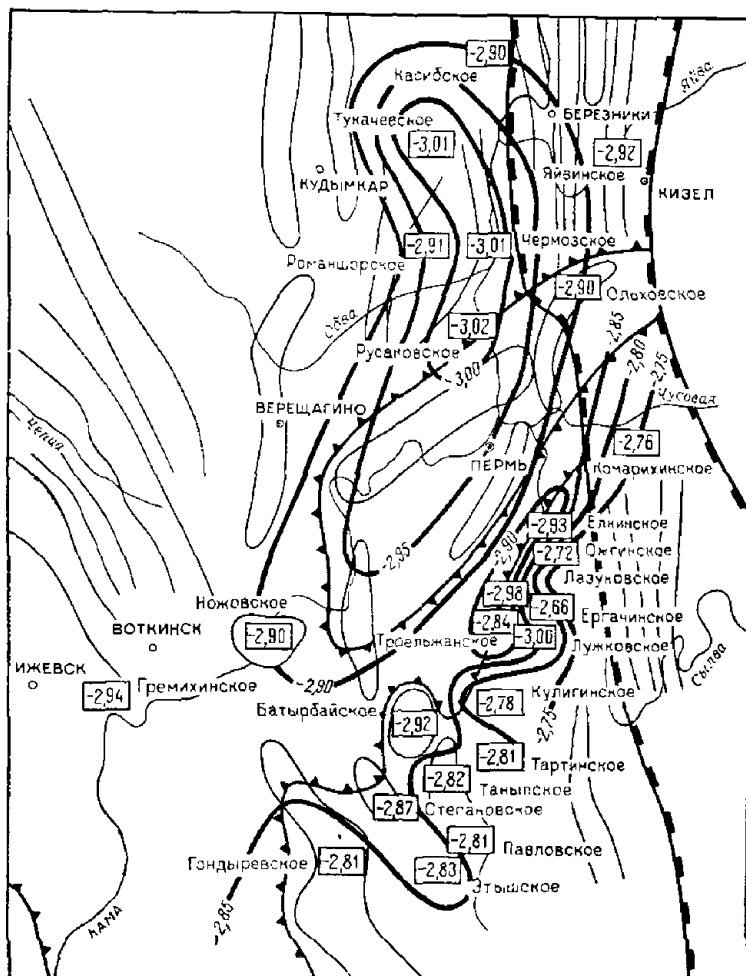


Рис. 34. Распределения величин δC^{13} (в ‰) нефтей из месторождений тульско-бобриковских отложений вблизи Пермского Приуралья
Усл. обозн. с.м. на рис. 33

Предуральского прогиба, где она разделяет Ольховское месторождение ($\delta C^{13} = -2,90\%$), относящееся к северо-западному полю, и Комарихинское месторождение ($\delta C^{13} = -2,76\%$), находящееся в пределах юго-восточного поля.

Турнейские залежи нефти распространены на меньшей площади, чем залежи визе. Углерод турнейских нефтей характеризуется в среднем заметной обогащенностью тяжелым изотопом. При этом нефти из месторождений, расположенных в пределах Пермского свода (Рассветовское — $\delta C^{13} = -2,75\%$) и Ножовского купола ($\delta C^{13} = -2,77\%$), т. е. в пределах северо-западного поля, имеют такой же изотопный состав, как нефти месторождений юго-восточного поля (δC^{13} от $-2,74\%$ до $-2,81\%$). Единственное исследованное месторождение (Яборовское) в северной части области, в пределах Соликамской депрессии Предуральского прогиба, содержит турнейскую нефть, характеризующуюся $\delta C^{13} = -2,87\%$, т. е. изотопно заметно более легкую, чем другие турнейские нефти.

Девонский продуктивный комплекс представлен терригенными толщами в кыновских и пашийских отложениях франского яруса, а также живетского и эйфельского яруса. Исследовались залежи франского яруса и две залежи, относящиеся к карбонатным отложениям фаменского яруса.

Распределение изотопного состава углерода девонских нефтей по площади приблизительно такое же, как и нефтей турне. Близки эти нефти и по изотопному составу. Исключение составляют девонские нефти Северокамского и Краснокамского месторождений, отличающиеся более легким изотопным составом. Следует отметить, что в северной части Предуральского прогиба (в пределах Соликамской депрессии) была встречена изотопно весьма легкая нефть в фаменских отложениях (Дуриновское месторождение — $\delta C^{13} = -2,98\%$).

Таким образом, в распределении изотопного состава углерода изученных нефтей по площади имеются определенные закономерности. Они несколько различны для нефтей, относящихся к разным продуктивным комплексам. По изотопному составу среднекаменноугольных и визейских нефтей условно можно выделить северо-западное и юго-восточное поля их распространённости с отчетливой границей, прослеживаемой вдоль южного борта Камско-Кинельской системы прогибов. Для девонских и турнейских нефтей подобная дифференциация изотопного состава не обнаруживается. Но при этом выделяется область в пределах Соликамской депрессии, где турнейские и девонские нефти обогащены легким изотопом относительно нефтей того же возраста из других районов.

На рис. 35 показано распределение изотопного состава углерода нефтей из залежей различных продуктивных комплексов. Для среднекаменноугольных и визейских отложений выявляется абсолютно четкое различие нефтей по изотопному составу в зависимости от их территориальной принадлежности. Для турнейских и девонских нефтей дифференциация изотопного состава по этому признаку выражена значительно слабее, но изотопно наиболее легкие образцы нефтей относятся к месторождениям Соликамской депрессии.

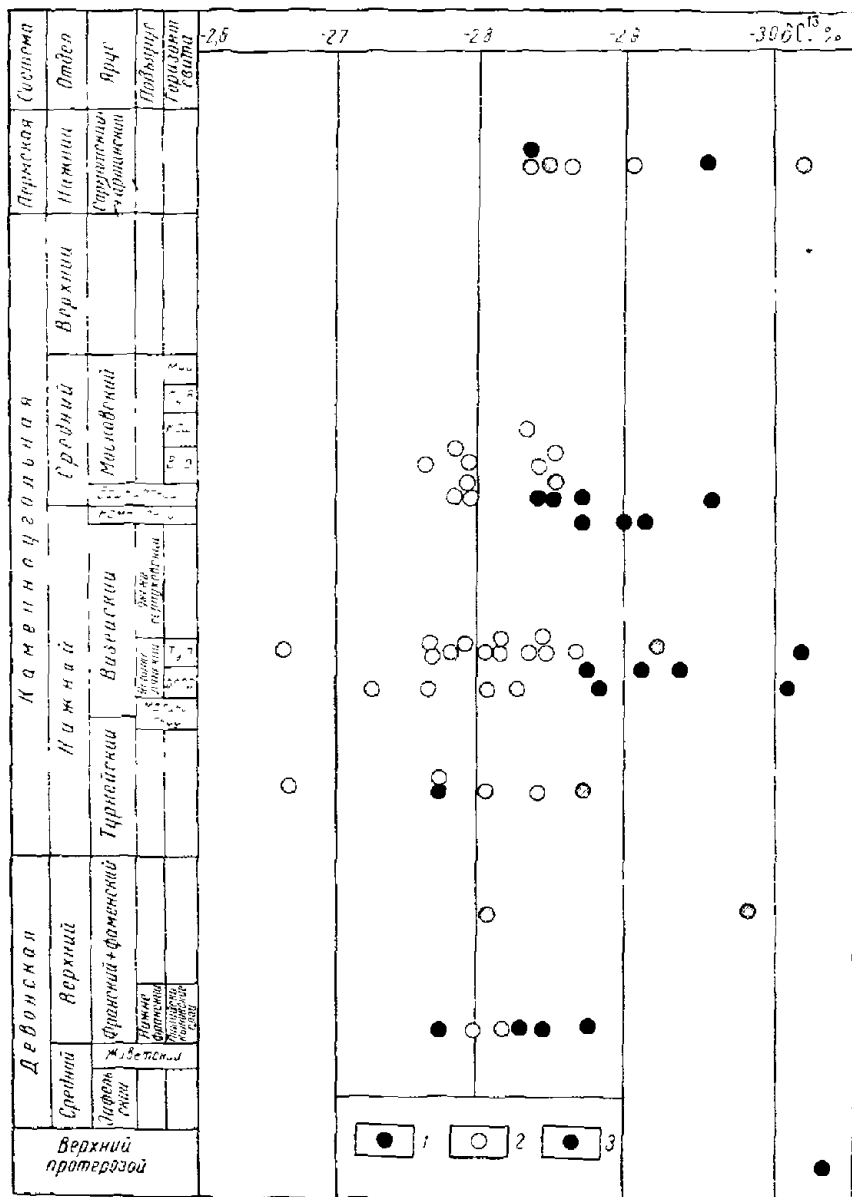


Рис. 35. Распределение изотопного состава нефтей по стратиграфическому разрезу Пермского Припуралья

Месторождения юго-восточного поля по всему разрезу содержат изотопно тяжелые нефти, месторождения Соликамской депрессии — изотопно легкие нефти. Для месторождений северо-западного поля характерно более сложное распределение, позволяющее говорить о развитии здесь нефтей различных генетических типов.

Наиболее древняя из исследованных нефтей — верхнепротерозойская нефть. Углерод этой нефти обогащен изотопом C^{13} ($\delta C^{13} = -3,05\%$). Нефти подобного изотопного состава не встречены в вышележащем разрезе. Это дает возможность утверждать, что нефть из верхнепротерозойских отложений не мигрировала в вышележащие отложения и область ее распространения ограничена этим комплексом.

Нефти терригенного девона обогащены изотопом C^{13} ($\delta C^{13}_{\text{ср}} = -2,81\%$). Турнейские и визейские (яснополянские) нефти в пределах северо-западного поля по изотопному составу углерода составляют две различные группы: яснополянские нефти ($\delta C^{13}_{\text{ср}} = -2,94\%$) изотопно легкие, в то время как турнейские относятся к числу изотопно наиболее тяжелых ($\delta C^{13}_{\text{ср}} = -2,76\%$). Яснополянские нефти составляют третий генетический тип нефтей. Что касается турнейских нефтей, то они по изотопному составу практически идентичны девонским. Правда, остается открытой альтернатива: представляют ли собой турнейские нефти в генетическом отношении одно целое с девонскими или это самостоятельный генетический тип, совпадающий по изотопной характеристике с девонским. Первая версия, как показывает литолого-фациальный анализ, предпочтительнее. В любом случае турнейские нефти в пределах северо-западного поля генетически не связаны с яснополянскими. В литературе, посвященной геологии Пермского Прикамья, этот факт не находил отражения. Перспективы нижнекаменноугольных отложений на нефть рассматривались обычно в целом, без учета того обстоятельства, что эти перспективы могут быть различны для турнейских и яснополянских отложений в связи с различием генетического типа приуроченных к ним нефтей.

Величины, характеризующие пределы изменения изотопного состава углерода нефти среднекаменноугольных и пермских отложений, близки к соответствующим величинам для углерода яснополянских нефтей. Иначе говоря, по изотопному составу нельзя выделить особые генетические типы, соответствующие нефтям среднего карбона и нижней перми. Результаты анализов суммарного углерода этих нефтей не противоречат возможности их миграции из яснополянских отложений, что, кстати, совпадает с широко распространенным на этот счет мнением геологов.

Поскольку компоненты нефти имеют разный изотопный состав углерода, можно полагать, что изотопный состав углерода нефти в существенной степени контролируется ее компонентным составом, в частности ее групповым составом.

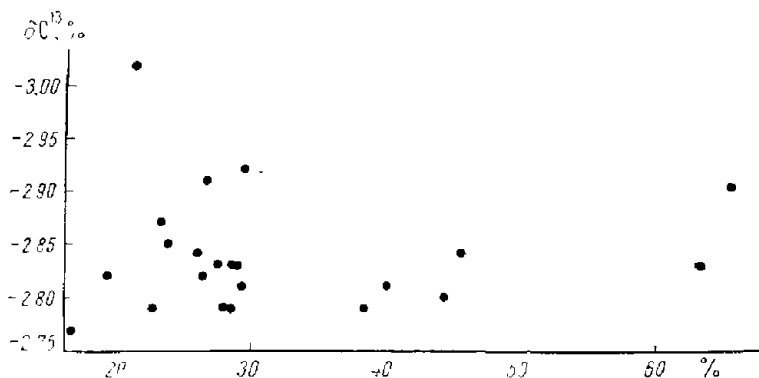


Рис. 36. Зависимость изотопного состава углерода нефти (δC^{13} , ‰) от содержания в ней ароматических углеводородов (%)

На рис. 36 сопоставлены изотопный состав углерода некоторых нефтей Пермского Приуралья и содержание в них углеводородов ароматической фракции. Коэффициент корреляции достаточно низок. Точно так же отсутствует связь между изотопным составом углерода нефтей и содержанием в них смол (рис. 37), серы (рис. 38). Отсутствует связь между изотопным составом углерода нефти и ее плотностью (рис. 39).

Однако нефти северо-западного поля, относимые к различным генетическим типам по изотопному составу углерода, имеют также разный химический состав.

На рис. 40 концентрации метановых, нафтеновых и ароматических углеводородов в разных фракциях показаны с помощью треугольных диаграмм. Как видно, в бензиновой фракции (60—200° С) преобладают метановые углеводороды, причем нефти различных продуктивных горизонтов не дифференцируются по углеводородному составу этой фракции. В более высокотемпературных фракциях (200—550° С) имеет место заметная дифференциация содержания групп углеводородов в нефтях различных продуктивных горизонтов, причем анализы углеводородного состава нефтей группируются в соответствии с принадлежностью их к тому или иному стратиграфическому горизонту, что было видно и по изотопным данным.

Эта связь не носит, однако, причинного характера. Оба признака с разных сторон характеризуют исходное вещество данного генетического типа нефти. Иначе говоря, независимо по изотопному и химическому (фракции 200—550° С) составу устанавливается генетическое

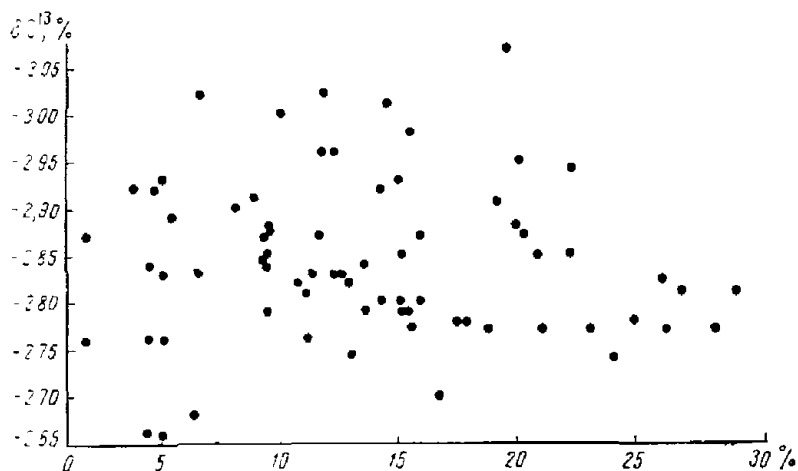


Рис. 37. Зависимость изотопного состава углерода нефтей (δC^{13} , ‰) Пермского Приуралья от содержания в них смол (%)

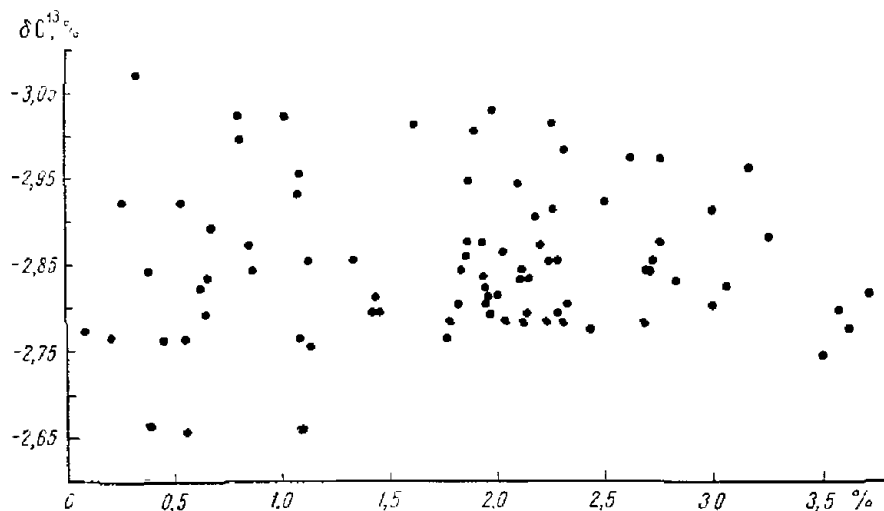


Рис. 38. Зависимость изотопного состава углерода нефтей (δC^{13} , ‰) Пермского Приуралья от содержания в них серы (%)

различие нефтей выделенных стратиграфических комплексов. Заметим, что информативной в генетическом отношении оказывается фракция более высокомолекулярных углеводородов нефти.

При сопоставлении диапазонов изменения изотопного состава нефтей продуктивных комплексов месторождений юго-восточного поля (см. рис. 35) не обнаружено различия, которое могло бы указывать на их генетическую разнородность.

В табл. 37 приведены результаты исследования изотопного состава углерода нефтей по разрезу ряда многопластовых месторождений. В пределах юго-восточного поля изотопный состав углерода нефтей как по разрезу каждого месторождения, так и в пределах одного и того же стратиграфического комплекса разных месторождений изменяется незначительно. Средний изотопный состав турнейских нефтей $-2,76\%$, визейских $-2,79\%$, среднекаменноугольных $-2,79\%$. Все нефти изотопно тяжелые (величина δC^{13} для 18 приведенных в табл. 37 среднекаменноугольных визейских и турнейских залежей месторождений юго-восточного поля не выходит за пределы $-2,84\%$.

Таким образом, распределение изотопов углерода нефтей по разрезу в пределах юго-восточного поля можно рассматривать как аргумент в пользу генетической общности залежей в различных продуктивных

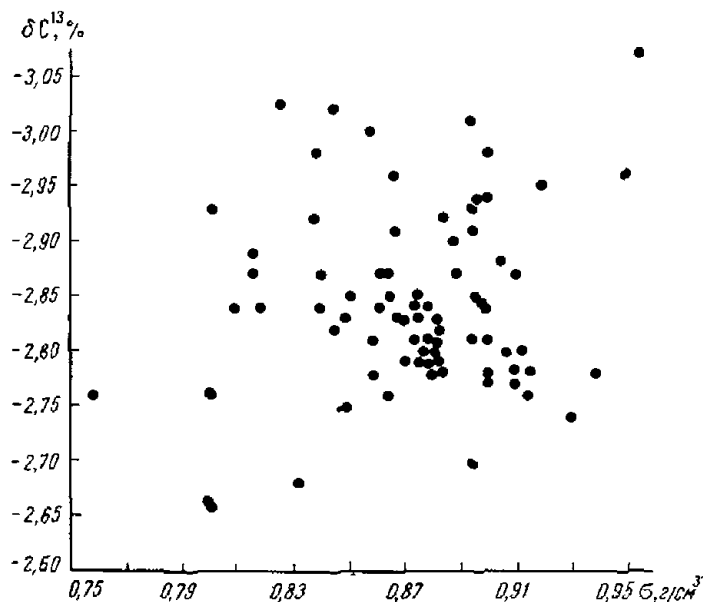


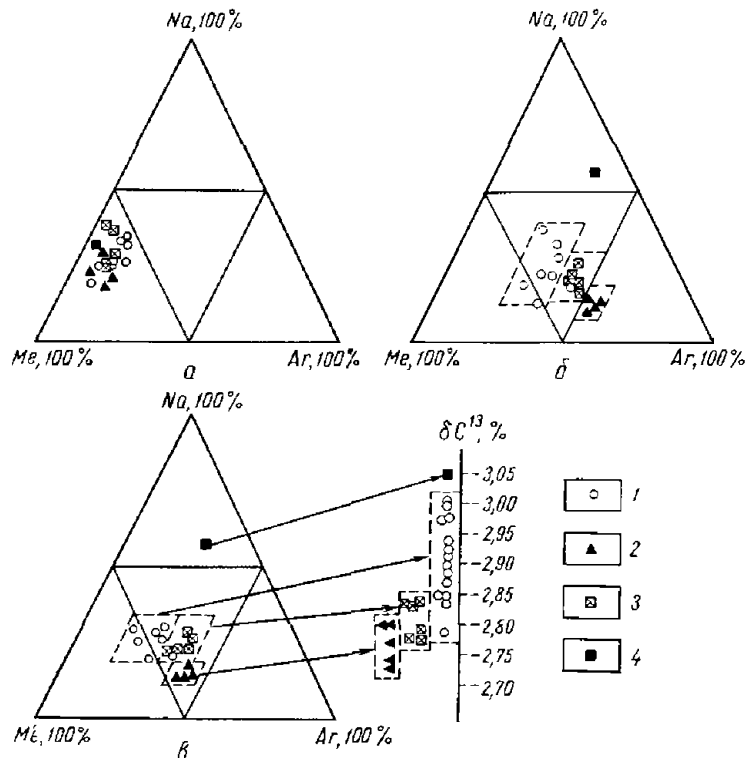
Рис. 39. Зависимость изотопного состава углерода нефтей Пермского Приуралья от плотности

Распределение изотопного состава углерода нефтей (δC^{13} , ‰) в разрезах многосластовых месторождений

Стратиграфический комплекс	Месторождения юго-восточного поля				Ножковское и Осинское месторождения северо-западного поля
	Комари-хинское	Тавыпское	Павловское	Гондыревское	
P_{1a}	-2,86	—	—	—	—
C_{2cr}	-2,84	-2,79	-2,76	—	—
C_{2b}	—	-2,79	-2,79	-2,78	-2,90
C_{1tl}	-2,76	-2,83	-2,81	-2,84	-2,90
C_{1bb}	-2,77	-2,82	-2,80	-2,76	-2,88
C_{1t}	-2,66	-2,81	-2,80	-2,77	-2,77

Рис. 40. Зависимость изотопного состава углерода нефтей от группового состава фракций

α — 60—200° С; β — 200—550° С; γ — 60—550° С. Продуктивные горизонты Пермского Приуралья: 1 — визейский, 2 — турнейский, 3 — девонский, 4 — рифейский



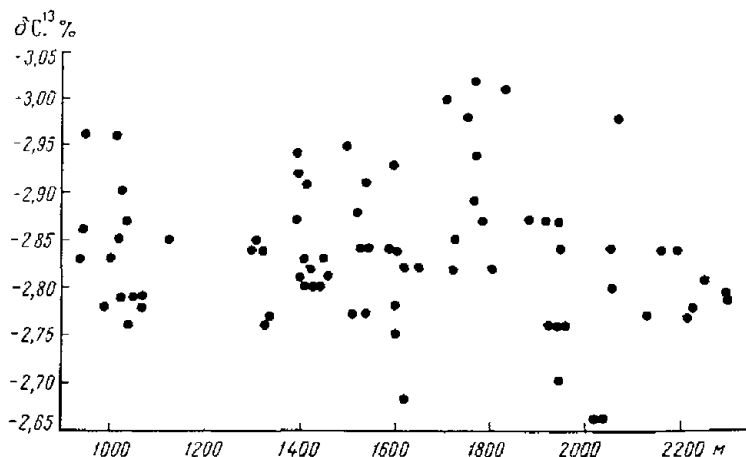


Рис. 41. Зависимость изотопного состава углерода нефтей Пермского Приуралья от глубины их залегания

горизонтах. Весьма примечательно в этом смысле также подобие кривых распределения изотопного состава узкотемпературных фракций ароматических углеводородов турнейской, яснополянской и среднекаменноугольной нефтей Танышского месторождения (см. рис. 44—46).

В пределах северо-западного поля многопластовые месторождения практически отсутствуют. В табл. 37 приведены объединенные данные для Осинского (C_2h) и Ножовского (C_{1tl} , C_{1bb} , C_{1t}) месторождений. Турнейские нефти здесь, как обычно, тяжелые — $\delta C^{13} = -2,77\%$, но визейские и среднекаменноугольные существенно обогащены легким изотопом ($\delta C^{13}_{sp} = -2,90\%$). На этом примере достаточно четко проявляется генетическая разнотипность турнейских нефтей, с одной стороны, и визейско-среднекаменноугольных нефтей — с другой, установленная для месторождений северо-западного поля.

Следует отметить, что связь изотопного состава нефти с литологическим типом коллектора, по-видимому, полностью отсутствует (см. табл. 36). Нефти залегающие в карбонатных коллекторах (турнейские и среднекаменноугольные) имеют разный изотопный состав, различаются по изотопному составу также девонские и яснополянские нефти, залегающие в терригенных коллекторах. При сопоставлении изотопного состава углерода нефтей с глубиной залегания также не обнаруживается корреляция (рис. 41).

Таким образом, факторами, в первую очередь контролирующими изотопный состав углерода нефти в целом, являются ее территориальная

приуроченность и принадлежность к стратиграфическому комплексу. Это, в свою очередь, означает, что изотопный состав углерода нефти должен отражать характерные условия становления нефтегазоносности данного района.

Формирование залежей нефти и газа на территории области, соотносясь с изложенным выше о роли сейсмического фактора, следует, очевидно, отнести к периоду становления складчатого Урала. Значительно раньше (в поздне-франское время) произошло заложение Камско-Кинельской впадины [1], юго-восточный борт которой разграничивает районы распространения нефтей различного изотопного состава. Камско-Кинельская впадина выделяется в разрезе резко увеличенными мощностями фаменских отложений и терригенно-карбонатных образований сарайлинской свиты турне. Малиновские глины, подстилающие продуктивные тульско-бобриковские (яснополянские) отложения, также имеют повышенные мощности в пределах Камско-Кинельской впадины. Формирование впадины было завершено в окско-серпуховское время. В вышележащих отложениях она выражена слабо.

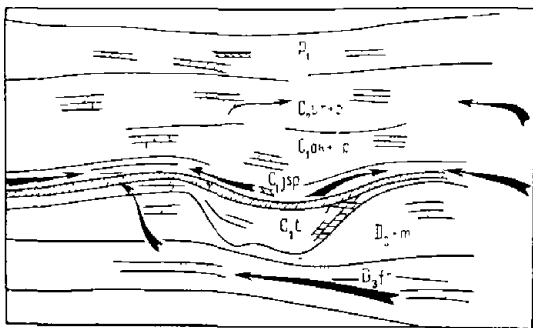


Рис. 42. Предполагаемая схема миграции нефти в процессе формирования нефтяных залежей Пермского Приуралья (условный разрез через Камско-Кинельскую впадину)

Таким образом, к периоду наиболее активной фазы герцинского тектогенеза, приходящегося на пермское время, Камско-Кинельская впадина в осадочном разрезе имела профиль, близкий к современному. В результате сейсмической активности, сопровождавший тектогенез, широкое развитие получили процессы миграции и аккумуляции углеводородов, причем в южной части области миграция, вероятно, имела общее направление с юго-востока на северо-запад — из погруженных отложений восточного склона уже сформировавшегося тогда Башкирского свода и Сылвенской депрессии.

Не исключено, что в последнем случае образование залежей происходило путем одновременного заполнения ловушек по всему разрезу за счет миграционного потока, источником которого мог быть какой-то единый тип погруженных нефтепроизводящих отложений. При этом Камско-Кинельская впадина послужила барьером на пути миграционного потока, распространявшегося по турнейским и визейским отложениям (рис. 42). Однако она не препятствовала перемещению нефти в том же

направлении в пределах терригенного девона. Следовательно, изотопно тяжелые нефти могли продвинуться севернее и образовать залежи нефти в отложениях терригенного девона и гидродинамически связанных с ними турнейских отложениях в пределах северо-западного поля.

Независимым образом происходило формирование залежей в яснополянских отложениях северо-западного поля. В качестве нефтепроизводящих здесь могли выступать отложения Камско-Кинельской впадины (возможно, малиновские глины). Но залежи могли образовываться и путем заполнения ловушек, находящихся в зоне, непосредственно примыкающей к локальному прогибу или впадине, содержащей отложения, способные к нефтеобразованию и нефтеотдаче. В результате изотопно легкие нефти этой генерации распространялись на территории северо-западной части области, включая южный борт Камско-Кинельской впадины и локальные структуры в ее пределах. Вдоль юго-восточного борта Камско-Кинельской впадины в пределах яснополянских отложений как бы проходит граница столкновения двух миграционных потоков нефтей разной генерации, поэтому здесь подчас на близлежащих структурах соседствуют изотопно тяжелые и изотопно легкие нефти. Особенно это характерно для месторождений осложненной нарушениями зоны Веслянского и Мазунинского валов (Елкинское — $\delta C^{13} = -2,93\%$; Ожгинское — $\delta C^{13} = -2,72\%$; Ергачинское — $\delta C^{13} = -2,66\%$; Лужковское — $\delta C^{13} = -3,00\%$).

Если принять что нефтеносность среднекаменноугольных отложений обусловлена главным образом вертикальной миграцией из терригенного висте, то соответствующая тенденция в распределении изотопов углерода по площади должна проявиться и в этих отложениях, но, очевидно, в более мягкой форме, что мы и наблюдаем в действительности. Наконец, Соликамская депрессия, возможно, контролировала еще один тип формирования залежей в пределах области, при котором нефтеносность всего разреза связана с изотопно легкими нефтями.

Химия изотопов углерода нефти

Распределение изотопов углерода в структурных группах углеводородов нефти

Распределение изотопов углерода в углеводородах в зависимости от их структуры и молекулярного веса отражает наиболее тонкие стороны процесса образования и превращения нефтей. Сходство или различие нефтей в деталях распределения изотопов углерода в соответствующих углеводородных компонентах может служить убедительным признаком их генетической однородности или генетического различия. Поэтому изучение изотопного состава структурных компонентов и узкотемпературных фракций нефтей составляло существенную часть программы наших исследований.

Отдельно был исследован изотопный состав углерода нормальных парафиновых, изопарафиновых, нафтеновых углеводородов, а также моно-, би- и полнароматических углеводородов. Препаративная процедура осуществлялась А. З. Кобловой с группой сотрудников в Камском филиале Всесоюзного научно-исследовательского геологоразведочного нефтяного института. Изучались три температурные фракции нефти: 60—150° С, 150—300° С, 300—500° С путем термовакuumной разгонки. Ароматические углеводороды выделялись пропусканием соответствующей фракции через колонку с силикагелем. Адсорбированные ароматические углеводороды вымывались последовательно различными растворителями, в результате чего удавалось получить отдельно легкую (Ar I), среднюю (Ar II) и тяжелую (Ar III) фракции ароматических углеводородов, соответствующие приблизительно моноароматике, биароматике и ароматике более высокой степени цикличности. Освобожденная от ароматических углеводородов метаново-нафтеновая фракция обрабатывалась карбамидом с целью отделения нормальных парафинов, а фильтрат, содержащий изопарафиновые и нафтеновые углеводороды, — тиокарбамидом, способным образовывать комплекс с изопарафинами. Оставшиеся в фильтрате углеводороды идентифицировались как нафтеновые. Характер выделенных продуктов контролировался по их показателю преломления.

Следует иметь в виду, что карбамид не обладает стопроцентной избирательностью по отношению к нормальным углеводородам. Кроме нормальных углеводородов, комплекс с карбамидом могут образовывать и изопарафиновые углеводороды, имеющие на конце нормальную цепь, содержащую по меньшей мере 8 атомов углерода. В связи с этим во фракции нормальных углеводородов могут оказаться изопарафины, в особенности 1-метилзамещенные у крайних атомов углерода молекулы.

Таблица 38

Изотопный состав углерода структурных групп углеводородов во фракциях нефтей верхнего девона Пермской области *

Температурная фракция, °С	Выход на нефть, %	Изотопный состав δC^{13} , ‰						
		Me—Na	n-Me	i-Me	Na	Ar I	Ar II	Ar III
60—150	12.8	—2.88	—	—	—	—2.84	—2.83	—
150—300	31.8	—2.92	—2.96	—	—	—2.92	—2.85	—
300—500	29.2	—2.95	—3.00	—	—2.86	—2.86	—2.96	—2.81

* Краснокамское месторождение, скв. 207

Изотопный состав углерода структурных групп углеводородов во фракциях среднекаменноугольных нефтей Пермской области *

Температурная фракция, °C	Выход на нефть, %	Изотопный состав δC^{13} , ‰						
		Me + Na	n-Me	i-Me	Na	Ag I	Ag II	Ag III
60—150	15,5	—2,88	—	—	—	—2,88	—2,81	—
150—300	30,2	—2,96	—3,05	—2,87	—2,93	—2,84	—2,86	—2,80
300—500	31,1	—2,90	—2,98	—2,80	—	—2,89	—2,78	—2,70

* Краснокамское месторождение, кув. 21.

Тиокарбамид образует комплекс с метил-, диметил- и более замещенными парафиновыми углеводородами, поэтому фракцию, выделенную в комплексе с тиокарбамидом, следует рассматривать не как изопарафиновую, а скорее как фракцию разветвленных парафиновых углеводородов. Но тиокарбамид в ряде случаев не образует комплекс с сильно разветвленными изопарафиновыми углеводородами, содержащими алкильные (например, бутильные) радикалы в качестве заместителей. Последние, следовательно, при принятой методике попадают в нафтеновую фракцию. Результаты анализа представлены в табл. 38 и 39.

Парафиново-нафтеновые углеводороды в целом изотопно легче ароматических, причем разница в изотопном составе менее заметна в легкокипящей фракции и увеличивается в высококипящей.

Более детальное изучение парафиново-нафтеновой и ароматической фракций показывает, что имеет место характерное распределение изотопов углерода в различных структурных группах. Самой изотопно легкой компонентной парафиново-нафтеновой фракцией оказались нормальные углеводороды. Изопарафиновые углеводороды заметно обогащены тяжелым изотопом. В керосиновой и масляной фракциях среднекаменноугольной нефти смещение в сторону обогащения тяжелым изотопом в обоих случаях составило одинаковую величину (0,18%).

Нафтеновые углеводороды по изотопному составу занимают в ($n \approx \approx Me + i = Me + Na$)-фракции промежуточное положение. В ароматической фракции наблюдается отчетливая тенденция к обогащению тяжелым изотопом углерода более высокоциклических соединений.

Распределение изотопов углерода в узких температурных фракциях парафиново-нафтеновых и ароматических углеводородов нефти

Первоначально изучался суммарный углерод фракций без разделения на метаново-нафтеновую и ароматическую составляющие, что ввиду установленного различия в изотопном составе углерода различных структурных групп представляется не вполне конкретным.

С. Силвермен [219] исследовал узкотемпературные фракции в одном образце нефти из Калифорнии. При среднем изотопном составе нефти $-2,24\%$ ¹ метан имеет $\delta C^{13} = -3,80\%$. От этана к гексану углерод последовательно обедняется легким изотопом и характеризуется величинами δC^{13} от $-2,7$ до $-2,26\%$. При температуре более $100^\circ C$ узкотемпературные фракции несколько обеднены изотопом C^{12} по сравнению с нефтью в среднем, в более высококипящих фракциях, начиная с $200^\circ C$, углерод вновь несколько обогащается легким изотопом. С. Силвермен считает, что поскольку температура кипения углеводородов зависит от их молекулярного веса, то подобное распределение изотопов углерода в температурных фракциях свидетельствует об образовании как низкомолекулярных углеводородов, так и углеводородов среднего молекулярного веса из первоначальных высокомолекулярных и высококипящих соединений. Углеводороды промежуточного молекулярного веса образовались как остаточный продукт (и потому обеднены изотопом C^{12}) отщепления низкомолекулярных изотопно легких соединений от высокомолекулярных углеводородов нефти.

Следует отметить, что распределение изотопов углерода в узкотемпературных фракциях исследованных нами нефтей Пермского Приуралья носит более сложный характер и в целом не имеет тенденции, отмеченной С. Силверменом. П. Мюллер и Р. Винхольц [198] изучали фракции нефти, кипящие до $100^\circ C$ ($\delta C^{13} = -2,91\%$), в интервалах $100-150^\circ C$ ($\delta C^{13} = -2,86\%$), $150-200^\circ C$ ($\delta C^{13} = -2,88\%$) и свыше $200^\circ C$ ($\delta C^{13} = -3,08\%$), и установили последовательное обогащение легким изотопом более высококипящих фракций при средней величине δC^{13} нефти в целом $-3,02\%$.

Изотопный состав суммарного углерода изучался нами в различных температурных фракциях нефтей из отложений разного возраста (относящихся к разным стратиграфическим комплексам). Как видно из рис. 43, характер распределения изотопов углерода по фракциям достаточно близок. Во всех случаях устанавливается относительная обогащенность изотопом C^{13} наиболее низкокипящих углеводородов нефти: $60-95$ и $95-$

Данные С. Силвермена, который сообщает результаты анализов изотопного состава по отношению к собственному рабочему стандарту, пересчитаны нами к стандарту PDB.

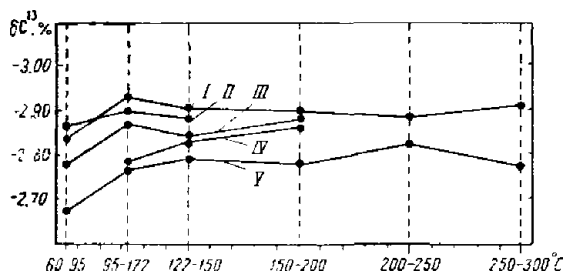


Рис. 43. Зависимость изотопного состава суммарного углерода от температуры кипения фракций нефти

I, II, III, IV, V — Всеволодо-Вильевское (P_{1s}), Кузьминское (C_{1jsp}), Ольховское (C_{1jsp}), Ножовское (C_{1t}), Вельское (C_{1b}) месторождения

также, что обогащенность тяжелым изотопом фракции 60—95°С связана не с ароматическими или нафтеновыми углеводородами, а с изотопно тяжелыми парафиновыми углеводородами. Характерна в этом отношении нефть Кузьминского месторождения, где фракция 60—95°С, как обычно, обогащена тяжелым изотопом углерода, несмотря на то, что эта фракция на 96% состоит из метановых углеводородов.

122°С. В последующих фракциях распределение изотопов в суммарном углероде более равномерное.

В бензиновой фракции нефтей Ольховского, Ножовского и Кузьминского месторождений сравнивался изотопный состав парафиново-нафтеновой части и суммарный углерод фракции (табл. 40). Углерод полной фракции (содержащей ароматическую составляющую) изотопически тяжелее углерода парафиново-нафтеновых фракций. Из приведенных данных следует

Таблица 40
Характеристика углерода бензиновых фракций нефтей

Месторождение, номер скважины	Стратиграфический комплекс	Интервал, м	Фракция, °С	Групповой состав углеродов, %				$\delta C_{13}, \%$
				Me	Na	Ar	Me+Na	
Ольховское, 17	C_{1jsp}	1838—1843	60—95	65.30	32.16	2.53	—2.82	—2.78
			95—122	60.81	28.63	10.56	—2.95	—2.87
			122—150	52.67	32.97	14.36	—2.93	—2.84
			150—175	58.41	20.57	21.02	—2.97	—2.88
Ножовское, 6	C_{1t}	1521—1552	60—95	81.93	17.38	0.69	—2.74	—
			95—122	74.80	23.30	1.92	—	—2.78
			122—150	57.20	38.76	3.02	—2.93	—2.86
			150—187	50.97	40.04	8.99	—2.90	—2.89
Кузьминское, 85	C_{1jsp}	1720—1740	60—95	95.95	2.21	1.84	—2.85	—2.86
			95—122	75.41	18.23	6.36	—2.91	—2.89
			122—150	65.76	20.76	13.48	—2.91	—2.87

Характеристика верхнепротерозойской нефти *

Таблица 41

Фракция, °С	Наход на нефть, %	Плотность, г/см ³	Молекулярный вес	Соержание серы, %	Групповой состав углеводородов, %			δC ¹³ , ‰
					Ar	Na	Me	
Нефть в целом	—	0,9550	—	0,33	11,22	38,39	50,39	—3,05
300—350	14,97	0,8857	233	0,16	32,0	58,1	9,09	—3,12
350—400	6,93	0,9255	305	0,21	35,71	57,22	7,07	—3,19
400—450	13,36	0,9427	359	0,23	38,38	45,90	15,72	—3,02
450—500	7,50	0,9523	382	0,25	31,08	57,90	11,02	—3,09
500—550	7,35	0,9621	491	0,30	28,55	70,02	1,47	—3,12
Твердый парафин	0,95	—	—	—	—	—	—	—
Смолы	19,62	—	—	—	—	—	—	—3,04
Асфальтены	8,95	—	—	—	—	—	—	—3,02

* Сивинское месторождение, скв. 1, интервал отбора пробы 2788—2800 м.

Интерес представляло исследование верхнепротерозойской (вендской) нефти Сивинского месторождения, содержащей только высококипящие фракции. Эта нефть, наиболее древняя из изученных, характеризуется значительной обогащенностью легким изотопом углерода всех фракций (табл. 41). Масляные фракции 300—350 и 350—400° С оказались обогащенные легким изотопом относительно более высококипящих фракций. Существенна и амплитуда колебаний изотопного состава углерода между соседними фракциями, которая здесь превышает 0,1‰. В других нефтях различие изотопного состава соседних фракций редко выходит за пределы 0,05‰.

Более детальному анализу были подвергнуты нефти Таныпского и Краснокамского месторождений, в разрезе которых имеются залежи, принадлежащие ко всем основным продуктивным горизонтам области. Черты сходства или различия распределения изотопов в узкотемпературных фракциях и компонентах нефтей, понятно, могут более убедительно доказать их генетическую общность, чем результаты сопоставления изотопного состава только суммарного углерода. Исследовался изотопный состав фракций нефтей из трех продуктивных комплексов Таныпского месторождения (турне, визе, средний карбон), расположенного в пределах Пермско-Башкирского свода южнее Камско-Кинельской системы прогибов, и девонской нефти, а также башкирской нефти из Краснокамского

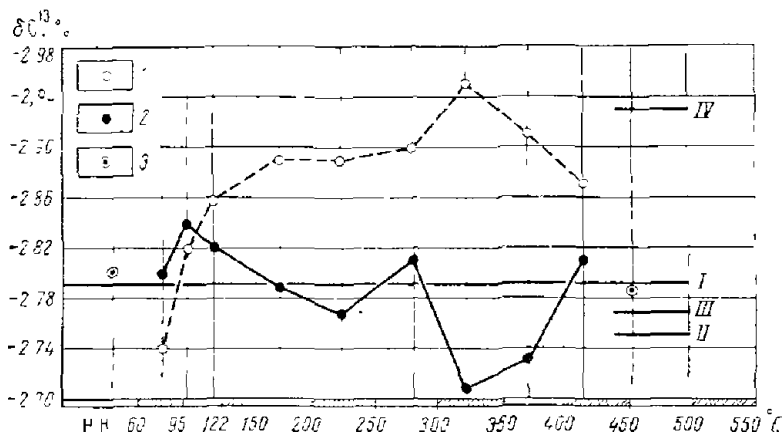


Рис. 44. Зависимость изотопного состава углерода среднекаменноугольных (C₂b) нефтей Танышского месторождения (скв. 64) от температуры кипения фракций

I — Me + На-фракция; 2 — Аг-фракция; 3 — суммарный углерод фракций, I—IV — изотопный состав нефти в целом, смол, асфальтена и парафина

месторождения, расположенного в северной части Пермско-Башкирского свода по другую сторону Камско-Кинельской впадины.

Как видно из рис. 44—48, среди нефтей, принадлежащих к различным стратиграфическим комплексам, нет таких, кривые распределения изотопного состава по фракциям которых были бы во всех отношениях конформны. Однако обращает на себя внимание подобие кривых распределения изотопов углерода ароматической составляющей температурных фракций нефтей всех трех исследованных залежей Танышского месторождения (рис. 44—46). Это подобие еще более подчеркивается иным характером распределения изотопов углерода в ароматических углеводородах девонской нефти Краснокамского месторождения (рис. 47, 48). Но в распределении изотопов углерода метаново-нафтеновой составляющей температурных фракций тех же нефтей не видно сколько-нибудь заметного параллелизма. Более того, кривая распределения для метаново-нафтеновых фракций турнейской нефти Танышского месторождения гораздо ближе к соответствующей кривой для девонской нефти Краснокамского месторождения, чем для вышезалегающих нефтей того же Танышского месторождения.

По-видимому, необходимы исследования ряда нефтей из одного и того же горизонта и одной и той же залежи, прежде чем можно будет судить о том, в какой мере характеристичным для данного горизонта (залежи)

является распределение изотопов углерода во фракциях соответствующей нефти.

В то же время имеются общие для всех нефтей закономерности, которые, очевидно, отражают общие закономерности формирования углеводородного состава нефти. Во всех нефтях метаново-нафтеновые углеводороды в целом (по сумме всех фракций) обогащены изотопом C^{13} относительно ароматических углеводородов. Изотопный состав метаново-нафтенных углеводородов изменяется с увеличением молекулярного веса (температуры кипения) в сторону обогащения изотопом C^{13} . Во всех нефтях метаново-нафтенная компонента фракций 60—95 и 95—122°С существенно обеднена легким изотопом. В более высококипящих фракциях дифференциация менее заметная. Изотопный состав твердого парафина близок к среднему изотопному составу метаново-нафтенных фракций, выкипающих при температуре от 250 до 450°С.

В качестве одного из возможных объяснений особой обогащенности изотопом C^{13} низкокипящих фракций нефтей (60—95 и 95—122°С) можно было бы предложить обусловленность этого явления частичной потерей нефтями легких фракций. Если при этом процесс испарения сопровождался изотопным эффектом (обогащение углеводорода в газовой фазе легким изотопом по сравнению с тем же углеводородом в жидкой фазе),

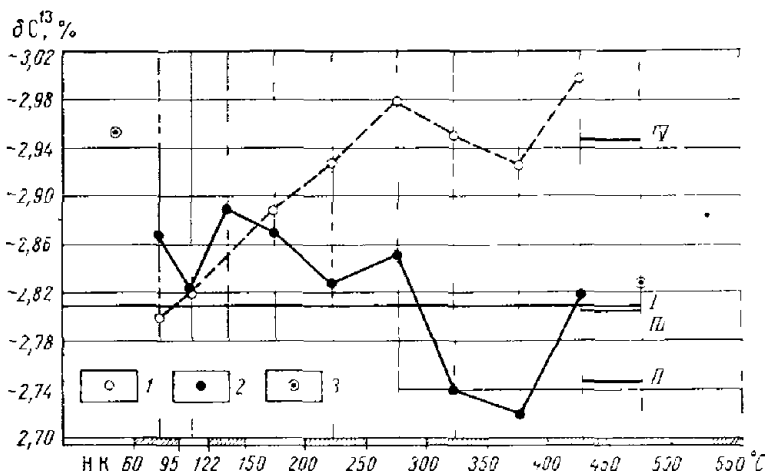


Рис. 45. Зависимость изотопного состава углерода ясинопольских (C_{11}) нефтей Тавыпского месторождения (скв. 21) от температурного интервала выкипания фракций

1 — Me + Na-фракция; 2 — Ar-фракция; 3 — суммарный углерод фракций; I—IV — изотопный состав нефти в целом, смол, асфальтена и парафина

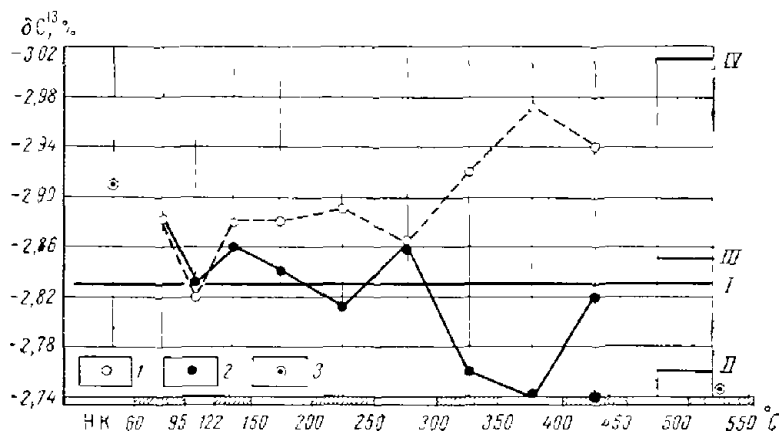


Рис. 46. Зависимость изотопного состава углерода турнейских нефтей (C_{11}) Таяньского месторождения (скв. 103) от температурного интервала выщипания фракций

1 — Me + Na-фракция, 2 — Ag-фракция, 3 — суммарный углерод фракции; I—IV — изотопный состав нефти в целом, смол, асфальтена и парафина

оставшаяся в нефтях фракция должна была бы обогатиться тяжелым изотопом. С целью проверки этого предположения были поставлены опыты по изучению изотопного эффекта релеевского истощивания индивидуальных углеводородов, в том числе н-гексана, входящего в состав фракции 60—95° С. Было установлено, что испарение исследованных углеводородов не сопровождалось измеримым изотопным эффектом. Таким образом, предположение о том, что обогащенность низкокипящих метаново-нафтенowych углеводородов легким изотопом является результатом потери нефтью части низкокипящих углеводородов, не подтвердилось опытом и может быть исключено из рассмотрения.

Изопарафиновые углеводороды в составе метаново-нафтеновой фракции отличаются более тяжелым изотопным составом, поэтому характерную для исследованных нефтей обогащенность изотопом C^{13} метаново-нафтеновой компоненты низкокипящих фракций можно объяснить увеличенным содержанием в этих фракциях парафиновых углеводородов строения. В нефтях, как известно, изопарафиновые углеводороды обычно действительно концентрируются в низкотемпературных фракциях. Однако в данном случае мы, к сожалению, не располагали материалами о содержании изопарафиновых углеводородов во фракциях исследованных нефтей.

В противоположность метаново-нафтеновой фракции ароматические углеводороды с увеличением молекулярного веса обогащаются тяжелым

изотопом. Таким образом, отмечавшееся относительное постоянство изотопного состава углерода суммарных фракций нефтей оказалось результатом суперпозиции двух противоположно направленных тенденций — обогащения метаново-нафтовой фракции легким изотопом и обогащения ароматической фракции тяжелым изотопом по мере повышения температуры кипения фракции. Последнее в целом находит простое объяснение, поскольку повышение степени цикличности должно приводить к концентрированию изотопа C^{13} .

Увеличение молекулярного веса ароматических углеводородов происходит путем увеличения не только числа ароматических колец, но и числа и длины цепи боковых алкильных заместителей или присоединения к ароматическому кольцу нафтенового цикла. Как было показано выше, изотопный состав ароматических углеводородов зависит от структурного типа. Преобладание в узкотемпературной фракции ароматического углеводорода какого-либо одного структурного типа может вызвать заметное отклонение изотопного состава соответствующей фракции от некоторой усредненной кривой, отражающей общую тенденцию к обогащению тяжелым изотопом углерода более высококипящих фракций. Так, во всех исследованных нефтях резко выделяется относительно легким изотопным составом по сравнению с соседними ароматическая фракция, выкипающая

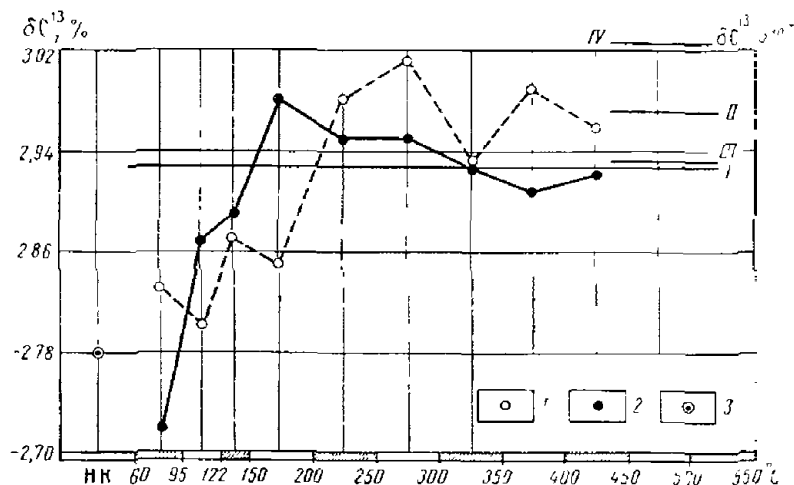


Рис. 47. Зависимость изотопного состава углерода среднекаменноугольных ($C_{25} + \text{и}$) нефтей Краснокамского месторождения (скв. 21) от температурного интервала выкипания фракций
 I — Me + Na-фракция; 2 — Ar-фракция; 3 — суммарный углерод фракций.
 I—IV — изотопный состав нефти в целом, смол, асфальтена и парафина

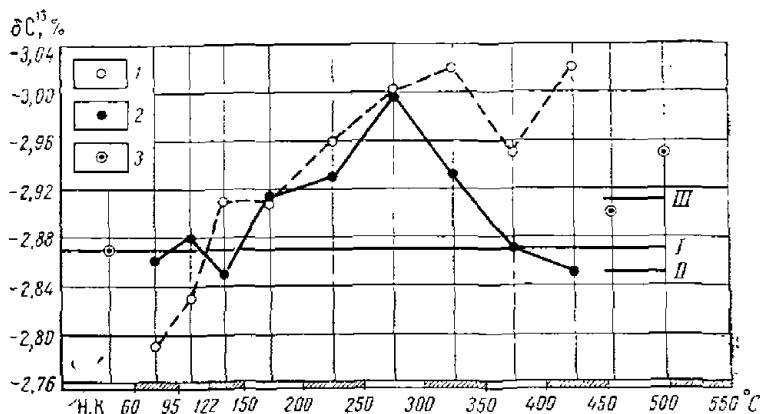


Рис. 48. Зависимость изотопного состава углерода девонской (D₃) нефти Краснокамского месторождения (скв. 207) от температурного интервала выпаривания фракций
1 — Me + Na-фракция; 2 — Ag-фракция; 3 — суммарный углерод фракции;
I—III — изотопный состав нефти в целом, смол и асфальтена

при 250—300° С. Именно при температуре 250—300° С (табл. 42—46) происходит резкое падение содержания нафтеновых углеводородов и увеличение содержания метановых по сравнению с соседними фракциями (в табл. 42—46 данные, относящиеся к фракции 250—300° С, выделены). Причем для ароматической составляющей плавное нарастание ее относительного содержания с увеличением температуры кипения при этом никак не нарушается.

Вероятно, относительную обогащенность ароматической составляющей фракции 250—300° С изотопом C¹² можно связать с указанной особенностью группового состава этой фракции, предположив, что ароматические углеводороды, выкипающие при температуре 250—300° С, представлены главным образом моноциклическими соединениями с несколькими алифатическими заместителями, в то время как в соседних фракциях углеводороды бициклические, причем во фракции 200—250° С это скорее углеводороды с одним ароматическим и одним нафтеновым кольцами, а во фракции 300—350° С — с двумя и более ароматическими кольцами. Подобное объяснение увязывается с результатами анализа ароматических углеводородов различных структурных типов (см. табл. 38 и 39).

В результате исследования изотопного состава температурных фракций выяснилось, что ароматические углеводороды в самых низкикипящих фракциях (60—95 и 95—122° С) изотопно легче метановых. Подобная инверсия в соотношениях изотопов ароматической и метаново-нафтеновой

Таблица 42

**Изотопный состав узкотемпературных фракций нефти
Краснокаменского месторождения**
(скв. 21, горизонт C₁B+vg интервал отбора 1120—1128 м)

Температурный интервал фракций, °C	Выход на нефть, %	Плотность, г/см ³	Молекуляр- ный вес	Содержание серы, %	Групповой состав углеводородов, %			δC ¹³ , ‰	
					Ar	Na	Me	Me+Na	Ar
Нефть в целом	—	0,8493	—	1,08	20,58	21,43	57,99	—2,93	
н. к.—60	1,26	0,6508	—	—	—	—	—	—2,78	
60—95	3,57	0,6729	80,9	—	6,44	19,65	73,91	—2,83	—2,72
95—122	3,43	0,7173	96,7	—	6,72	26,47	66,81	—2,80	—2,87
122—150	5,24	0,7422	109,2	—	9,07	41,83	49,10	—2,87	—2,80
150—200	8,96	0,7699	133,3	—	15,00	36,55	48,45	—2,85	—2,98
200—250	10,46	0,8082	165,7	—	17,14	39,77	43,69	—2,98	—2,95
250—300	10,99	0,8338	171,8	—	24,29	18,93	56,78	—3,01	—2,95
300—350	8,96	0,8636	—	0,91	23,8	35,7	41,3	—2,93	—2,93
350—400	8,61	0,8860	—	1,11	34,2	25,3	40,5	—2,99	—2,91
400—450	7,47	0,9099	—	1,27	38,6	17,2	44,2	—2,96	—2,92
450—500	7,53	0,9273	—	1,47	44,1	6,43	49,5	—2,90	
500—550	5,30	0,9373	—	1,69	50,3	7,46	42,25	—2,89	
Твердый парафин	4,44	—	—	—	—	—	—	—3,10	
Смолы	7,04	—	—	—	—	—	—	—2,97	
Асфальтены	1,74	—	—	—	—	—	—	—2,93	

Таблица 43

Изотопный состав узкотемпературных фракций нефти Тавынского месторождения
(скв. 21, горизонт C₁H, интервал отбора 1408—1412 м)

Температурный интервал фракций, °C	Выход на нефть, %	Плотность, г/см ³	Молекуляр- ный вес	Содержание серы, %	Групповой состав углеводородов, %			δC ¹³ , ‰	
					Ar	Na	Me	Me+Na	Ar
Нефть в целом	—	0,8749	—	1,84	28,94	13,29	57,77	—2,83	
н. к.—60	1,79	—	—	—	—	—	—	—2,91	
60—95	7,83	0,6905	95	0,15	4,76	15,71	79,53	—2,88	—2,88
95—122	2,83	0,7392	114	0,41	9,00	17,12	73,88	—2,82	—2,83
122—150	0,93	0,7500	116	0,50	10,71	29,02	60,27	—2,88	—2,86

Температурный интервал фракций, °С	Выход на нефть, %	Плотность, г/см³	Молекулярный вес	Содержание серы, %	Групповой состав углеводородов, %			δC¹³, %	
					Ar	Na	Me	Me + Na	Ar
150—200	5,65	0,7716	134	0,87	16,05	34,42	49,53	—2,88	—2,84
200—250	8,50	0,8065	159	1,40	25,11	33,32	41,57	—2,89	—2,81
250—300	13,64	0,8454	197	2,08	35,24	16,84	47,92	—2,86	—2,86
300—350	10,31	0,8917	—	2,20	48,1	17,90	44,0	—2,92	—2,76
350—400	6,58	0,9143	—	2,36	48,06	14,50	57,40	—2,97	—2,74
400—450	6,82	0,9310	—	2,36	54,6	7,90	57,42	—2,94	—2,82
450—500	6,80	0,9478	—	2,51	60,24	0,59	39,20	—	—
500—550	6,73	0,9631	—	2,92	63,37	6,59	30,04	—2,74	—
Твердый парафин	3,10	—	—	—	—	—	—	—3,01	—
Смолы	12,32	—	—	—	—	—	—	—2,76	—
Асфальтены	4,15	—	—	—	—	—	—	—2,85	—

Таблица 44

Изотопный состав узкотемпературных фракций нефти Таныпского месторождения (скв. 64, горизонт С₂b, интервал отбора 1044—1058 м)

Температурный интервал фракций, °С	Выход на нефть, %	Плотность, г/см³	Молекулярный вес	Содержание серы, %	Групповой состав углеводородов, %			δC¹³, %	
					Ar	Na	Me	Me + Na	Ar
Нефть в целом	—	0,8568	—	1,99	28,06	13,03	58,91	—2,79	—
н. к.—60	1,06	—	—	—	—	—	—	—2,80	—
60—95	7,61	0,6936	97	0,13	5,52	18,66	75,82	—2,74	—2,80
95—122	0,91	0,7344	108	—	9,96	20,80	69,24	—2,82	—2,84
122—150	1,70	0,7653	111	0,37	11,72	34,87	53,41	—2,86	—2,82
150—200	7,69	0,7697	129	0,43	18,94	33,69	47,42	—2,89	—2,79
200—250	9,52	0,8073	162	0,63	26,24	30,24	43,52	—2,89	—2,77
250—300	11,66	0,8438	202	1,37	24,27	14,46	51,27	—2,90	—2,81
300—350	10,95	0,8853	245	2,25	46,2	17,21	36,59	—2,95	—2,71
350—400	7,32	0,9072	313	2,33	48,96	6,63	44,41	—2,91	—2,73
400—450	7,52	0,9245	336	2,49	51,34	7,78	40,88	—2,87	—2,81
450—500	6,90	0,9422	448	2,59	55,73	2,21	42,06	—2,78	—
500—550	5,00	0,9552	495	2,79	61,33	5,99	32,68	—2,77	—

Температурный интервал фракций, °C	Выход на нефть, %	Плотность, г/см³	Молекуляр- ный вес	Содержание серы, %	Групповой состав углеводородов, %			ΣC ¹⁸ , %	
					Ar	Na	Me	Me+Na	Ar
Твердый парафин	4,21	—	—	—	—	—	—	—2,93	
Смолы	9,55	—	—	—	—	—	—	—2,75	
Асфальтены	3,06	—	—	—	—	—	—	—2,78	

Таблица 45

Изотопный состав узких фракций нефти Краснокамского месторождения
(скв. 207, горизонт D₃, интервал отбора 1725,5—1728 м)

Температурный интервал фракций, °C	Выход на нефть, %	Плотность, г/см³	Молекуляр- ный вес	Содержание S, %	Групповой состав углеводородов, %			ΣC ¹⁸ , %	
					Ar	Na	Me	Me+Na	Ar
Нефть в целом	—	0,8455	—	0,67	19,17	19,21	61,62	—2,87	
н. к.—60	2,03	—	—	—	—	—	—	—2,87	
60—95	4,23	0,6743	87	0,3	9,08	17,05	73,87	—2,79	—2,86
95—122	4,12	0,7191	104	0,39	10,08	24,63	65,29	—2,83	—2,88
122—150	4,67	0,7425	112	0,5	9,45	38,03	52,52	—2,91	—2,85
150—200	9,14	0,7679	128	0,69	11,63	38,88	49,49	—2,91	—2,91
200—250	11,15	0,8022	164	0,70	16,80	33,28	49,92	—2,96	—2,93
250—300	8,55	0,8292	192	1,40	21,20	22,48	56,40	—3,00	—3,00
300—350	10,51	0,8565	237	0,48	30,52	29,53	39,95	—3,02	—2,93
350—400	8,71	0,8837	299	0,84	29,70	21,09	49,21	—2,95	—2,87
400—450	5,77	0,9009	330	0,97	34,44	11,80	53,76	—3,02	—2,85
450—500	7,68	0,9182	447	0,98	38,98	3,05	57,96	—2,90	
500—550	4,62	0,9323	489	1,19	47,90	—	52,10	—2,95	
Твердый парафин	5,83	—	—	—	—	—	—	—	
Смолы	8,42	—	—	—	—	—	—	—2,85	
Асфальтены	2,84	—	—	—	—	—	—	—2,91	

Изотопный состав узкотемпературных фракций нефти Таныпского месторождения (скв. 103, горизонт C_{1t}, интервал 1457—1468 м)

Температурный интервал фракций, °С	Выход на нефть, %	Плотность, г/см ³	Молекулярный вес	Содержание S, %	Групповой состав углеводородов, %			δC ¹³ , ‰	
					Ar	Na	Me	Me + Na	Ar
Нефть в целом	—	0.8809	—	2,4	29,31	13,74	56,95	—2,81	
н. к.—60	1,33	—	—	—	—	—	—	—2,95	
60—95	3,79	0.6651	—	—	4,25	14,85	80,91	—2,80	—2,87
95—122	2,22	0.7038	—	—	5,16	20,97	73,87	—2,82	—2,82
122—150	3,52	0.7312	—	—	7,56	36,98	55,47	—	—2,89
150—200	7,32	0.7665	—	—	14,85	37,47	47,68	—2,89	—2,87
200—250	8,23	0.8240	—	—	24,77	33,10	42,13	—2,93	—2,83
250—300	13,51	0.8470	—	—	34,57	17,01	48,42	—2,98	—2,85
300—350	9,27	0.8910	—	2,56	48,05	18,44	33,51	—2,95	—2,74
350—400	6,95	0.9135	—	2,63	45,68	22,27	32,05	—2,92	—2,72
400—450	7,63	0.9298	—	2,70	56,46	5,01	38,53	—2,99	—2,82
450—500	6,76	0.9471	—	2,58	59,25	2,85	37,90	—2,83	—
500—550	7,48	0.9583	—	2,82	65,60	2,58	51,82	—2,89	—
Твердый парафин	2,98	—	—	—	—	—	—	—2,95	
Смолы	29,38	—	—	—	—	—	—	—2,75	
Асфальтены	2,30	—	—	—	—	—	—	—2,81	

составляющими возникает как результат двух противоположно направленных тенденций: с одной стороны, обеднения легким изотопом углерода метановых углеводородов с уменьшением их молекулярного веса, с другой — повышения содержания тяжелого изотопа в ароматических углеводородах с увеличением их молекулярного веса.

Таким образом, правило, что ароматические углеводороды изотопно тяжелее метаново-нафтеновых, не является абсолютным. В полной мере оно справедливо лишь для высококипящих фракций, для которых различие изотопного состава метаново-нафтеновых и ароматических углеводородов достигает 0,2% и более в сторону увеличения содержания в последних тяжелого изотопа. Поскольку, как следует из величины термодинамических изотопных факторов и непосредственных анализов изотопного состава алифатических и ароматических структур органического вещества, ароматические соединения должны быть обогащены тяже-

лым изотопом, наблюдаемые соотношения изотопов в нефтяных углеводородах показывают, что низкомолекулярные углеводороды нефти должны дальше отстоять в генетическом отношении от исходного органического вещества, чем более высокомолекулярные углеводороды.

Экспериментальное изучение межфазового фракционирования изотопов углерода в индивидуальных углеводородах

Следует сразу подчеркнуть, что речь идет не о разделении изотопов углерода между газообразными (низкомолекулярными) и жидкими (высокомолекулярными) углеводородами нефтегазовой смеси. Изотопные эффекты такого рода будут рассмотрены в следующей главе. Исследовалось разделение изотопов между частью индивидуального углеводородного соединения, находящейся в жидкой фазе, и частью его, находящейся в газообразной (паровой) фазе.

Если газонефтяная залежь образует двухфазовую систему, то часть жидкого углеводорода может пребывать в газовой фазе в виде пара. Если далее предположить, что изотопный состав жидкого углеводорода и его пара различен, т. е. имеет место соответствующий изотопный эффект, то в процессе «испарения» нефтяной залежи изменится изотопный состав входящих в нефть индивидуальных углеводородов. Это в свою очередь

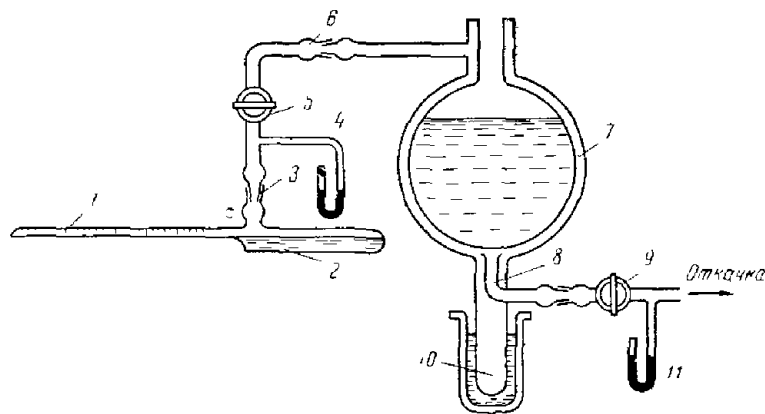


Рис. 49. Устройство для проведения опытов по релевскому исчерпыванию индивидуальных углеводородов

1 — мерная трубка; 2 — испаритель; 3 — шпиль присоединения испарителя; 4 — ртутный манометр для регулирования давления в испарителе; 5 — перекрывающий вентиль; 6 — шпиль присоединения ловушки; 7 — сферическая ловушка с жидким азотом; 8 — вход форвакуумной линии; 9 — вентиль форвакуумной линии; 10 — отросток ловушки, охлаждаемый жидким азотом; 11 — ртутный манометр

может отразиться на характере кривых распределения изотопов углерода в температурных фракциях.

В связи с этим для проверки одной из возможных версий, объясняющих специфику распределения изотопов углерода в температурных фракциях нефтей, были предприняты эксперименты для наблюдения изотопных эффектов в системе жидкость — пар отдельных индивидуальных углеводородов.

Исследуемый углеводород в ходе опыта испаряется в объеме 2 (рис. 49). При помощи шлифов 3 и 6 сосуд 2 можно перемещать в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Это дает возможность перемешивать жидкость в процессе испарения путем покачивания сосуда 2, а также переводить сосуд 2 в вертикальное положение, в котором производится отсчет объема испарившейся жидкости по уровню, занимаемому остатком ее в калиброванном отростке 1. Сферическая ловушка 7, заполненная жидким азотом, служит для конденсации пара. В ловушке 10 стекающая флегма, охлаждаемая жидким азотом, затвердевает.

После того как в результате многократного испарения объем жидкости в испарителе 2 уменьшится от первоначального V_0 до некоторого заданного объема V' , процесс испарения жидкого углеводорода прекращают и производят измерение изотопного состава исходной жидкости и остатка.

Коэффициент разделения изотопов α , определяющий фракционирование изотопов в системе жидкость — пар, рассчитывается по формуле релеевского истощения:

$$\alpha = 1 + \frac{\lg(1 - \Delta 10^{-2})}{\lg \frac{V_0}{V'}}$$

где Δ — измеренная на масс-спектрометре разница изотопного состава углерода исходной жидкости и ее остатка.

Опыты производились для трех углеводородов: бензола, н-гексана, сжиженного н-бутана.

Как видно из табл. 47, однозначных величин α получить не удалось. При больших значениях коэффициентов релеевского сжатия (т. е. отношений объемов V_0/V') величина разделения не увеличивается, как следовало бы ожидать, а, напротив, начинает уменьшаться. В результате коэффициенты фракционирования изменяются в зависимости от V_0/V' и даже получают обращенное значение (как в опыте с бензолом). По-видимому, неудача попыток получить точное значение α объясняется тем, что по мере увеличения степени испарения в остатке конденсируются примеси, имеющие иной изотопный состав, чем исследуемое соединение. Искажение изотопного состава, обусловленное этой причиной, маскирует действительное значение изотопного эффекта, хотя следует отметить, что опыты производились с химически чистыми (ХЧ) препаратами.

**Исследование фракционирования изотопов углерода индивидуальных углеводородов
в системе жидкость—пар**

Номер опыта	Углеводород	V_0, V'	$\Delta C^{13}, \%$	α
1	Бензол	2	-0.01	1.0004
2	»	4	-0.01	1.0004
3	»	20	-0.01	0.9998
4	n-Гексан	2	0	1.0000
5	»	4	-0.002	1.0002
6	»	20	0	1.0000
7	n-Бутан	2	-0.08	1.0009
8	»	10	-0.07	1.0001

Тем не менее полученные результаты дают возможность сделать определенные выводы. Совершенно очевидно, что изотопные эффекты в системе жидкость — пар индивидуального углеводорода весьма малы. Для того чтобы изменить изотопный состав жидкого углеводорода, нужно испарить по крайней мере 90—95% его первоначального объема, что, если иметь в виду природную нефтяную залежь, представляется совершенно нереальным. Это значит, что наблюдаемые различия во фракциях одной и той же нефти и различных нефтей, которые достигают нескольких десятых процента величины δC^{13} , не могут быть объяснены различной способностью углеводородов к испарению (различием величины давления насыщенного пара) или различной степенью сохранности залежи в недрах.

Экспериментальное изучение фракционирования изотопов в процессе термokatализа олеиновой кислоты

Начиная с известных опытов Энглера, различные реакции превращения жиров привлекают к себе внимание как один из вероятных путей образования углеводородов нефти. Еще в 1928 г. Н. Д. Зелинский и К. П. Лавровский, проводя опыты с холестерином (разлагая его в присутствии $AlCl_3$), получили смесь, содержащую парафиновые и нафтеновые углеводороды. Аналогичный опыт с олеиновой кислотой позволил получить до 65% жидких углеводородов, среди которых были установлены пентаметиленовые и гексаметиленовые углеводороды. А. Ф. Фрост, используя алюмосиликатные катализаторы и сравнительно низкие температуры катализа (100—250° C), показал, что лабораторный анализ углеводородов можно проводить в условиях, существенно приближенных к природным. В дальнейшем А. А. Петров, А. И. Богомоллов и многие другие

Результаты изотопного анализа продуктов термokatалитического превращения олеиновой кислоты (в %)

Фракция *	Промное число	Сумма углеводородов фракции		Углеводороды, образующие комплекс с карбамидом		Недегидрируемый остаток Me-Na-фракции		Моноароматические продукты дегидрирования		Биароматические продукты дегидрирования		Ароматические углеводороды					
		Выход на углеводородную часть	δC^{13}	n-Me		i-Me+5-Na		6-NaI		6-Na II		Ar I		Ar II		Ar III	
				Выход на фракцию	δC^{13}	Выход на фракцию	δC^{13}	Выход на фракцию	δC^{13}	Выход на фракцию	δC^{13}	Выход на фракцию	δC^{13}	Выход на фракцию	δC^{13}	Выход на фракцию	δC^{13}
Керосиновая, 210—330° С	15,0	41	—	Нет	—	30	—	9	-2,45	3	—	36	-2,53	22	-2,62	Нет	—
Газойлевая, 330—355° С	11,5	48	-2,52	»	—	16	-2,47 **	15	—	7	-2,50	48	—	6	-2,49	9	-2,63
Масляная дистиллатная, 355—455° С	22,0	32	-2,55	3,3	-2,46 **	12	-2,50	7	-2,55	5	-2,53	33	-2,58 **	16	-2,46	23	—
Масляная, остаточная, 455° С	16,0	33	-2,61	1,0	—	16	—	9	—	5	—	29	-2,58	9	—	31	—

* Выход бензиновой фракции на углеводородную часть—6%, низкокипящие углеводороды не изучались ввиду применения в ходе опыта в качестве экстрагентов бензола и петролейного эфира.

** Результаты получены в параллельном опыте с апротонным катализатором.

исследователи детально изучали продукты термokatализа предельных и непредельных жирных кислот при различных температурах, типах катализаторов и т. д.

Принимая во внимание, что термokatалитическое превращение липидов, по мнению большинства исследователей, лежит в основе процесса нефтеобразования и что лабораторный термokatализ жирных кислот, как полагают, хорошо моделирует природный процесс, мы предприняли изучение изотопного состава углерода в продуктах термokatалитического превращения олеиновой кислоты. Эту работу проводил В. Г. Ширинский. Были использованы фракции, полученные С. Д. Пустильниковой, выполнявшей соответствующий опыт под руководством А. А. Петрова. По описанию С. Д. Пустильниковой, опыт проводился в 18-литровом автоклаве с мешалкой. Анализ подверглись 4 кг 98%-ной олеиновой кислоты и 12 кг алюмосиликатного катализатора с протонной кислотностью. Опыт продолжался 50 ч при температуре 200° С. Выход катализата по окончании эксперимента составлял около 70% исходной олеиновой кислоты. Из полученной смеси катализат экстрагировался бензолом. Часть продуктов превращения не экстрагировалась и осталась на катализаторе в виде продуктов уплотнения.

Катализат представлял собой темную маслянистую жидкость. Отделе-

ние углеводородов от кислородсодержащих продуктов реакции производилось на колонках с силикагелем марки АСК. Углеводороды отмывались эфиром, а остальные вещества — спирто-бензольной смесью. Всего в опыте было получено около 800 г углеводородов. Моноциклические (Ar I), бициклические (Ar II) и полициклические (Ar III) углеводороды были разделены хроматографически. Фракция, содержащая метановые и циклометиленовые углеводороды, обрабатывались карбамидом. В ряде случаев образовался комплекс, из которого были выделены углеводороды (n-парафиновые). Для определения соотношения гексаметиленовых и пентаметиленовых углеводородов фракция подвергалась двухстадийному дегидрированию в жидкой фазе над 20%-ным платиновым катализатором по методу, разработанному А. А. Петровым и др. Результаты измерения изотопного состава шестичленных нафтен (6-Na) были получены практически путем изотопного анализа ароматического дегидрогенизата соответствующей фракции. Остаток метаново-нафтенной фракции представлял собой смесь изопарафиновых и недегидрируемых пятичленных нафтенных углеводородов (i-Me + 5-Na).

Результаты изотопного анализа представлены в табл. 48. Исходная олеиновая кислота характеризовалась величиной $\delta C^{13} = -2,51\%$. К сожалению, ряд важных для составления изотопного баланса компонентов

(непрореагировавшей части олеиновой кислоты, кислородсодержащих соединений катализата, продуктов уплотнения на катализаторе, бензиновой фракции углеводородов и газообразных соединений) не был исследован. Следует отметить только, что выход газов, которые, как можно ожидать, были существенно обогащены легким изотопом, был невелик, поскольку давление в автоклаве в ходе опыта оставалось практически неизменным.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что распределение изотопов углерода в продуктах термокатализа заметно отличается от распределения их в соответствующих фракциях природных нефтей. В некоторых случаях эти различия имеют принципиальное значение.

1. Нормальные парафиновые углеводороды, образовавшиеся в результате термокатализа, представляют изотопно наиболее тяжелую фракцию, а нормальные парафиновые углеводороды в нефтях (в особенности в керосиново-газойлево-масляной фракции) — изотопно наиболее легкую фракцию.

2. В природных образцах полициклические (Ar III) ароматические углеводороды заметно обогащены тяжелым изотопом углерода. Существует тенденция к обеднению ароматической фракции легким изотопом по мере увеличения степени цикличности. В ароматических продуктах термокатализа подобной тенденции не наблюдается. Измерение в газойлевой фракции изотопного состава полициклической ароматической фракции (Ar III) дало величину δC^{13} , отвечающую наибольшей обогащенности легким изотопом среди ароматических фракций.

3. В природных нефтях нафтеновые углеводороды изотопически легче ароматических. В продуктах термокатализа изотопный состав тех и других приблизительно одинаков, а по средней величине суммы анализов ароматические углеводороды оказываются изотопно легче нафтеновых.

Полагают, что первым промежуточным продуктом термокаталитического превращения олеиновой кислоты является циклопентановый кетон [95]. Затем происходит расширение кольца с образованием шестичленных диалкометиленовых углеводородов и дегидрированием последних в ароматические. В этом процессе фракционирование изотопов может происходить на стадии неполного дегидрирования, причем за счет изотопического эффекта, определяемого небольшим различием скоростей дегидрирования по C^{12} — H- и C^{13} — H-связям, ароматические углеводороды могут быть слегка обогащены легким изотопом. Это и наблюдается на опыте, что подтверждает существующие представления о механизме термокаталитического синтеза углеводородов. Однако выясняется, что подобный механизм нельзя распространить на природные условия: распределение изотопов углерода в структурных группах углеводородов нефти показывает, что природные ароматические углеводороды не могли произойти в результате дегидрирования нафтеновых.

Очевидно, различен также механизм образования нормальных парафиновых углеводородов, которые в опыте и в природных условиях обладают диаметрально противоположным изотопным составом. Это подтверждается, впрочем, и ничтожным выходом нормальных парафинов в процессе термokatализа, в то время как в природных нефтях они представляют один из наиболее широко распространенных классов углеводородов.

Таким образом, налицо существенное расхождение распределения изотопов углерода в соответствующих фракциях углеводородов нефти и продуктов термokatализа. По-видимому, вопреки широко распространенному мнению термokatалитические реакции не являются в полной мере адекватными природному процессу нефтеобразования.

Происхождение углеводородов нефти

Нормальные парафиновые углеводороды

Нормальные парафиновые углеводороды, извлеченные из метаново-нафтеных фракций среднекаменноугольной и девонской нефти Краснокамского месторождения, как видно из табл. 38 и 39, обогащены изотопом C^{12} относительно среднего углерода соответствующих фракций и представляют класс изотопно наиболее легких углеводородов.

В гл. I были рассмотрены термодинамические изотопные факторы основных классов углеводородов нефти, в том числе нормальных парафиновых углеводородов. Было установлено, что β -факторы нормальных углеводородов имеют наименьшие значения среди углеводородов нефти, что отвечает их обогащенности в равновесии легким изотопом углерода.

Таким образом, действительный изотопный состав нормальных парафинов совпадает с предсказываемым из соображений изотопной термодинамики. Такое соответствие имеет определенное значение для понимания происхождения парафиновых углеводородов в нефтях. Внутримолекулярное распределение изотопов, соответствующее термодинамическим изотопным факторам, достигается, как было показано выше, в ходе биосинтеза органического вещества. Этим объясняется, в частности, относительная обогащенность легким изотопом алифатических структур среди биохимических компонентов органического вещества. Тот факт, что подобное соответствие имеет место в углеводородах нефти, лишний раз свидетельствует, о том, что исходным материалом для нормальных парафиновых углеводородов служили преимущественно алифатические соединения органического вещества.

Можно сформулировать следующее правило. Если изотопный состав индивидуального углеводорода или класса углеводородов соответствует

значению его термодинамического изотопного фактора (т. е. соединения, имеющие низкие значения β_{Σ} -факторов, относительно обогащены легким изотопом), то с большим основанием можно говорить о непосредственной унаследованности данной углеводородной структуры от соответствующей структурной формы органического вещества. Если такого соответствия нет, то более вероятно, что углеводород образовался в результате последующих химических реакций, т. е. углеводородная структура не связана с какой-либо аналогичной структурой исходного органического вещества.

Из приведенной в гл. I экстраполяционной формулы

$$\beta_{\Sigma_{300^{\circ}\text{C}}}(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = \frac{1}{n} [4,5672 \div 1,1520 (n - 4)]$$

следует, что с увеличением молекулярного веса должно происходить некоторое обеднение нормальных парафинов легким изотопом углерода. Однако в природе этого не наблюдается. Из табл. 38 и 39 видно, что нормальные парафины, выкипающие при температуре 150—300° С, в одном случае (Краснокамское месторождение, скв. 207, D₃) оказались изотопно тяжелее ($\delta\text{C}^{13} = -2,96\%$) более высокомолекулярных, выкипающих при температуре 300—500° С ($\delta\text{C}^{13} = -3,00\%$), а в другом случае (Краснокамское месторождение, скв. 21, C₂b + vr) — изотопно легче (соответственно $\delta\text{C}^{13} = -3,05\%$ и $\delta\text{C}^{13} = -2,98\%$). Фракция низкокипящих нормальных парафиновых углеводородов (60—150° С) не была выделена.

Из этих данных не видно закономерности распределения изотопов, связанной с молекулярным весом нормальных парафинов. Но косвенным образом можно установить, что скорее имеет место некоторое увеличение содержания легкого изотопа в более высокомолекулярных парафинах. Об этом свидетельствует высокая концентрация изотопа C^{12} в твердых парафинах из ряда месторождений (табл. 49). Кроме того, как показало изучение изотопного состава узкотемпературных фракций, метаново-нафтенная составляющая, как правило, обогащается легким изотопом по мере увеличения температуры выкипания. Правда, кроме нормальных парафинов, метаново-нафтенная фракция содержит изопарафиновые и нафтенновые углеводороды, которые имеют изотопный состав, отличный от изотопного состава нормальных парафинов, поэтому те или иные вариации изотопного состава метаново-нафтенных углеводородов, принадлежащих к различным температурным фракциям, могут быть вызваны разным соотношением нормальных парафиновых, изопарафиновых и нафтенновых углеводородов в этих фракциях. Но результаты совместного анализа химического и изотопного состава метаново-нафтенных фракций (см. табл. 41 — 46) показывают, что тенденция к обогащению более высококипящих фракций изотопом C^{12} обусловлена скорее соответствующим обогащением этим изотопом именно парафиновых углеводородов.

Изотопный состав твердого парафина в некоторых нефтях Пермского Приуралья

Месторождение	Возраст отложений	Интервал опробования, м	Плотность нефти, г/см ³	Содержание парафина в нефти, %	δC ¹³ , ‰	
					нефти	парафина
Краснокамское, скв. 21	C ₂ b + vr	1120—1128	0,849	4,44	—2,93	—3,10
Таныпское, скв. 64	C ₂ b	1044—1058	0,877	4,21	—2,79	—2,93
Сивийское, скв. 2	C ₂ b	1316—1337	0,895	5,07	—2,93	—3,06
Таныпское, скв. 21	C ₁ t	1408—1412	0,875	3,10	—2,83	—3,01
Тукачевское, скв. 1	C ₁ jsp	1715—1726	0,874	4,88	—3,01	—3,00
Лазуковское, скв. 5	C ₁ jsp	1758—1760	0,908	7,06	—2,98	—3,00
Таныпское, скв. 103	C ₁ t	1457—1468	0,881	2,98	—2,81	—2,95

Таким образом, если для всего класса нормальных парафиновых углеводородов характерно соответствие между термодинамическим изотопным фактором и действительным изотопным составом, что служит указанием на унаследованность парафиновых углеводородов в целом от алифатических структур органического вещества, то сопоставление наблюдаемого распределения изотопов в углеводородах различного молекулярного веса в пределах самого класса нормальных парафинов с теоретически предсказываемым распределением такого соответствия не обнаруживает. Следовательно, распределение изотопов в парафиновых углеводородах различного молекулярного веса обусловлено процессами, не связанными с природой исходного вещества.

Следует отметить, что, исходя из изотопных данных, мы пришли к тем же выводам, к которым приводят и другие методы изучения парафиновых углеводородов. В частности, многочисленные исследования в последние годы были посвящены изучению закономерностей распределения четных и нечетных нормальных парафинов в современных и древних осадках и нефтях. Как известно, в живом органическом веществе преобладают жирные кислоты с четным числом углеродных атомов, главным образом с 14, 16, 18 и 20 атомами углерода. В процессе декарбоксилирования этих жирных кислот (удаления CO₂) должны образовываться нормальные углеводороды соответственно с 13, 15, 17 и 19 атомами углерода в цепи. Если нормальные парафины происходят от жирных кислот, то среди них должны заметно преобладать нечетные углеводороды преимущественно с указанным выше числом атомов углерода.

Исследованиями Э. Брея и Е. Эванса, Дж. Купера и Э. Брея, Ф. Абельсона, П. Паркера, Д. Лоулора, В. Робинсона было установлено что в осадках преобладают четные жирные кислоты и нечетные нормальные

Соотношение четных и нечетных нормальных жирных кислот и парафинов в современных и древних осадках [182]

Образец	Возраст	Жирные кислоты		Парафины	
		Наблюда- емый ряд	CPI _a	Наблюда- емый ряд	CPI _p
Современный осадок 45—150 см	< 22 000 лет	C ₁₂ —C ₃₄	8.39	C ₁₄ —C ₃₅	4.78
Современный осадок 10—80 см	< 10 000 лет	C ₁₄ —C ₃₂	9.00	C ₁₆ —C ₃₃	2.57
Современный осадок 500—555 см	< 30 000 лет	C ₁₄ —C ₃₂	8.40	C ₁₅ —C ₃₅	2.13
Брекчия	Плиоцен	C ₁₄ —C ₃₄	3.18	C ₁₉ —C ₃₄	1.16
Сланец	Мiocен	C ₁₃ —C ₃₆	2.22	C ₁₄ —C ₃₅	2.18
Нефтяной сланец	Эоцен	C ₁₀ —C ₃₃	1.85	C ₁₂ —C ₃₃	2.38
Сланец Моури	Мел	C ₁₂ —C ₃₂	2.05	C ₁₃ —C ₃₅	2.21
Известняк Тамар	Пермь	C ₁₀ —C ₃₄	1.11	C ₁₄ —C ₂₇	0.92
Сланец Хис	Карбон	C ₁₄ —C ₃₃	4.34	C ₁₃ —C ₃₃	1.01
Сланец Чатта-кута	Девон	C ₁₀ —C ₃₂	1.23	C ₁₂ —C ₃₁	1.05

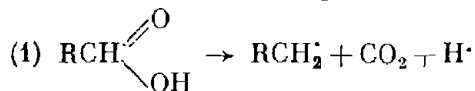
Примечание. Коэффициент CPI_a определяет преобладание суммы четных жирных кислот над суммой нечетных, а CPI_p — преобладание суммы нечетных парафинов над суммой четных парафинов.

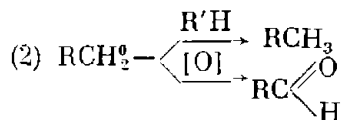
парафины (табл. 50). Значит, предшественниками нормальных парафинов действительно являются насыщенные жирные кислоты.

Однако в более древних осадках преобладание нечетных алканов над четными в значительной степени сглаживается. В нефти соотношение тех и других становится практически одинаковым, причем в них, как известно, содержится много нормальных парафинов и меньшего (C₆ — C₁₈) и большего (C₂₀ — C₄₀) молекулярного веса, чем у тех, которые соответствуют наиболее распространенным типам жирных кислот. Таким образом, очевидно, что, если в целом нормальные парафиновые углеводороды генетически связаны с алифатическим материалом органического вещества, распределение их по молекулярным весам зависит от последующих химических превращений.

Механизм химических превращений, помимо всего прочего, должен удовлетворять наблюдаемому распределению изотопов.

Дж. Купер и Э. Брей [137] предложили следующую схему для объяснения постепенного сглаживания соотношения четных и нечетных парафинов и жирных кислот в более древних осадках:





В результате первой реакции происходят потеря CO_2 и образование промежуточного радикала. Последний может вступать в реакцию либо с донором водорода, что приводит к образованию углеводорода, либо с окисляющим реагентом, тогда вновь возникает жирная кислота, но с числом атомов углерода на один меньше, чем у исходной.

Воспроизведение цикла с новой жирной кислотой приведет к образованию менее высокомолекулярного углеводорода, и так шаг за шагом к выравниванию содержания четных и нечетных алифатических структур. Слабостью этой схемы является необходимость реакции (1), которая при температурах, характерных для условий залегания осадочных пород, термодинамически недопустима. Но если отвлечься от этого, то легко увидеть, что схема Купера — Брея удовлетворительна с изотопной точки зрения. В результате отщепления CO_2 с кинетическим изотопным эффектом образующиеся углеводороды пониженного молекулярного веса обогащаются изотопом C^{13} .

Интересно отметить следующее. Первичная жирная кислота, образовавшаяся путем биосинтеза в живых клетках, в соответствии с правилом, сформулированным выше, должна характеризоваться внутримолекулярным распределением изотопов, отвечающим величинам ее внутренних термодинамических изотопных факторов. Углерод карбоксильных групп жирных кислот, как показали расчеты, приведенные в гл. I, обогащен тяжелым изотопом относительно углерода алифатического радикала. Углерод нормального парафина, образовавшегося в результате декарбоксилирования первичной жирной кислоты, обогатится изотопом C^{12} в результате потери изотопно тяжелого углерода карбоксильной группы.

Во вторичных жирных кислотах, образующихся по реакции (2), т. е. абиогенно, внутримолекулярное распределение изотопов близко к равновероятному, поэтому декарбоксилирование вторичной жирной кислоты уже не приведет к обогащению алифатического радикала легким изотопом. Более того, за счет кинетического изотопного эффекта возможно некоторое обогащение соответствующего



Рис. 50. Предполагаемое распределение изотопов углерода в нормальных парафиновых углеводородах, которые образуются в реакциях, развивающихся по схеме Купера — Брея

парафина тяжелым изотопом. С каждым новым повторением цикла, описываемого реакциями (1) и (2), образующийся парафин пониженного молекулярного веса будет прогрессивно обогащаться изотопом C^{13} . В конечном счете в распределении изотопов должна наблюдаться картина, показанная на рис. 50.

Учитывая, что среди природных жирных кислот распространены главным образом соединения с 14, 16, 18, 20 атомами углерода, следует ожидать, что нормальные парафины с 13, 15, 17, 19 атомами углерода будут обладать более легким изотопным составом, чем другие углеводороды. Если циклу Купера — Брея предшествует димеризация жирных кислот, то сказанное относится также к нормальным парафинам с 27, 29, 31, 33 атомами углерода. В связи с этим находит объяснение и, надо полагать, подтверждает сказанное весьма интересное наблюдение Д. Вельте [232], установившего различие (приблизительно на 0,04%) четных и нечетных парафиновых углеводородов нефти в диапазоне C_{23} — C_{36} .

Особую проблему представляет также генезис высокомолекулярного твердого парафина. Некоторые исследователи считают, что твердый парафин есть производное от высокомолекулярных липидов типа восков. Однако, как отмечал А. Ф. Добрянский, «...этих веществ далеко не достаточно, чтобы объяснить существование нефтей с 10—15 и даже 20% твердых углеводородов» [55]. Считают также, что высокомолекулярные парафины могут образоваться в результате димеризации жирных кислот. Н. Б. Вассоевич и Г. А. Амосов [9] отмечают, что «преобразование жирных кислот путем спаривания молекул хорошо объясняет преобладание в осадках и юных породах n -алканов — C_{27} , C_{29} , C_{31} при преобладании среди жирных кислот C_{14} , C_{16} , C_{18} , содержащих почти в два раза меньше атомов углерода». Но следует учесть, что в смеси высокомолекулярных углеводородов нефти заметное место занимают углеводороды, содержащие от 30 до 40 атомов углерода. В церезинах же (высокомолекулярных n -алканах) число атомов углерода в молекуле колеблется от 36 до 55.

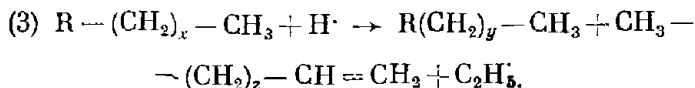
Другая точка зрения состоит в том, что высокомолекулярные парафины являются продуктом синтеза нормальных алканов меньшего молекулярного веса. А. Ф. Добрянский по этому поводу писал: «Опытная проверка термодинамических превращений различных нефтяных фракций и нормального парафина показала, что парафин не образуется при термокатализе ни при каких обстоятельствах» [55]. И далее, «Если допустить, что определенный вид исходного вещества или определенные условия превращения создают возможность генерации бирадикалов, то сразу же объясняется различие в содержании твердых углеводородов для различных нефтей... Если вспомнить, что и синтетический бензин и полиэтилен получают в результате цепного взаимодействия бирадикалов типа $-CH_2-$ или $-CH_2-CH_2-$, то логично предполагать, что и нефтяные углеводороды получают каким-то сходным механизмом (с. 70).

А. Ф. Добрянский с другими исследователями предлагал механизм образования твердых парафинов путем «...отщепления от двух исходных углеводородов одной молекулы этана и образования алкана увеличенного молекулярного веса» [99]. Однако подобный механизм противоречит изотопным данным. В этом случае высокомолекулярный углеводород, потеряв изотоп C^{12} в процессе отщепления низкомолекулярных фрагментов типа этана, оказался бы изотопно более тяжелым, чем исходные углеводороды.

Закономерности распределения изотопов углерода в нормальных парафинах находят объяснение, если привлечь реакции с участием олефинов. Но образование олефинов при низких температурах характеризуется увеличением изобарно-изотермического потенциала и, следовательно, термодинамически запрещено.

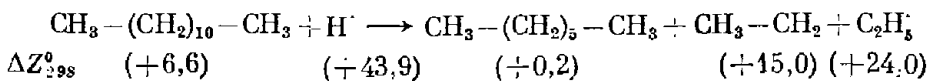
Ниже подробно рассматривается химическая модель нефтеобразования, предусматривающая энергопередачу в сопряженной системе органическое вещество — твердая фаза горных пород посредством свободнорадикального обмена. В соответствии с этим принципом генерация слабо сопряженного активного радикала типа H или CH_3 происходит не в системе соединений органического вещества, а на стенке кристаллической фазы вмещающих пород. Реакция с участием активного свободного радикала завершается образованием сильно сопряженного радикала, который насыщает свободную валентность на стенке. Разность энергий сопряжения остается в реагирующей системе. Таким способом осуществляется энергопередача от твердой фазы к системе, в результате чего в системе протекают эндотермические реакции так, как если бы они осуществлялись при высокой температуре.

Имея в виду подобный механизм процесса, допустимо рассматривать реакции с образованием олефинов при низких температурах:



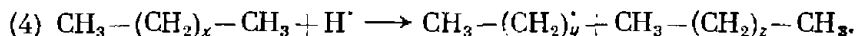
Благодаря регенерации в продуктах реакции более сильно сопряженного радикала оказывается термодинамически возможным образование олефина с высоким уровнем свободной энергии.

Например, для следующей конкретной реакции



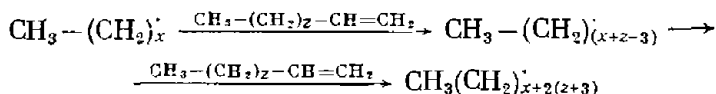
баланс свободной энергии $\Delta Z_{298}^\circ = -11,5$ ккал, т. е. реакция идет со значительным снижением уровня свободной энергии уже при температуре $25^\circ C$.

Радикально-сопряженная реакция может идти и другим путем:

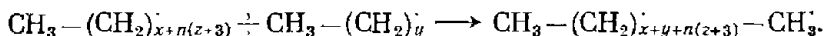


Суммарным результатом обеих реакций являются образование более низкомолекулярного насыщенного соединения, генерация сильно сопряженного радикала и образование олефинового углеводорода.

Олефины в среде, содержащей радикалы, немедленно вступают в реакции полимеризации по схеме



и т. д. Вплоть до обрыва цепи



В результате могут быть получены углеводородные цепи с большим числом атомов углерода, соответствующие твердым парафинам. Таким образом, по схеме радикально-сопряженных реакций одновременно развиваются процессы разукрупнения молекул и синтеза более высокомолекулярных соединений.

Посмотрим теперь, каково должно быть распределение изотопов в продуктах реакций подобного типа. Термодинамические изотопные факторы олефинов характеризуются относительно низкими значениями. Так, β -фактор этилена близок к β -фактору этана. Следовательно, низкомолекулярные олефины будут обогащены легким изотопом относительно более высокомолекулярных углеводородов нефти приблизительно в такой же мере, в какой обогащены им газообразные углеводороды (этан, пропан). Олефины с большим числом атомов углерода все в большей степени будут приближаться по изотопному составу к исходному соединению, но не станут тяжелее него. Следовательно, в среднем олефины будут отличаться повышенной концентрацией изотопа C^{12} . Так как радикал типа $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$, образующийся по схеме реакции (3), в свою очередь обогащен изотопом C^{12} , третий продукт реакции (4) — углеводородная молекула меньшего молекулярного веса окажется обогащенной тяжелым изотопом углерода. Процесс полимеризации с участием олефинов приведет, естественно, к обогащению синтезируемых высокомолекулярных парафинов легким изотопом.

Итак, распределение изотопов углерода в углеводородах различного молекулярного веса окажется в согласии с наблюдаемым.

Изучение изотопного состава нормальных парафинов позволяет заключить, что исходным материалом для углеводородов этого класса послужили алифатические соединения органического вещества, а дальней-

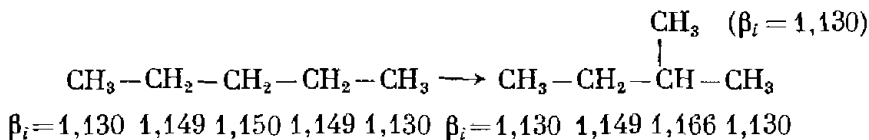
шее превращение их как в сторону низкомолекулярных, так и в сторону высокомолекулярных парафиновых углеводородов происходило по механизму радикально-сопряженных реакций.

Следует обратить внимание на то, что в реакциях (3), (4) зарождается радикал типа $R-CH_2$, который в схеме Купера — Брея образуется в неблагоприятной в термодинамическом отношении реакции (1). Нам представляется в этой связи, что схему Купера — Брея следует рассматривать как схему одного из механизмов реализации радикально-сопряженных реакций.

Изопарафиновые углеводороды

Измерение изотопного состава изопарафиновых углеводородов во фракциях $150-300^\circ$ и $300-500^\circ$ С девонской нефти Краснокамского месторождения (скв. 21) показало неожиданно большое содержание в них изотопов C^{13} по сравнению с нормальными парафинами из соответствующих фракций. Как следует из табл. 39, изопарафиновые углеводороды на 0,18% тяжелее нормальных и близки по изотопному составу к ароматическим углеводородам. Различие между нормальными и изопарафиновыми углеводородами достаточно велико. Если обогащение изопарафинов изотопом C^{13} — общее свойство нефтяных углеводородов, то этому факту нелегко дать простое объяснение.

Из термодинамических соображений это не следует. Например, изомеризация н-пентана в изопентан сопровождается следующим изменением изотопных чисел связей:



Углерод изоалкана, с которым связана боковая CH_3 -группа, имеет большее значение β_i -фактора (т. е. в равновесии характеризуется большей концентрацией изотопа C^{13}), чем углерод CH_2 -группы в нормальной цепочке. Однако это компенсируется уменьшенным значением β_i -фактора боковой CH_3 -группы ($\beta_i = 1,130$).

В результате β_Σ -факторы, определяющие изотопные составы соединений в целом, практически равны:

$$\beta_\Sigma(n-C_5H_{12}) = \frac{1}{5} \sum \beta_i(n-C_5H_{12}) = 1,142;$$

$$\beta_\Sigma(i-C_5H_{12}) = \frac{1}{5} \sum \beta_i(i-C_5H_{12}) = 1,141.$$

Отсюда следует, что углеводороды нормального строения и изостроения, образующиеся в равновесном процессе, должны иметь одинаковый изотопный состав. В частности, одинаковый изотопный состав должны иметь нормальные и разветвленные углеводородные цепочки в составе исходного вещества.

Если предположить, что нормальные углеводороды получают из углеводородов изостроения путем отщепления боковых групп в ходе нефтеобразовательного процесса или превращения нефтей, то тогда нормальные углеводороды должны быть обогащены тяжелым изотопом. В этом случае удаляется углерод, характеризующийся низким значением β_i -фактора (1,130), и β_Σ -фактор нормального углеводородного скелета, следовательно, возрастает (в рассмотренном выше случае изопентана — от $\beta_\Sigma = 1,141$ до $\beta_\Sigma = 1,146$). Кинетический изотопный эффект приведет к еще большему обогащению нормального углеводорода тяжелым изотопом.

Таким образом, распределение изотопов углерода в нормальных и изопарафиновых углеводородах свидетельствует, по крайней мере, о том, что нормальные углеводороды нефти в своей массе не могли образоваться за счет соответствующих углеводородов изостроения. Это очень важно. Напомним, что сущность проблемы соотношения нормальных и изопарафиновых углеводородов в нефтях состоит в том, что с точки зрения химической термодинамики парафиновые углеводороды, образующиеся при относительно низких температурах (до $300-400^\circ\text{C}$), должны быть почти нацело представлены соединениями изостроения и лишь при высоких температурах — нормальными разностями.

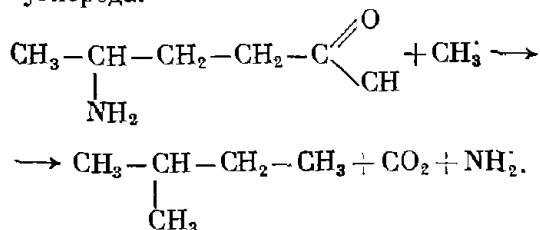
В соответствии с этим экспериментальные синтезы углеводородов при относительно низких температурах, например путем термокатализа (150— 300°C) жирных кислот, приводят к образованию полностью или преимущественно изопарафиновых углеводородов в парафиновой фракции, а при высоких температурах, например в процессе Фишера — Тропша, — нормальных парафинов. Однако в природных нефтях, являющихся безусловно низкотемпературными образованиями, заметно преобладают именно нормальные парафиновые углеводороды. В связи с этим возникло предположение, что «первичная» нефть, возможно, действительно содержит преимущественно изопарафины, а содержание нормальных алканов возрастает по мере углубления процесса превращения нефти [24, 55]. Изотопные данные, как мы видим, противоречат этому.

При изучении фракционирования изотопов в описанных выше экспериментах по термокатализу олеиновой кислоты были получены нормальные углеводороды, относительно обогащенные тяжелым изотопом углерода. Там действительно небольшое количество нормальных углеводородов могло произойти за счет углеводородов изостроения. Наблюдаемое при этом различие характера распределения изотопов углерода в природных углеводородах и продуктах термокатализа подтверждает положение

о том, что нормальные парафиновые углеводороды в природных условиях не образовывались за счет разветвленных парафинов. Что касается противоположного процесса, т. е. превращения нормальных углеводородов в изопарафиновые, то очевидно, что простая внутримолекулярная изомеризация также не приведет к обогащению изопарафинов тяжелым изотопом. Более того, поскольку для молекул, содержащих изотопы C^{13} , энергии активации реакций несколько выше, можно было бы ожидать обогащения изопарафинов легким изотопом.

Можно представить, что изопарафиновые углеводороды образуются путем замещения гетероатомных боковых групп органических соединений углеводородными группами.

Изопарафины подобного происхождения могут быть обогащены тяжелым изотопом углерода:



Но тогда образование нормальных и парафиновых углеводородов должно происходить преимущественно из различного исходного материала. Однако во многих нефтях наблюдается довольно устойчивое соотношение нормальных и разветвленных углеводородов, что скорее свидетельствует в пользу их генетической связи.

Преобладание нормальных углеводородов в нефтях, на наш взгляд, обусловлено псевдотермохимическим характером радикально-сопряженных реакций. С этой же точки зрения находит правдоподобное объяснение наблюдаемое распределение изотопов углерода в парафиновых углеводородах. Вероятно, процессы изомеризации сопряжены с диссоциативными радикальными реакциями. Если нормальный углеводород отщепляет низкомолекулярный фрагмент, то одновременно, по-видимому, происходит изомеризация остаточного радикала, прежде чем он стабилизируется в молекулу меньшего молекулярного веса. Это может быть связано, например, с увеличением энергии сопряжения неспаренного электрона в разветвленном радикале по сравнению с радикалом нормальной структуры. В этом случае в образовавшейся изопарафиновой молекуле в результате потери изотопно легкого фрагмента (например, CH_3 -группы) повышается концентрация тяжелого изотопа углерода.

Сказанное аналогично утверждению, что в ходе рассмотренных в предыдущем разделе (применительно к нормальным парафинам) радикально-

сопряженных реакций (3) и (4) образующееся соединение меньшего молекулярного веса представлено (по крайней мере, частично) углеводородами изостроения. Причем увеличение числа фрагментаций, испытываемых одним и тем же соединением, ведет к обогащению его тяжелым изотопом и к увеличению степени разветвленности. Напомним, что вследствие характера примененной препаративной методики полученные нами изотопные данные относятся преимущественно к разветвленным изоалканам. Отсюда следует также, что относительная концентрация изоалканов должна увеличиваться в низкомолекулярных фракциях, в которых должна повышаться концентрация тяжелого изотопа. И то, и другое действительно имеет место в нефтях.

Надо полагать, содержание изопарафиновых углеводородов в определенных условиях должно увеличиваться в нефтях древней генерации. Недавно И. Б. Кулибакина [72] сообщила результаты исследования соотношений *n*-парафиновых и изопарафиновых углеводородов в нефтях из отложений верхнего протерозоя и нижнего кембрия юга Сибирской платформы (Марковская и Криволукская площади) и среднего кембрия западной окраины Русской платформы (Красноборская площадь). Исследованные нефти относятся к метановому типу (Me 66—68%, Na 9—25%, Ar 3—11%), к категории высокопревращенных. Однако в их составе преобладают углеводороды изостроения. Отношение изоалканов к нормальным алканам составляет 1,14—1,7.

В отношении механизма образования высокомолекулярных изопарафиновых углеводородов (церезинов) можно сказать то же самое, что и относительно твердого нормального парафина. Вследствие того, что процесс полимеризации, как было показано выше, сопряжен с вовлечением в структуру высокомолекулярного соединения изотопно легких олефинов, церезины должны быть несколько легче низкомолекулярных изопарафинов. Но поскольку полимеризации в этом случае подвергаются изотопно тяжелые углеводороды, церезины должны быть тяжелее высокомолекулярного нормального парафина. Твердые парафины изостроения характерны, как известно, для нефтяных нефтей. В связи с этим интересно отметить, что в бавлинской нефти Сивинского месторождения, имеющей существенно нефтяной состав, выделенный твердый парафин оказался тяжелее, чем нефть в среднем, в отличие от всех остальных исследованных нефтей Пермской области, где парафин в среднем заметно легче нефти.

Нефтяные углеводороды

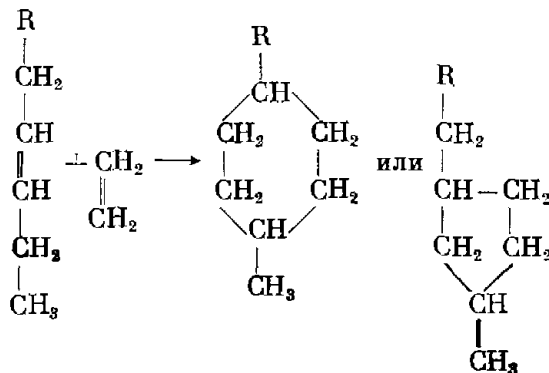
Нефтяные углеводороды по изотопному составу близки к углеводородам метаново-нефтяной фракции в целом. При этом они изотопно несколько тяжелее нормальных парафиновых углеводородов, но легче изопарафиновых.

Весьма существенно, что нафтеновые углеводороды отличаются по изотопному составу от ароматических, причем более высоким содержанием изотопа C^{12} . Этот факт тем более примечателен, что термодинамические изотопные факторы (β -факторы), характеризующие атомы углерода, входящие как в состав ароматических, так и циклометиленовых колец, практически одинаковы (см. гл. I). Последнее означает, что если бы нафтеновые и ароматические углеводороды являлись продуктами циклизации некоторого единого исходного материала, они должны были бы иметь в среднем одинаковый изотопный состав. На самом деле, как мы видим, это не так, значит, у них в нефтях различные предшественники, т. е. они генетически связаны с различными исходными соединениями органического вещества. Следует напомнить, что в опытах по термокатализу олеиновой кислоты, когда образовавшиеся циклометиленовые и ароматические углеводороды имели единый источник углерода, они приобрели в среднем одинаковый изотопный состав.

Предполагается, [18], что наиболее подходящими соединениями в качестве исходных для циклометиленовых углеводородов нефти являются непредельные липиды, в то время как ароматические углеводороды наследуют, очевидно, преимущественно готовые ароматические структуры органического вещества.

Обогащенность нафтеновых углеводородов по сравнению с ароматическими легким изотопом позволяет утверждать также, что природные ароматические углеводороды не могли образоваться в результате реакции дегидрирования циклометиленовых углеводородов. Отвергаемое положение занимает довольно важное место в системе представлений, согласно которым нафтеновые углеводороды являются первичными, т. е. соответствуют наименее превращенным нефтям, в то время как метановые и ароматические углеводороды представляют симметричные продукты перераспределения водорода: в первом случае — гидрирования нафтеновых углеводородов, во втором — дегидрирования. Процесс дегидрирования нафтеновых углеводородов в ароматические не может приводить к обогащению последних тяжелым изотопом, если иметь в виду термодинамические изотопные эффекты (ввиду равенства β -факторов циклометиленовых и ароматических углеводородов). Скорее напротив: он должен приводить к некоторому обогащению ароматических углеводородов легким изотопом, принимая во внимание возможные кинетические эффекты, характеризующие разрыв C—H-связей. Можно утверждать также, что и циклометиленовые углеводороды не могли образоваться в результате гидрирования ароматических. Этот пример, вероятно, имеет значение как лишнее доказательство того, что возможность получения тех или иных нефтяных углеводородов в лабораторных условиях еще не свидетельствует о том, что соответствующие реакции действительно имеют место в природе.

Судя по изотопному составу углерода нафтеновых углеводородов, они, вероятнее всего, возникают в результате процессов, протекающих по механизму типа реакции Дильса — Альдера. В этом случае прежде всего предполагается наличие в исходном органическом материале соединений ненасыщенного характера, например непредельных жирных кислот, из которых наиболее распространены олеиновая, ленолевая, леноленовая. Далее, если пренебречь возможностью реакций между самими непредельными органическими кислотами, необходимо наличие в среде низкомолекулярных олефинов. Тогда реакции циклизации протекают с небольшой энергией активации и при низких температурах (вплоть до комнатной) без участия катализатора, например, по схеме [55]



Механизм появления олефинового углеводорода в результате реакций радикалов уже обсуждался. Изотопный состав его в соответствии с величиной β_2 -фактора должен характеризоваться таким же содержанием изотопа C^{12} , как и состав парафиновых углеводородов, так как замещение у атома углерода одной CH -связи ($L_{\text{C-H}} = 0,028$) и одной $\text{C}-\text{C}$ -связи ($L_{\text{C-C}} = 0,046$) связью $\text{C}=\text{C}$ ($L_{\text{C=C}} = 0,076$) практически не приводит к изменению β_2 -фактора.

Изотопный состав непредельных жирных кислот, как показывают экспериментальные данные, в среднем совпадает с изотопным составом предельных жирных кислот, которые служат исходным материалом для парафиновых углеводородов. Следовательно, указанная выше реакция приведет к образованию нафтеновых углеводородов в среднем такого же изотопного состава, как у парафиновых углеводородов.

Некоторые полициклические структуры в органическом веществе типа стероидов содержат циклоалкановые кольца, которые могут, как полагают, быть предшественниками нафтеновых и гибридных углеводородов нефти. Д. Андерс и В. Робинсон [116] подробно изучили подобные компоненты в битумах из сланцев Грин Ривер. Было выделено 52 цикло-

алкана, структура которых идентифицировалась путем сравнения их масс-спектров с масс-спектрами некоторых возможных исходных соединений органического вещества. Двадцать одно соединение имело фрагментационную характеристику, подобную тетраалкилзамещенным циклогексанам, которые могли произойти от каротиноидных пигментов. Еще шесть циклоалканов имели масс-спектр, подобный спектру алкилзамещенных гексагидроинданов, предшественником которых, возможно, служила индановая часть витамина D. Масс-спектр восьми других циклоалканов дает основание предполагать структуру, подобную алкилзамещенным стеранам, происходящим, вероятно, от остатков растительных стероидов. Семнадцать остальных циклоалканов (шесть трициклических и одиннадцать пятициклических) образуют масс-спектр, подобный углеводородному скелету пятициклических тритерпеноидов, и могут быть произведены от них.

Термодинамические изотопные факторы циклоалканов, как следует из непосредственного квантово-статистического расчета β_z -фактора циклогексана и расчета β_z -факторов циклометиленовых структур на основе изотопных чисел связи (см. табл. 28), имеют величину, близкую к величине β_z -факторов ароматических углеводородов. Это означает, что циклометиленовые структуры, образовавшиеся в результате биосинтеза, должны быть обогащены тяжелым изотопом в такой же мере, как и ароматические структуры. Это означает далее, что нефтяные углеводороды подобного происхождения в нефтях должны иметь изотопный состав, в среднем одинаковый с ароматическими углеводородами и отличающийся в сторону большего содержания изотопа C^{13} от парафиновых.

Однако результаты изучения изотопного состава соответствующих углеводородов нефти показывают, что картина в целом не такая: в среднем нефтяные углеводороды близки к парафиновым и отличаются более высоким содержанием изотопа C^{12} от ароматических. Значит, основная масса нефтяных углеводородов нефти образуется не за счет готовых циклометиленовых структур органического вещества, в частности перечисленных выше биохимических компонентов, а, вероятно, в результате реакций циклизации неопределенных алифатических структур. Однако вполне возможно, что унаследованные полициклические структуры составляют, по крайней мере, часть высококипящих нефтяных и гибридных углеводородов нефти. Возможно, этим вызвано обогащение изотопом C^{13} метаново-нефтяной составляющей высококипящих фракций ряда исследованных нефтей (см. рис. 44—48).

Следует также обратить внимание на то, что анализ изотопного состава углерода нефтяных углеводородов нефтей из месторождений Пермской области дал для средней фракции (150—300° C) величину $\delta C^{13} = -2,93\%$, в среднем близкую к величине δC^{13} для фракций Me — Na ($\delta C^{13} = -2,96\%$) и отличающуюся от таковой для ароматической составляющей ($\delta C^{13} =$

$= -2,70 \div 2,89\%$). В то же время в высококипящей фракции ($300-500^\circ\text{C}$) изотопный состав углеводородов, характеризуется величиной $\delta\text{C}^{13} = -2,86\%$ при $\delta\text{C}^{13} = -2,95\%$ для метаново-нафтенной фракции и от $-2,81$ до $-2,86\%$ — для ароматической.

Ароматические углеводороды

Ароматические углеводороды относительно обогащены тяжелым изотопом углерода. Из данных табл. 38 и 39 следует, что тяжелая ароматика в пределах одной и той же температурной фракции в большей степени обогащена изотопом C^{13} , чем более легкая ароматика. Как отмечалось, ароматические углеводороды типа Ag I представляют фракцию преимущественно моноциклических соединений, Ag II — бициклических и Ag III — би-трициклических. Следовательно, можно сделать вывод, что изотопный состав ароматических углеводородов изменяется с увеличением степени цикличности в сторону более высокой концентрации изотопа C^{13} .

Увеличение содержания тяжелого изотопа углерода в более высокоциклических углеводородах вполне согласуется с величинами их термодинамических изотопных факторов. Если β_2 -фактор бензола составляет 1,153, то β_2 -фактор нафталина имеет величину 1,156, а β_2 -фактор фенантрена и антрацена равен 1,158 (см. табл. 28). Таким образом, термодинамически вероятным оказывается именно то распределение изотопов в ароматических углеводородах различной степени цикличности, которое и наблюдается в действительности.

В ароматическую фракцию, помимо собственно ароматических циклов входят также связанные с ароматическими кольцами нафтеновые циклы и алифатические радикалы.

Фракция, выделяемая как Ag I, представлена соединениями с одним ароматическим циклом, причем с увеличением длины и числа боковых заместителей повышается температура кипения. Во фракцию Ag I ($60-150^\circ\text{C}$) попадает бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, изопропилбензол. Диэтилзамещенные и дипропилзамещенные гомологи бензола попадают во фракцию Ag II ($150-300^\circ\text{C}$). Моноароматические углеводороды, имеющие три заместителя с числом атомов углерода в радикале больше двух, попадают во фракцию Ag I ($300-500^\circ\text{C}$).

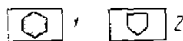
Биароматические углеводороды имеют температуру кипения выше 200°C (нафталин — 218°C , метилнафталин — 241°C , дифенилметан — 260°C и т. п.) и попадают при отсутствии большого числа заместителей во фракцию тяжелой ароматики — Ag III ($150-300^\circ\text{C}$).

Ароматические углеводороды, имеющие три сочлененных или конденсированных кольца, выкипают при температуре выше 300°C (стильбен — 305°C антрацен — 340°C , фенантрен — $340,2^\circ\text{C}$ и т. п.) и попадают во фракцию Ag III ($300-500^\circ\text{C}$).

Рис. 51. Сопоставление измеренных и вычисленных значений δC^{13} для различных структурных форм ароматических углеводородов нефти

1 — ароматическое кольцо, 2 — нафеновый цикл, R — парафиновый радикал. Цифры на рисунке — δC^{13} (в ‰), измеренные (вверху) и вычисленные (внизу)

Температура экстракции — R — C	Δ-I	Δ-II	Ag-III
60-150	 2,74 2,74	 -2,82 -2,85	
150-200	 2,79 2,87	 -2,85 -2,87	 -2,90 2,90
300-500	 2,87 2,74	 2,82 2,82	 -2,75 -2,75



Бициклические углеводороды, содержащие ароматический и нафеновый циклы (гибридные), попадают преимущественно во фракцию Ag II.

На рис. 51 показано распределение структурных типов ароматических углеводородов в исследованных фракциях, приведены средние для двух исследованных нефтей значения δC^{13} углерода фракций, а для каждой исследованной фракции — δC^{13} , вычисленное из предположения о соответствующем структурном составе фракции. Вычисление производилось на основе следующих соображений. Среднее для двух нефтей значение δC^{13} нормальных парафиновых углеводородов, равное $-3,00\%$, принято в качестве характеристики изотопного состава углерода алифатических радикалов (R). Значок R символизирует наличие в среднем трех атомов углерода в радикале. Содержание более 4—5 атомов углерода в боковой цепи нехарактерно для природных углеводородов. Среднее для двух нефтей значение δC^{13} нафеновых углеводородов, равное $-2,90\%$, принято в качестве характеристики изотопного состава углерода нафеновых колец, входящих в состав гибридных ароматических углеводородов. Условно принято, что в соответствии с термодинамическими изотопными факторами ароматических соединений, предсказывающими повышение содержания изотона C^{13} с увеличением степени цикличности, углерод моноароматического

ского ядра характеризуется $\delta C^{13} = -2,84\%$, ароматического дицикла — $\delta C^{13} = -2,80\%$, ароматического трицикла — $\delta C^{13} = -2,75\%$.

Как видно из рис. 51, наблюдается удовлетворительное согласие между экспериментально измеренными и вычисленными значениями δC^{13} для соответствующих фракций. Это означает применимость использованного здесь принципа аддитивности, иначе говоря, изотопный состав сложного углеводорода можно получить суммированием изотопных составов, входящих в него структурных элементов, взятых в соответствующих атомных пропорциях. Это подтверждает также реальность внутримолекулярных изотопных эффектов, т. е. свидетельствует о том, что межатомное распределение изотопов внутри углеводородной молекулы неравновероятно.

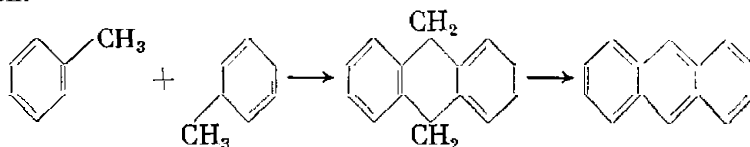
Исходя из представлений о внутримолекулярных изотопных эффектах, можно ближе подойти к пониманию механизма обогащенности тяжелым изотопом, а отсюда — к механизму образования высокоциклических ароматических углеводородов.

Как было показано в гл. I, бензол обладает молекулярным термодинамическим изотопным фактором β_z , равным 1,153. Метилзамещенный гомолог бензола — толуол несколько обогащен легким изотопом углерода ($\beta_z = 1,152$). Но это получается за счет низкого значения β_i -фактора, характеризующего углерод метильного радикала ($\beta_i = 1,130$). Что же касается ароматического ядра толуола, то оно изотопно тяжелее бензола (термодинамический изотопный фактор равен 1,155). В дизамещенных гомологах бензола эта тенденция усилится. Например, ксилолы должны быть в целом изотопно легче бензола и толуола, но ароматическое ядро ксилола еще в большей степени обогащено изотопом C^{13} , чем ядро толуола, и т. д. Это рассуждение справедливо не только для случая углеводородных заместителей, но и для гетероатомных радикалов. В зависимости от характера радикала будет меняться его β_i -фактор, но в любом случае ароматическое ядро, атомы которого имеют связи с боковыми группами, обладает большей способностью к концентрации тяжелого изотопа, чем незамещенное бензольное ядро.

Таким образом, если конденсация ароматических ядер происходит путем предварительного отрыва боковых групп, то соединение более высокой степени цикличности окажется изотопно более тяжелым, чем исходные. Равно как и наоборот; процесс дециклизации, сопровождаемый алкилированием образующихся ароматических соединений меньшей степени цикличности, приведет к обогащению их легким изотопом.

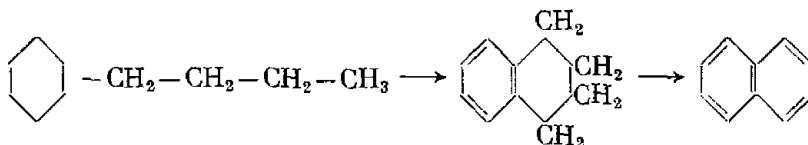
Следует подчеркнуть, что речь идет во всех случаях о той или иной перегруппировке уже имеющихся ароматических циклов. Гораздо менее вероятными представляются в свете изотопных данных реакции, предполагающие образование ароматических циклов из вещества неароматической природы.

Так, при диортоконденсации гомологов бензола может образоваться антрапен:

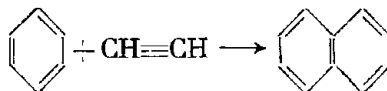


Однако при этом поллароматическое соединение окажется, по крайней мере, не тяжелее (изотопно) моноядерного, так как один из циклов унаследует изотопно легкий углерод метильных групп.

Точно так же маловероятной оказывается реакция дипиклизации за счет примыкания конца боковой цепи к ароматическому ядру:



Известно, что биароматические структуры легко образуются при конденсации бензола с олефинами:



Обычно реакции подобного типа для природных условий отвергаются по причине отсутствия олефинов в нефтях. Однако, как подчеркивалось выше, радикальный характер реакций нефтеобразования делает возникновение олефинов на промежуточных стадиях вполне возможным. Но олефины, так же как и предельные алифатические соединения, относительно обогащены изотопом C^{12} , поэтому образующиеся бициклические углеводороды оказались бы изотопно легче моноароматических.

Таким образом, при попытке увязать изотопные данные с каким-либо представлением о новообразовании ароматических циклов возникают трудности. Это, разумеется, относится не только к процессу полициклизации, но и вообще к возможности возникновения ароматических структур из органических соединений неароматического характера. Вся эта проблема нуждается еще в тщательном экспериментальном изучении. При имеющихся данных более естественным представляется, что ароматические структуры нефтяных углеводородов преимущественно унаследованы от ароматических структур органического вещества, в ходе биосинтеза которых закладывается внутримолекулярное распределение изотопов, удовлетворительно объясняющее наблюдающиеся закономерности.

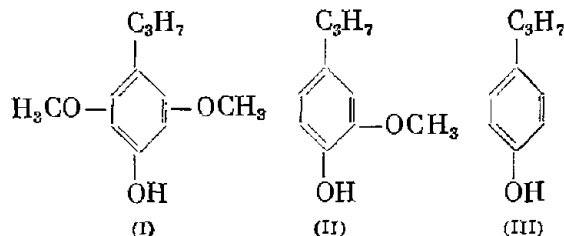
Ароматические кольца в гумифицирующемся органическом веществе происходят как за счет биогенных фенольных соединений, так и путем ароматизации углеводов и меланоидиновой реакции [82].

Фенольные соединения представляют собой широко распространенный класс соединений, участвующих в строении ряда биохимических компонентов живого вещества. Наиболее распространенным из них является лигнин, образующий до 30% биомассы высших растений. Лигнин и лигниноподобные соединения входят также в состав водорослей [81], ароматические ядра содержатся в ароматических кислотах (тирозине, фенилаланине), гидроксibenзойных кислотах, заметное количество которых удается выделить из морского планктона [195].

По своему строению биогенные фенольные соединения ближе любых других циклических соединений органического вещества стоят к ароматическим углеводородам нефти. Существенно и то, что в изотопическом смысле генетическая связь ароматических углеводородов и фенолов выглядит наиболее обоснованной.

Фенольные группировки, представляющие собой мономерные звенья лигнина, обычно состоят из ароматического ядра с гидроксильным, с одним или несколькими метоксильными заместителями и с боковым радикалом, часто углеводородного строения.

Согласно С. М. Манской и Т. В. Дроздовой [82], лигнин древесины может содержать мономерные звенья сиреневого типа (I), соединения фенилпропанового ряда с гваяциловой структурой ароматического ядра (II) и мономеры *n*-оксифенилпропанового (III) строения:



Последние (III) свойственны лигнину травянистых растений. Вообще для лигнина низших растений характерны соединения с низким метоксильным числом.

Для ароматических ядер приведенных выше соединений $\beta_{\Sigma}(I) = 1,171$, $\beta_{\Sigma}(II) = 1,167$, $\beta_{\Sigma}(III) = 1,163$. Это легко вычислить, пользуясь методом, изложенным в гл. II. Эти величины относительно невелики. Соединения подобного типа должны относиться к числу изотопно легких компонентов органического вещества. β_{Σ} -факторы фенольных соединений близки к β_{Σ} -факторам, вычисленным для ароматических углеводородов. В то же время эти величины выше значений β_{Σ} -факторов, характеризующих али-

фатические соединения органического вещества. Измерение изотопного состава лигнина в природных образцах показало, что углерод его действительно обогащен легким изотопом по сравнению с большинством других компонентов, но изотопно тяжелее углерода липидов. В такой же мере ароматические углеводороды нефти в среднем изотопно тяжелее парафиновых.

Подобное изотопное сходство дает основание полагать, что ароматические структуры фенольного ряда могли быть непосредственными предшественниками ароматических углеводородов нефти. К этому следует добавить, что лигнины и лигниноподобные соединения наряду с липидами — предшественниками парафиново-нафthenовых углеводородов относятся к числу биохимических компонентов, наиболее трудно поддающихся разложению. Раскрытие ароматического цикла требует весьма больших энергий активации. Гораздо легче протекают различные реакции замещения, присоединения, конденсации, но общее число ароматических колец при этом остается неизменным (разумеется, если процесс идет в мягких условиях). А. Ф. Добрянский указывал на «неуничтожаемость» ароматических ядер. Естественно поэтому принять, что эволюция органического вещества приводит в конечном счете к обособлению ароматических структур в виде ароматических углеводородов.

Подчеркнем еще раз, что, хотя среди углеводородов нефти ароматические соединения отличаются повышенным содержанием изотопа C^{13} , по отношению к среднему углероду органического вещества они существенно обогащены изотопом C^{12} . Следовательно, исходными для ароматических углеводородов могут служить только изотопно легкие компоненты органического вещества (обладающие относительно низкими значениями β_2 -факторов). Лигнин в целом удовлетворяет этому условию. Среди его мономерных звеньев наименьшими значениями β_2 -факторов отличаются структуры с минимальным метоксильным числом. Последние, как указывалось выше, характерны для низших растений. В связи с этим можно сделать вывод, что именно органическое вещество низших растений в основном служило источником ароматических углеводородов нефти.

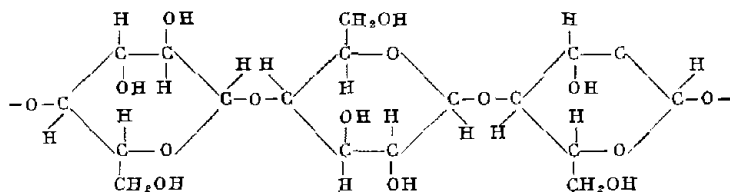
Ароматические ядра в живом веществе не только содержатся в лигниноподобных соединениях, но и входят в состав ароматических аминокислот, гормонов, выделяются как составная часть липидной фракции. Поскольку β_2 -факторы биологически синтезированных ароматических ядер имеют относительно невысокие значения, вещества, в состав которых они входят, должны быть обогащены легким изотопом. Действительно, как показали анализы изотопного состава углерода индивидуальных аминокислот, ароматические аминокислоты тирозин ($\delta C^{13} = -2,28\%$) и фенилаланин ($\delta C^{13} = -2,27\%$) заметно обогащены легким изотопом по сравнению с другими аминокислотами, в частности аланином ($\delta C^{13} = -1,18\%$), глицином ($\delta C^{13} = -0,77\%$), треонином ($\delta C^{13} = -1,64\%$).

серинном ($\delta C^{13} = -1,68\%$), аспарагиновой кислотой ($\delta C^{13} = -1,56\%$). В такой же мере, как ароматические кислоты, обогащен изотопом C^{12} лишь изолейцин ($\delta C^{13} = -2,22\%$), который в силу своего строения обладает β_2 -фактором, близким по величине к β_2 -факторам тирозина и фенилаланина. Следует отметить, что ароматические аминокислоты составляют приблизительно 6—7% общего количества аминокислот в морском планктоне.

Поскольку биосинтез ароматических колец включает механизм обогащения их углерода изотопом C^{12} (так же, как при биосинтезе липидов), то естественно ожидать, что и другие компоненты, имеющие в основе ароматические кольца, например циклические терпеноиды, будут иметь изотопный состав, характерный для ароматических углеводов нефти.

Представления о прямой генетической связи ароматических углеводов нефти с ароматическими структурами органического вещества получают поддержку и в результате сопоставления распространенности некоторых индивидуальных биохимических компонентов и соответствующих структурных изомеров ароматических углеводов. Например, из трех возможных изомеров метилизопропилбензола в нефтях в среднем на порядок больше распространены 1-метил-4-изопропилбензол и 1-метил-3-изопропилбензол, структуры которых соответствуют естественным классам монотерпеноидов, чем 1-2-изомер, для которого не известен соответствующий терпеноид [191].

Кроме ароматических ядер, унаследованных от живого вещества, в ископаемом органическом веществе имеются циклические структуры, возникающие в ходе диагенеза. Подобные структуры могут образовываться при ароматизации целлюлозы:



Расчет β_2 -фактора по углероду кольца, входящего в мономерное звено целлюлозы, дает величину 1,183 (см. табл. 28), которая существенно превосходит значения β_2 -факторов, характеризующих фенольные группы. Следовательно, ароматические структуры, образованные на основе целлюлозы, окажутся изотопно тяжелыми и по изотопному составу отличающимися от основной массы углеводов нефти.

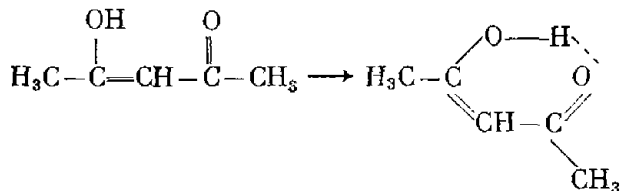
Измерение изотопного состава углерода полисахаридов в органическом веществе показывает, что они обогащены в целом тяжелым изотопом углерода ($\delta C^{13} = -1,92\%$) по сравнению с лигнином ($\delta C^{13} = -2,31\%$),

но в меньшей степени, чем белки ($\delta C^{13} = -1,75\%$) и пектиновые вещества ($\delta C^{13} = -1,67\%$). При этом изотопный состав гемицеллюлозы характеризовался $\delta C^{13} = -1,87\%$, а целлюлозы — $\delta C^{13} = -2,24\%$.

Учитывая, что в высококипящих фракциях нефти и смолах часто содержатся изотопно относительно тяжелые ароматические углеводороды, можно принять, что часть ароматических соединений образуется за счет материала типа целлюлозы. Но ароматические углеводороды такого происхождения несомненно имеют подчиненное значение. Следует также учесть, что целлюлоза исключительно легко поддается гидролизу и является первым объектом микробиологической атаки, поэтому большая часть целлюлозы, как и углеводов вообще, теряется на первых стадиях гумификации органического вещества.

Образование меланоидинов, которые, как полагают, служат предшественниками гуминовых кислот, происходит в результате взаимодействия аминокислот с сахарами. Строение и механизм образования меланоидинов окончательно не установлены. Однако на основе качественных реакций в структуре меланоидиновых молекул выявлены пирольные и ароматические кольца [82].

Весьма вероятно, что начальным актом на пути циклизации является образование внутримолекулярных водородных связей такого типа, как, например, в энольной форме β -дикетонов:



Энергетически водородные связи в подобных соединениях, которые часто называют хелатами, весьма прочны. Последующие реакции замещения могут привести к образованию валентнонасыщенного цикла. Водородные связи, как внутри-, так и межмолекулярные, образуются, как известно, в результате взаимодействия сильно протонизированного атома водорода, входящего, например, в состав гидроксильной группы или аминогруппы, и электроотрицательного атома (O, N, F, Cl). Поэтому образование водородных связей и хелатов в продуктах меланоидиновой реакции, т. е. в продуктах взаимодействия аминокислот и углеводов, представляется правдоподобным.

Наличие внутримолекулярной водородной связи легко устанавливается путем рассмотрения инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния. В связи с этим интересно отметить, что недавно Ф. Стивенсон и К. Го [223] исследовали ряд гуминовых кислот и фульво-

кислот, которые они подразделили на три типа в зависимости от спектральной характеристики. Они пришли к выводу, что изменение интенсивности отдельных полос поглощения в гуминовых кислотах различных типов обусловлено тем, что по мере углубления процесса гумификации происходит потеря COOH -групп и изменение положения групп C=O и OH , которые от свободных или слабо H -связанных положений переходят к более сильным хелатным формам.

Но в образовании хелатных (содержащих водородную связь) циклов участвуют атомы углерода, либо входящие в состав функциональных групп, либо связанные с гетероатомами функциональных групп. Атомы углерода в этом положении отличаются весьма высокими значениями β_1 -факторов. Иначе говоря, углерод циклических структур, получающихся в процессе меланоидиновых реакций, должен быть существенно обогащен тяжелым изотопом и в среднем заметно отличаться от углерода ароматических углеводородов нефти.

Вероятно, процессы циклизации, имеющие место при гумификации органического вещества, ведут непосредственно к образованию углеродного скелета гексагональных ячеек углистого вещества, конденсированных через $\text{C}-\text{C}$ -связи, а не ароматических углеводородных ядер.

Асфальтово-смолистые компоненты

Асфальтово-смолистые вещества представляют собой высокомолекулярные соединения нерегулярного строения. Асфальтены образуют с углеводородами нефти коллоидный раствор и осаждаются при большом избытке низкомолекулярных углеводородов, что лежит в основе их аналитического определения. Смолы выделяются из нефти при помощи адсорбентов.

Смолы и асфальтены относятся к числу неуглеводородных соединений. Именно в составе этих компонентов концентрируется большая часть кислорода, серы и азота нефтей, что открывает возможность привлечения изотопного анализа этих элементов для изучения вопросов генезиса смолистых веществ. В частности, как показали С. П. Максимов, Н. А. Еременко, Р. Г. Панкина, В. Л. Мехтиева, Т. А. Ботнева и др., сопоставляя изотопный состав серы нефтей и органического вещества, а также различных форм минеральной серы, можно подойти к решению вопроса об источниках ее в нефтях и о фациальных условиях бассейна осадконакопления. При изучении происхождения асфальтово-смолистых компонентов изотопия углерода, по-видимому, способна дать не менее интересные результаты, чем изотопия серы и других гетероэлементов.

Преимущество углеродного метода состоит в том, что он позволяет сравнивать изотопный состав углерода смолистых веществ и других компонентов нефти, в частности различных структурных групп углеводородов нефти.

Изотопный состав углевода смол и асфальтенов в нефти Черного моря

Месторождение (и отряд)	Группировка соединений	Изотопный состав, ‰	Атомный состав, ‰						М. м. ч.			
			C	S	A	Среднее, ‰			Н	C	H	C
						Смолы	Асфальтены	Изопреноиды				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Резубовское, скв. 400	C ₁₅ H ₃₂	1175	9,00	3,78	0,35	11,85	3,63	3,22	2,96	2,87	2,82	2,82
Поклевское, скв. 272	C ₁₆ H ₃₄	1912	1,24	0,884	0	17,90	3,17	2,67	2,78	2,63	2,72	2,72
Сиверское, скв. 1	C ₁₇ H ₃₆	3316	1037	4,86	0	15,25	3,67	3,07	2,93	2,71	2,80	2,80
Рубцовское, скв. 1	C ₁₈ H ₃₈	4350	0,906	3,75	0,51	26,18	3,32	3,07	3,81	2,51	2,67	2,67
Кособокское, скв. 2	C ₁₉ H ₄₀	1536	1703	0,020	0	20,20	4,02	2,91	2,45	2,81	2,79	2,79
Буровинское, скв. 24	C ₂₀ H ₄₂	1043	1924	0,849	0	4,53	4,1	4,6	3,91	2,76	2,76	2,76
Славыновское, скв. 2	C ₂₁ H ₄₄	2943	1308	0,801	0,20	16,07	4,90	7,02	3,87	2,58	2,66	2,66
Гремлятинское, скв. 112	C ₂₂ H ₄₆	1567	1408	0,302	0,43	22,54	3,07	3,17	2,91	2,73	2,72	2,72
Евдокимовское, скв. 65	C ₂₃ H ₄₈	1302	1567	0,803	0,24	3,06	1	3,85	2,93	1,67	1,67	1,67
Тростянецкое, скв. 15	C ₂₄ H ₅₀	664	657	0,802	0,17	9,28	1,46	7,60	2,83	2,77	2,81	2,81
Дубовое, скв. 95	C ₂₅ H ₅₂	1612	1015	0,850	0,31	0,21	10,02	0,78	3,00	2,51	2,72	2,72
Тихоновское, скв. 1	C ₂₆ H ₅₄	6719	1796	0,877	0,05	0,29	13,55	3,02	3,85	3,01	2,81	2,78
Кузнецкое, скв. 85	C ₂₇ H ₅₆	7220	1710	0,825	0,47	0,22	22,03	1,89	1,91	2,85	2,67	2,67
Давуровское, скв. 5	C ₂₈ H ₅₈	1738	1740	0,908	0,36	0	3,72	3,71	2,98	2,77	2,77	2,77
Косовское, скв. 1	C ₂₉ H ₆₀	1720	2776	0,846	0,60	0	5,11	0	3,59	3,76	3,76	3,76
Орловское, скв. 47	C ₃₀ H ₆₂	1808	1816	0,816	0,51	0	4,15	1	3,02	3,71	3,71	3,71
Ямское, скв. 1	C ₃₁ H ₆₄	2522	2540	0,848	0,37	0,41	3,87	1	2,92	2,75	2,75	2,75
Ямское, скв. 249	C ₃₂ H ₆₆	1754	1365	0,806	0,24	0,31	1	4,06	2,71	2,69	2,73	2,73
Ямское, скв. 6	C ₃₃ H ₆₈	1521	1512	0,902	0,09	0	18,58	2,66	4,87	2,81	2,63	2,63
Асеевское, скв. 2	C ₃₄ H ₇₀	4950	976	0,935	0,17	0,31	16,75	1,90	3,81	2,70	2,67	2,67
Асеевское, скв. 1	C ₃₅ H ₇₂	2303	2,06	0,850	0,28	13,91	2,67	2,87	3,63	2,67	2,67	2,67
Асеевское, скв. 3	C ₃₆ H ₇₄	2229	2226	0,922	0,22	0	22,50	1,61	3,25	2,61	2,61	2,61
Дубовое, скв. 2	C ₃₇ H ₇₆	2467	2171	0,879	1,85	0	13,77	3,96	2,95	3,81	3,06	3,06
Дубовое, скв. 8	C ₃₈ H ₇₈	2445	2556	0,909	2,11	0,33	1,60	12,39	3,07	2,8	2,62	2,62
Белый, скв. 22	C ₃₉ H ₈₀	2220	2225	0,917	1,68	0,50	21,91	1,82	2,78	2,67	2,66	2,66
Сиверское, скв. 1	C ₄₀ H ₈₂	2786	2800	0,937	...	...	...	4,42	3,60	3,64	3,62	3,62

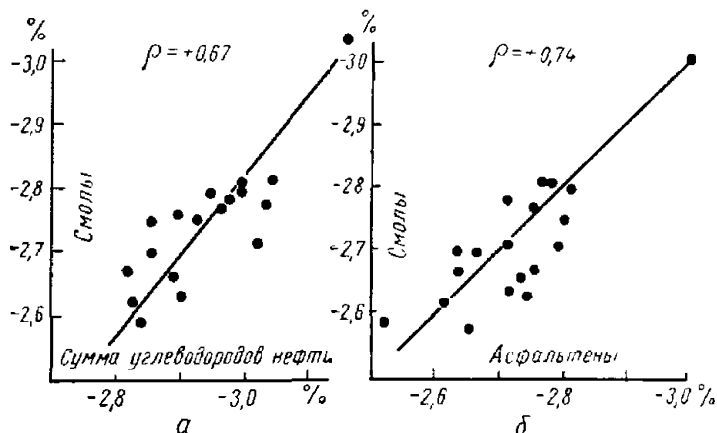


Рис. 52. Сопоставление изотопного состава углерода смол и суммы углеводородов нефти (а), смол и асфальтенов (б) (Пермское Приуралье)

Как видно из табл. 51, углерод смол и асфальтенов тяжелее углерода соответствующих нефтей. Различие достигает 0,2%, причем изотопный состав обоих компонентов весьма близок. Важно отметить, что обогащенность тяжелым изотопом углерода смол и асфальтенов наблюдается не только в среднем, но и в каждом отдельном образце нефти приблизительно на одинаковую величину.

По изотопному составу смолы приближаются к полициклическим ароматическим углеводородам, что в общем вполне согласуется с ароматическим характером смол. Между изотопным составом смол и асфальтенов существует связь с высоким коэффициентом корреляции ($\rho = -0,74$), причем линия регрессии прямолинейна и симметрична осям координат (рис. 52). Следовательно, асфальтены имеют такую же природу, как и смолы, и, очевидно, являются продуктом дальнейшей конденсации углеводородных структур, присущих смолам.

Если бы переход смол в асфальтены сопровождался потерей каких-либо структурных элементов, например алифатических радикалов, и увеличением степени конденсированности ароматических ядер, то это непременно привело бы в соответствии со сказанным ранее к обогащению асфальтенов тяжелым изотопом углерода. Отсутствие подобного обогащения доказывает, что асфальтены, по всей вероятности, есть результат уплотнения смолистых веществ без существенного изменения основ их структурного и элементарного состава.

В этой связи становится понятным казавшийся несколько парадоксальным факт, что, несмотря на больший молекулярный и удельный вес асфальтенов, соотношение водорода и углерода в них точно такое же, как в смолах.

Происхождение смолистых веществ в разных нефтях может быть различным. Рассмотрим генетическую схему (рис. 53). В первую очередь, очевидно, следует различать смолы, генетически связанные с другими углеводородами данной нефти и не связанные с ними. В последнем случае смолистые вещества могли войти в состав нефти, например, в результате экстрагирования их из пород в процессе миграции. Эту возможность интересно рассмотреть, поскольку часто аналогичный механизм предлагается в отношении парафинов, изопреноидов и прочих «форменных» остатков органического вещества в нефтях.

Очевидно, что при отсутствии генетической связи смол и углеводородов нефти трудно ожидать каких-либо корреляций между их изотопным составом. Но как видно из рис. 52, для исследованных нефтей Пермского Приуралья установлена довольно тесная связь (коэффициент корреляции $r = +0,67$) между изотопным составом смол и несмолистой части соответствующих нефтей. Наличие такой связи свидетельствует об автохтонности смол — о генетической принадлежности их к тем нефтям, в которых они пребывают.

Смолы могут быть первичными или вторичными по отношению к нефтям. Под вторичными, очевидно, следует понимать смолистые вещества, образовавшиеся за счет углеводородов нефти. Напротив, смолы первичны, если они могли служить источником углеводородов нефти. При этом смолы, выделяемые из данной нефти, можно рассматривать, либо как сохранившуюся часть исходного материала (родительские), либо как побочный продукт преобразования этого исходного материала (источник).

Поскольку в исследованных нефтях изотопный состав углерода смол ($\delta C^{13} = -2,70\%$) заметно отличается от среднего изотопного состава

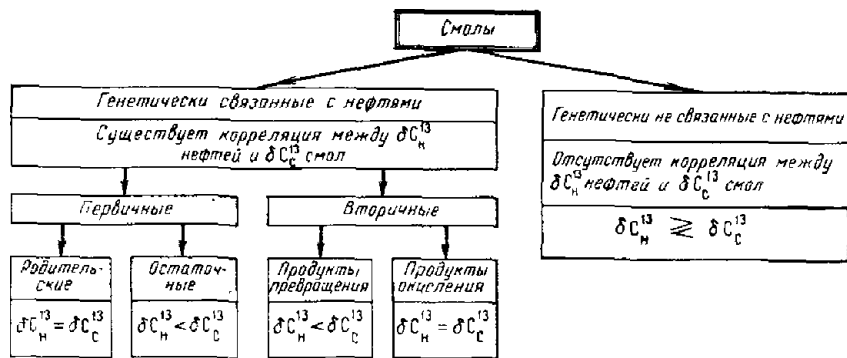


Рис. 53. Генетическая схема распределения смол в зависимости от их изотопного состава

углерода жидкой нефти ($\delta C^{13} = -2,9\%$) и тем более углерода нефти, включающего углерод газообразной фазы ($\delta C^{13} = -3,3\%$), можно сделать вывод, что смолистые вещества не могли быть материнскими для всей нефти. Таким образом, исследованные смолы в данном случае могут относиться к категории первичных остаточных (см. рис. 53) либо быть продуктом вторичных изменений углеводородов нефти.

Исходя из идеи о равновесном внутримолекулярном распределении изотопов в биологических системах и пользуясь принципом расчета β -факторов на основе изотопных чисел связей, можно принципиально отличать гипергенно окисленные органические соединения от первично кислородсодержащих органических соединений. В частности, путем изотопного анализа углерода можно определить происхождение кислорода в кислых битумах и смолистых компонентах нефти.

Изотопное число связи C—O ($I_{C-O} = 0,055$) больше изотопного числа связи C—C ($I_{C-C} = 0,046$) или C—H ($I_{C-H} = 0,0285$), поэтому чем больше на данное число атомов углерода приходится связей типа C—O в биогенном органическом соединении, тем более оно обогащено тяжелым изотопом углерода. Соединение, имеющее такое же число атомов углерода, но не содержащее связей C—O, будет изотопно относительно легким. Окисление его не приведет к изменению изотопного состава, если пренебречь кинетическим изотопным эффектом, реализация которого может способствовать еще большему обогащению окисленного соединения легким изотопом. Отсюда ясно, что при прочих равных условиях кислородсодержащее органическое вещество, унаследовавшее свой кислород от биологического источника, будет содержать тяжелый изотоп углерода в более высокой концентрации, чем приобретенный в результате реакций абиогенного окисления.

Поскольку в случае нефтей Пермского Приуралья мы имеем дело с изотопно относительно тяжелыми смолами, можно утверждать, что они не являются продуктом окисления углеводородов нефти.

Однако процесс образования вторичных смол может, очевидно, идти и другим путем, например путем полимеризации, протекающей под влиянием внешних факторов, в числе которых, определенную роль, возможно играют окислительные условия. Если этот процесс протекает преимущественно на основе ароматических углеводородов, то получаются изотопно тяжелые смолы, которые по изотопному составу углерода, очевидно, нельзя отличать от первичных остаточных (см. рис. 52).

Газорастворенные нефти (конденсаты)

Закономерности распределения изотопов углерода в узкотемпературных фракциях дают объяснение явлению обогащенности тяжелым изотопом углерода легких конденсатных нефтей. Произведя в 1966 г. изотопный

**Изотопный состав углерода конденсата из нижнемеловых отложений
Староминского газоконденсатного месторождения (Западное Предкавказье)**

Номер скважины	Отношение газа (тыс. м ³) к конденсату (г) в суточном дебите скважины	Интервал перфорации, м	δC^{13} , ‰
1	275/22	2102—2122	—2,31
4	291/23	2110—2206	—2,39
7	165/13	2180—2189,4	—2,34
39/9	181/14	2123,5—2160	—2,25

анализ ряда газоконденсатных нефтей нижнемеловых отложений Западного Предкавказья, мы установили заметную обогащенность их изотопом C^{13} : от —2,25 до —2,39‰ (табл. 52). Как видно из рис. 31, эти цифры отвечают изотопно наиболее тяжелым нефтям, в частности сравнительно с другими нижнемеловыми нефтями Предкавказья. Тогда этому трудно было дать определенное толкование.

Систематическое обогащение изотопом C^{13} низкокипящих фракций нефтей (достигающее 0,2—0,3%) делает понятным образование изотопно тяжелых конденсатов, поскольку растворимость низкокипящих компонентов в газах существенно выше, чем высокомолекулярных соединений. Таким образом, нет нужды искать причину обогащенности конденсатов тяжелым изотопом углерода в особом характере исходного вещества или в специфическом механизме фракционирования изотопов углерода в процессе образования газоконденсатной смеси.

Как было показано выше, парафиновые углеводороды изостроения отличаются заметной обогащенностью тяжелым изотопом углерода (в среднем на 0,18‰) относительно нормальных парафинов. Это указывает еще на одну причину обогащенности конденсатов изотопом C^{13} . Разветвленные алканы заметно лучше растворяются в метане, чем нормальные алканы того же молекулярного веса. Вследствие этого в газорастворенных нефтях происходит накопление углеводородов изостроения, что четко устанавливается и при исследовании природных залежей [72].

Таким образом, обогащенность конденсатов тяжелым изотопом углерода полностью объясняется их углеводородным составом, существенным преобладанием низкокипящих углеводородов, а также относительно повышенным содержанием изопарафиновых углеводородов, т. е. как раз тех компонентов, которые относительно обогащены тяжелым изотопом в составе любых нефтей.

Радикально-сопряженные реакции

Соображения относительно химической модели нефтеобразования, изложенные ниже, вытекают в значительной мере из результатов анализа закономерностей распределения изотопов углерода в природных углеводородах. Как было показано выше, истолкование многих наблюдаемых изотопных эффектов основано на допущении существенной роли олефинов в механизме реакции. Возникновение олефинов при низких температурах считается термодинамически запрещенным. Однако известно, что олефины являются важнейшим промежуточным продуктом реакций углеводородов, если в системе каким-либо образом инициирована радикальная реакция. Ниже мы рассмотрим проблему в более общем виде, на основе некоторой модели, учитывающей энергетическую сторону процесса.

После работ А. В. Фроста, А. Ф. Добрынского, Ф. Россини и др. представления о химическом содержании процесса нефтеобразования развивались преимущественно на основе термодинамического подхода, который оказался плодотворным по крайней мере потому, что позволил исключить из рассмотрения химически нереальные схемы нефтеобразования.

Суть термодинамического подхода дает возможность выявить направления самопроизвольного изменения химической системы. В качестве таковой принимается совокупность компонентов органического вещества или совокупность углеводородов нефти, превращение которых далее рассматривается как самопроизвольный процесс (без существенного участия внешних по отношению к выбранной системе факторов). Этот процесс обусловлен запасом внутренней энергии системы и сводится к такому перераспределению химических потенциалов в системе, которое приводит к минимуму ее свободной энергии.

Как известно, углеводороды принадлежат к соединениям, обладающим высоким уровнем свободной энергии. Напротив, многие гетероорганические образования (жиры, аминокислоты, спирты, сахара и т. д.) имеют низкий уровень свободной энергии. Можно показать, что очень часто превращение органических соединений в углеводороды при нормальных температурах невозможно за счет запаса внутренней энергии. В некоторых случаях энергетический баланс оказывается весьма напряженным.

Для того чтобы реакция была существенно сдвинута в сторону образования продукта, необходимо уменьшение изобарно-изотермического потенциала приблизительно на 10 ккал/моль. При нормальных условиях происходит мало самопроизвольных реакций синтеза углеводородов, удовлетворяющих этому условию. Вопреки распространенному мнению, к числу термодинамически неблагоприятных относятся и реакции образования

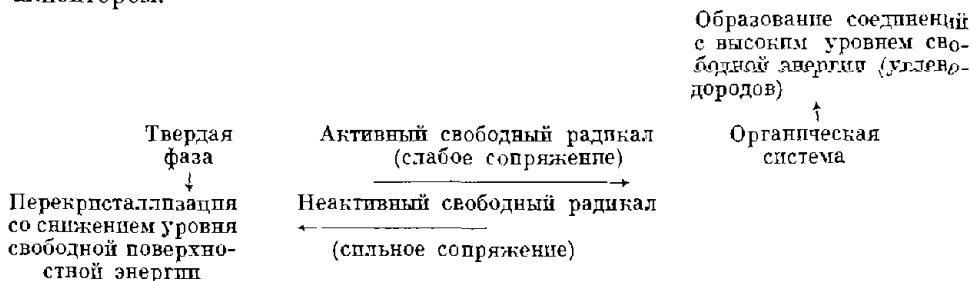
парафиновых углеводородов из высокомолекулярных жирных кислот.

Лишь при температуре 100—150° С и выше реакции образования углеводородов становятся термодинамически допустимыми. По этой причине известные схемы нефтеобразования так или иначе связывают этот процесс с воздействием на органическое вещество повышенных температур. Вместе с тем в большинстве случаев современные условия залегания нефти и предполагаемые условия ее образования не отвечают тем температурам, которые представляются необходимыми с термодинамической точки зрения.

При оценке направления развития процессов в химической системе термодинамический подход справедлив при условии, что система адекватно изолирована, т. е. в нее включены все фазы и все компоненты, которые находятся во взаимодействии. Многие исследователи признавали, что энергетическая сторона превращения органического вещества в нефть плохо описывается низкотемпературной термодинамикой. На наш взгляд, причиной этого является то, что нефтепродуцирующее органическое вещество нельзя рассматривать как изолированную систему.

Термодинамический анализ позволяет также судить об относительном содержании тех или иных компонентов (независимо от механизма их образования), если система находится в состоянии обратимого процесса, т. е. равновесна или близка к равновесию. Но углеводороды нефти не представляют собой равновесную систему. Вдали от равновесия более существенными становятся кинетические факторы и реальный механизм осуществления реакции. В связи с этим ниже делается попытка не только развить несколько отличающиеся от прежних принципы рассмотрения энергетической стороны превращения органического вещества, но и показать, что крайней мере в общих чертах, механизм его осуществления.

Суть обсуждаемой ниже модели состоит в том, что процесс нефтеобразования рассматривается в рамках энергетически сопряженной системы: органическое вещество — твердая фаза горных пород: Последняя служит индуктором энергии, а органическое вещество — акцептором.



В результате сопряженного процесса уменьшается энергия твердой фазы и увеличивается запас внутренней энергии химической системы, что

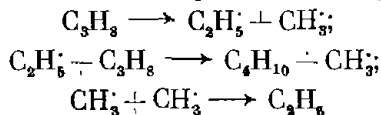
обуславливает протекание эндотермических реакций синтеза углеводов. Механизм энергопередачи заключается в том, что дефекты кристаллической структуры, возникающие в ходе геологической эволюции пород, порождают на поверхности твердой фазы свободные валентности, которые приводят к генерированию радикалов, передающихся в объем. В химической системе осуществляются при этом реакции, инициируемые свободными радикалами. Особенность этих радикальных реакций состоит в том, что в систему при этом вводится активный слабо сопряженный радикал типа $H^\cdot$, а воспроизводится сильно сопряженный высокомолекулярный радикал. Разница в энергиях сопряжения вступающего в реакцию и генерируемого радикала остается в химической системе и является тем дополнительным источником энергии, который снимает термодинамические ограничения с реакций превращения органического вещества в нефть.

Следует особо подчеркнуть, что здесь в понятие радикальных реакций (назовем их в данном случае радикально-сопряженными реакциями), вкладывается иной смысл, чем в случае, когда под радикальными реакциями подразумевается радикальный механизм химических реакций.

Когда речь идет о радикальном механизме, предполагают, что в реагирующей системе тем или иным путем образуется пара свободных радикалов, причем завершается реакция (или цепной процесс) рекомбинацией пары радикалов. В радикально-сопряженных реакциях, рассматриваемых в рамках обсуждаемой модели, в реагирующую систему вводится непарный радикал, генерируемый на стенке твердой фазы. Реакция в конечном счете завершается гибелью радикала на стенке.

Формальное различие этих типов радикальных реакций состоит, в частности, в том, что в реакцию, промежуточные стадии которой протекают по механизму свободных радикалов, всегда можно записать в суммарном виде без радикалов.

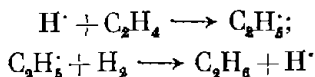
Например, последовательность радикальных реакций



отражает механизм протекания суммарной реакции



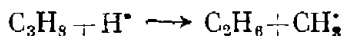
радикальный механизм гидрирования этилена



сводится к суммарной реакции



В радикально-сопряженных реакциях, радикалы служат независимыми реагентами, которые не могут быть исключены из итоговой реакции, например:



Радикальный механизм реакций неоднократно рассматривался применительно к химии и геохимии нефти. Свободные радикалы, так называемые стабильные, долгоживущие радикалы, были обнаружены в нефтях [12, 163]. Внимание исследователей концентрировалось на благоприятной кинетике радикальных реакций. Реакции свободных радикалов, как известно, характеризуются небольшими энергиями активации, поэтому, если имеется способ инициирования цепи, т. е. образования первичных радикалов, все последующие стадии протекают весьма быстро. В этом случае как бы меняется место приложения энергии, необходимой для активации химической реакции. Вместо возбуждения межмолекулярных столкновений эта энергия затрачивается на генерирование свободных радикалов. Разница лишь в том, что межмолекулярные столкновения возбуждаются только путем теплопередачи в систему, а радикалы могут генерироваться разными способами. Ряд исследователей, например, указывали на возможность зарождения радикалов в результате воздействия радиоактивного излучения. Некоторые варианты механизма гетерогенного катализа предусматривают образование радикалов на катализаторе.

Все это, однако, не имеет отношения к энергетической стороне нефтеобразования. Сам по себе механизм реакции, будь то радикальный или каталитический, не определяет ни общего направления, ни равновесных концентраций продуктов реакций, т. е. тех параметров, которые обусловлены термодинамикой процесса. Например, константа равновесия приведенных выше реакций гидрирования ($\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_6$) и диспропорционирования водорода ($2\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_6$) независимо от радикального механизма их прохождения определяется балансом свободных энергий (поборно-пзотермических потенциалов ΔZ) компонентов суммарной реакции. В частности, при температуре 25° С независимо от механизма реакция



$$\Delta Z_{298}^\circ \quad 2(-5,61) \quad (-3,75) \quad (-7,86); \Delta Z = -0,39 \text{ ккал/моль}$$

характеризуется приблизительно эквимолекулярными концентрациями компонентов.

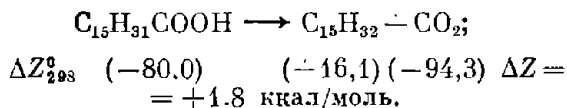
Радикальные реакции становятся фактором, определяющим не только кинетику, но и термодинамику процесса, если последний протекает таким образом, что в ходе реакции свободная валентность переходит от активного радикала, характеризующегося слабым сопряжением неспаренного электрона, к менее активному — сильносопряженному радикалу.

Понятие об энергиях сопряжения радикалов было введено в химическую кинетику акад. Н. Н. Семеновым. Сущность его заключается в следующем. Как известно, теплосодержание определяется энергией, выделившейся при образовании межатомных связей, поэтому энтальпия — величина аддитивная в том смысле, что она пропорциональна произведению числа данных связей на среднюю энергию этих связей. Однако разрыв одной и той же связи $C-C$ сильно зависит от локализации ее в молекуле. Энергия разрыва связей CH_3-CH_3 составляет 83 ккал/моль, $C_2H_5-CH_3$ — 76 ккал/моль, $C_6H_5CH_2-CH_3$ — 63 ккал/моль, $CH_3CHCH_2-CH_2CHCH_2$ — 38 ккал/моль при средней энергии связи $C-C$ — 84 ккал/моль [106]. Разница между средней энергией связи и реальной энергией, затраченной на разрыв ее, определяется сопряжением радикалов, т. е. энергией связи неспаренного электрона в образующемся радикале.

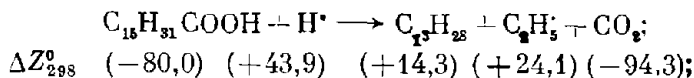
Если в ходе реакции между соединениями одна связь заменяется другой, то выделяется тепловая энергия, равная разности энергий этих связей. Однако возможны такие реакции, при которых хотя и образуются новые продукты, но число и характер связей остаются теми же. Например: $CH_2=CHCH_2CH_3 \rightarrow CH_2=CHCH_2 \cdot + \cdot CH_3-CH_3$. В ходе этой реакции разрывается одна из связей $C-C$ в молекуле бутилена, но эта же связь вновь возникает при образовании молекулы этана. Казалось бы, реакция не должна иметь теплового эффекта. Однако на самом деле он есть и численно равен величине, определяющей разность энергий сопряжения электронов в аллильном $CH_2=CHCH_2$ и метильном CH_3 радикалах.

Отсюда становится ясным, что, если в реагирующую систему вводится активный радикал, а воспроизводится менее активный, энергия, равная разности сопряжений, останется в системе; это может обеспечить осуществление реакций, термодинамически запрещенных при данных температурах (если рассматривать реагирующую систему изолированно от источников радикалов).

Покажем это на следующем примере. Непосредственное декарбоксилирование пальмитиновой кислоты и образование соответствующего углеводорода при 25° С термодинамически запрещено (реакция не может идти с увеличением изобарно-изотермического потенциала ΔZ):



Но, если реакция протекает с участием активного свободного радикала с образованием более сильно сопряженного радикала, выход продуктов становится возможным:



$$\Delta Z = -19.6 \text{ ккал/моль.}$$

На примере многих других органических реакций можно показать, что участие свободных радикалов в качестве реагентов повышает на 10—20 ккал/моль запас внутренней энергии исходных соединений, что делает термодинамически осуществимым широкий круг возможных реакций синтеза углеводородов из органического вещества при низких температурах.

Генерация радикалов на стенке

Из вышесказанного ясно, что энергетическая сторона процесса нефтеобразования находит удовлетворительное толкование, если принять, что энергопередача происходит за счет обмена свободными радикалами, отличающимися энергией сопряжения. Но при этом необходимо ответить на два вопроса: как возникают радикалы и откуда берется энергия, которая передается в реагирующую систему?

Источником свободных радикалов, как указывает Г. М. Павченков, являются: 1) термическое разложение органических соединений; 2) фотодиссоциация; 3) реакции в электрическом разряде; 4) действие металлов на органические галогенпроизводные; 5) иницирующие соединения типа перекиси бензоила, перекиси тетралина, гексафенилэтана, диазоминабензола и т. д.; 6) радиоллиз под воздействием α -, β - и γ -излучения.

Ни один из этих способов неприемлем для природных условий. Однако в химической практике широко известна иницирующая роль стенок реакционных сосудов. Методом раздельного калориметрирования было установлено, что скорость протекания реакции у стенок значительно выше, чем в объеме. В некоторых случаях стенка оказывает тормозящее действие. Активность стенки обусловлена тем, что она служит источником радикалов и местом их стока (гибели радикалов). Концентрация свободных валентностей на 1 см^2 поверхности оценивается величиной $10^{13} e^{-U/2kT}$, где U — энергия образования неспаренного электрона на поверхности. Передача радикала в объем осуществляется путем взаимодействия соединения со стенкой $\text{MR} - \text{V} \rightarrow \text{MV} + \text{R}^{\bullet}$, где V обозначает свободную валентность. Энергия активации этого процесса мала. Так как U , имеющая величину 20—30 ккал, значительно меньше энергии разрыва связи, например связи $\text{C}-\text{C}$ (84 ккал), скорость генерации радикалов на стенке сосуда на несколько порядков превышает скорость образования их в объеме в результате межмолекулярных столкновений.

Легко подсчитать, из приведенного выше выражения при $U = 20$ ккал и $t = 25^{\circ}\text{C}$, что число свободных валентностей на 1 см^2 поверхности составит

вит около 10^5 . Это число невелико. Однако в реальном кристалле всегда имеются дефекты (вследствие наличия примесей или смещения атомов в интерстициальные положения), которые либо сами являются свободной валентностью, либо способствуют снижению энергии образования неспаренного электрона. Подобные дефекты, мигрируя в кристалле, поступают на поверхность. Число дефектов в кристалле определяется числом тепловых дефектов $n = ae^{-b/T}$ плюс число примесных атомов в кристаллической решетке, плюс число свободных валентностей на внутркристаллических поверхностях дислокаций, каверн и микротрещин. Общее количество дефектов этого или иного рода составляет величину порядка 10^{20} г^{-1} . Методом ЭПР на свежей поверхности кварцевого порошка установлено 10^{18} радикалов на 1 г вещества [107]. Н. Н. Семенов указывает, что «любая активная поверхность в соприкосновении с любыми молекулами будет в той или иной мере служить генератором свободных радикалов. Под активной мы понимаем поверхность, состоящую из кристаллов, для которых U значительно меньше энергии диссоциации молекулы на радикалы, или поверхность, которая имеет любое (может быть, и высокое) значение U , но содержит достаточно большое число дефектов» [106, с. 291].

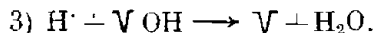
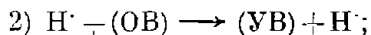
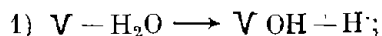
В природе роль стенок реакционного «сосуда», в котором протекает процесс превращения органического вещества, играет поверхность минеральной части горных пород.

Механизм гетерогенной радикальной реакции можно представить следующим образом:

- 1) $V \div H_2O \longrightarrow V OH + H\cdot$;
- 2) $H\cdot \div (OB) \longrightarrow (VB) - R\cdot$;
- 3) $V + R\cdot \longrightarrow V R$;
- 4) $V R + V OH \longrightarrow ROH + VV$.

На первой стадии инициируется радикал за счет свободной валентности V и образуется хемосорбированное соединение VOH . В качестве исходной может быть, конечно, не только молекула воды, но и любое другое соединение. Далее радикал передается в объем и происходит описанная выше радикальная реакция преобразования органического вещества (OB) в углеводород (VB) с возникновением сильно сопряженного высокомолекулярного радикала $R\cdot$. Третья стадия — гибель радикала на стенке. Миграция на поверхности VR и VOH приводит к отложению окисленного кокса ROH и уничтожению свободной валентности. На стадии (3) можно было бы представить другой процесс $R\cdot + VOH \longrightarrow ROH + V$ с регенерацией свободной валентности. Однако он ввиду сильного сопряжения радикала $R\cdot$ термодинамически неблагоприятен.

Для того, чтобы осуществлялась регенерация V, процесс должен идти следующим образом:



В этом случае мы имеем дело с радикальным механизмом гетерогенного катализа. Свойства катализатора при этом остаются неизменными, но не изменяется также термодинамика реагирующей системы на стадии (2).

Таким образом, изложенное здесь понимание роли твердой фазы приближается к представлению о роли гетерогенного катализа.

Однако имеются существенные различия.

1. Действие катализатора требует непосредственного контакта вещества с поверхностью, в то время как радикалы с поверхности передаются в объем. При заполнении поверхности хемосорбированными соединениями каталитический процесс затухает. Радикалы могут, как показали исследования З. С. Рогинского [103], передаваться в объем даже через закоксированную поверхность.

2. Активность катализатора почти исключительно определяется свойствами его поверхности, в частности величиной U . Способность к генерации свободных радикалов зависит от структуры кристаллов в целом, например от числа структурных дефектов, примесей, величин микроверн, дислокаций и т. д. При этом значение имеет не только состояние кристалла, но и его геологическая история, в ходе которой возникают новые дефекты и т. д.

3. Катализатор в ходе химической реакции остается неизменным. Если процесс сопровождается энергопередачей как в рассматриваемом случае, то неизбежно происходят необратимые изменения кристаллической фазы, или, лучше сказать, необратимые изменения твердой фазы являются источником той энергии, которая передается в объем.

Таким образом, генерирующая способность твердой фазы горных пород тесно связана с ее эволюцией в течение геологического времени. Активность породы не ограничивается ресурсами свежей поверхности. В ходе реакции наступает достаточно быстрое насыщение поверхности связываемыми молекулами реагирующего вещества, поэтому весьма эффективные в лабораторных условиях катализаторы могут не иметь никакого геохимического значения.

Возникновение в кристаллах свободных валентностей, в частности дефектов, и их миграция могут быть обусловлены процессами раскристаллизации и перекристаллизации пород, растворения и вторичного минералообразования, влиянием постоянно нарастающего геостатического давления,

знакопеременным напряжениям, связанным с тектоническими условиями, влиянием температур, т. е. в конечном счете — всем комплексом факторов, определяющих процесс литогенеза.

Энергообмен в системе органическое вещество — твердая фаза

Активность поверхности в рассматриваемом нами смысле сопряжена с постоянным уменьшением свободной поверхностной энергии. Предстоит, следовательно, оценить сопоставимость величины свободной энергии кристаллической фазы с величиной энергии передаваемой в реагирующую систему путем радикального обмена.

В химической термодинамике образование единицы поверхности тела оценивают удельной полкой поверхностной энергией $\Delta\epsilon_{hkl}$ (эрг/см²):

$$\Delta\epsilon_{hkl} = \Delta\sigma_{hkl} - T \left(\frac{\partial\sigma_{hkl}}{\partial T} \right)_P, \quad (IV.1)$$

где σ_{hkl} — удельная свободная поверхностная энергия, символ hkl , характеризующий кристаллографическую классификацию грани, учитывает то обстоятельство, что удельная поверхностная энергия различна для разных граней кристалла.

Величина изменения общей поверхностной энергии $\Delta\epsilon_{hkl}$ единицы объема твердой фазы, способной совершить внешнюю работу, в частности увеличить внутреннюю энергию сопряженной с твердой фазой химической системы, получается суммированием изменения удельной свободной поверхностной энергии $\Delta\sigma_{hkl}$ по всем граням всех типов кристаллов, составляющих твердую фазу:

$$W \sum_j^n g_j \left[\sum_{hkl}^m \Delta\epsilon_{hkl} j_{hkl} \right] = \Delta G - WT \sum_j^n g_j \left[\sum_{hkl}^m j_{hkl} \left(\frac{\partial\sigma_{hkl}}{\partial T} \right)_P \right] \quad (IV.2)$$

где W — удельная поверхность твердой фазы (см⁻¹); j_{hkl} и g_i — соответственно статистический вес грани данного вида в данном типе кристалла и данного типа кристалла в составе твердой фазы, суммирование ведется по m — числу граней различного вида в данном типе кристалла и n — числу различных типов кристаллов, слагающих твердую фазу.

Энергия, высвобождающаяся в процессе консолидации и раскристаллизации горной породы, идет на увеличение внутренней энергии, точнее на увеличение теплосодержания, если рассматривать процесс при постоянном давлении:

$$\Delta H_i = \Delta Z_i + T \Delta s_i,$$

где Δs_i — изменение энтропии химической системы; ΔZ_i — изменение изобарно-изотермического потенциала химической системы; ΔH_i — изменение теплосодержания.

Указанное соотношение относится к одному молю вещества. Введем обозначения: c — концентрация продуктов реакции (углеводородов) в нефтепроизводящей породе (г/г); δ — плотность породы; M — вес одного моля продукта реакции. Тогда увеличение теплосодержания химической системы, отнесенное к количеству углеводородов в единице объема нефтепроизводящей породы, выразится соотношением

$$\Delta H = \frac{c\delta}{M} \Delta Z_i - T \frac{c\delta}{M} \Delta s_i. \quad (\text{IV.3})$$

Для того, чтобы энергопередача с поверхности твердой фазы в химическую систему была достаточна для совершения в ней ожидаемых химических превращений, должно выполняться условие $\Delta G \geq \Delta H$. Следовательно, должно выполняться неравенство:

$$W \sum_j g_j \left[\sum_{hkl} \Delta \epsilon_{hkl} j_{hkl} \right]_j - T W \underbrace{\sum_j g_j \left[\sum_{hkl} j_{hkl} \left(\frac{\partial \sigma_{hkl}}{\partial T} \right)_P \right]_j}_{\Delta s_{\text{ТВ}}} \geq \frac{c\delta}{M} \Delta Z_i + T \underbrace{\frac{c\delta}{M} \Delta s_i}_{\Delta s_{\text{ХИМ}}}. \quad (\text{IV.4})$$

В правой и левой частях присутствуют выражения, из которых $\Delta s_{\text{ТВ}}$ соответствует изменению энтропии поверхности единицы объема твердой фазы, а $\Delta s_{\text{ХИМ}}$ — изменению энтропии химической системы, т. е. реагирующего вещества, содержащегося в той же единице объема.

Разрешая неравенство в отношении ΔZ_i , получим:

$$\Delta Z_i \leq \frac{MW}{c\delta} \sum_j g_j \left[\sum_{hkl} \Delta \epsilon_{hkl} j_{hkl} \right]_j - T (\Delta s_{\text{ТВ}} - \Delta s_{\text{ХИМ}}) \frac{M}{c\delta}. \quad (\text{IV.5})$$

Второй член в правой части пропорционален изменению энтропии изолированной системы, включающей как рассматриваемую химическую систему, так и твердую фазу. В соответствии со вторым законом термодинамики энтропия изолированной системы возрастает, если в ней имеет место неравновесный теплообмен. В условиях равновесного теплообмена или отсутствия теплообмена энтропия изолированной системы постоянна.

Мы рассматриваем именно последний случай, поэтому указанный член неравенства равен нулю, и окончательно получим:

$$\Delta Z_i \leq \frac{MW}{c\delta} \sum_j g_j \left[\sum_{hkl} \Delta \epsilon_{hkl} j_{hkl} \right]_j. \quad (\text{IV.6})$$

Исходя из полученного выражения, можно ориентировочно оценить порядок величины удельной поверхности твердой фазы обеспечивающей

энергопередачу, необходимую для реализации ожидаемого химического превращения. Увеличение изобарно-изотермического потенциала ΔZ_i , требуемое для образования углеводородов из органических соединений, имеет порядок $n \cdot 10$ ккал/моль, удельная поверхностная энергия кристаллов — $n \cdot 100$ эрг/см²; концентрацию углеводородов c в нефтепроизводящей породе примем равной $n \cdot 10^{-4}$ г/г; $\delta = 2.5$ г/см³; средний вес грамм-молекулы углеводородов нефти $M \simeq 200$ г. Тогда в соответствии с выражением (IV.6) $W \geq n \cdot 10^4$ см²/см³.

Подобная величина удельной поверхности характерна для глин, карбонатных осадков, глинистых песчаников. Хорошо отсортированные среднезернистые пески имеют $W = 300 \div 400$ см²/см³, т. е. меньше, чем требуется по условию (IV.6).

Таким образом, запас свободной поверхностной энергии твердой фазы для глинистых пород по порядку величины сопоставим с энергией, поглощаемой в эндотермических реакциях синтеза углеводородов.

Дислокации и внутренние дефекты в кристаллах служат источником свободных валентностей, поступление которых на поверхность кристаллов способно значительно увеличить ее общее энергосодержание. Кроме того, в течение геологического времени порода не только претерпевает эволюцию, обусловленную внутренними причинами, но и подвергается внешним воздействиям. Деформация кристаллов, вызываемая тектоническими напряжениями, неоднократно в течение геологической жизни породы приводит к существенному изменению структуры твердой фазы, увеличению ее поверхностной энергии и самой поверхности за счет дробления и перемещения частиц. Аналогичное действие могут оказывать пластовые воды, способствующие метасоматической перекристаллизации, выщелачиванию и т. д.

Таким образом, с точки зрения рассматриваемого механизма энергопередачи наиболее перспективными в качестве нефтегенерирующих являются глинистые породы, а также породы, подвергающиеся интенсивным процессам перекристаллизации, например рифогенные или доломитизирующиеся известняки.

Псевдотермохимический характер радикально-сопряженных реакций

Существенно отметить одну особенность рассматриваемого процесса, вытекающую из сопоставления чисто каталитического действия твердой фазы с ее ролью в качестве источника свободной энергии.

Каталитическое действие поверхности состоит в снижении энергии активации химической реакции и, как следствие этого, увеличении скорости реакции. Строго говоря, происходит не снижение энергии активации, а замена одной стадии, характеризующейся большой энергией активации, несколькими стадиями, каждая из которых отличается меньшим

энергиями активации (рис. 54, а). Однако при этом характер и концентрация конечных продуктов не зависят от участия катализатора и определяются только соотношениями свободных энергий компонентов реагирующей системы. Катализаторы, в частности, не могут вызвать реакцию, которая термодинамически запрещена при данной температуре. В отличие от этого процесс, характеризующийся энергообменом в системе органическое вещество — твердая фаза, может разрешить прохождение в реагирующем объеме такой реакции и возникновение таких продуктов в таких соотношениях, которые нельзя было бы ожидать, если рассматривать термодинамику химической системы изолированно от твердой фазы. Как показано на рис. 54, в катализируемой реакции снижается величина активационного барьера $\epsilon' < \epsilon$, но остается неизменной энтальпия $\Delta H = \Delta H'$. Во втором случае происходит изменение не только энергии активации $\epsilon'' < \epsilon$, но также величины и даже знака изменения энтальпии (рис. 54, б).

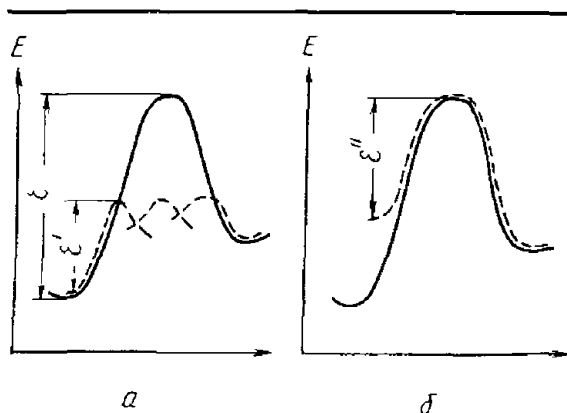


Рис. 54. Изменение пути катализируемой (а) и радикально-сопряженной (б) реакций

В последнем случае все происходит так, как если бы увеличилась температура реакции. Это значит, что реакция, осуществляемая путем энергообмена с твердой фазой, ведет себя как псевдотермохимическая, т. е. направление реакции, характер продуктов и их соотношение соответствуют такому ее течению при данном составе исходных веществ, какое имело бы место при соответствующем повышении температуры среды.

Подобный подход является правомерным, хотя процесс совершается без теплообмена. Следует напомнить, что температура не есть координата теплового воздействия. Такой координатой является энтропия s . При наличии теплообмена энтропия изменяется $-ds \neq 0$, в его отсутствие — остается постоянной ($ds = 0$). Один из критериев при выборе физической величины, играющей роль координаты данного взаимодействия, — ее постоянство при отсутствии данного взаимодействия. Известно, что температуру можно изменить при помощи адиабатических (без теплообмена) процессов. Например, температура тела может быть изменена путем адиабатического расширения или сжатия или путем адиабатического намагничивания или размагничивания и т. д.

Таким образом, высокотемпературный выход продуктов химической реакции в условиях низкой температуры окружающей среды можно рассматривать как реальный процесс адиабатического повышения температуры реагирующей системы за счет работы поверхностных сил кристаллических тел. В связи с этим получает удовлетворительное объяснение одно, представлявшееся до некоторой степени странным, явление химизма нефтей. Дело в том, что химический состав нефти во многих отношениях соответствует высокотемпературной термодинамике. Например, в нефтях нормальные алканы существенно преобладают над изоалканами. Между тем в углеводородах, образующихся при низкой температуре, должны преобладать изосоединения. Дела не меняет то, что исходные структуры органического вещества, например жирные кислоты, содержат радикалы нормального строения, так как в процессе превращения жирных кислот происходит изомеризация образующихся парафиновых углеводородов. Действительно, в опытах по низкотемпературному превращению органических кислот получают парафиновые углеводороды, но почти всегда имеющие изостроение [3, 97].

Известны многочисленные попытки определить температуру нефтеобразования, исходя из относительных концентраций углеводородов в нефтях. Зная свободные энергии энтропии и задаваясь PT -параметрами, можно рассчитать константы равновесия и в конечном счете равновесные соотношения компонентов системы, или, решая обратную задачу, т. е. исходя из известных концентраций, определить, какой температуре они соответствуют. В общем случае этот метод к нефтям не применим, так как углеводороды нефти в целом не образуют равновесную систему.

Однако Д. Россини, например, в свое время показал, что изомеры C_8 -алкилбензолов в различных нефтях находятся в весьма устойчивых соотношениях, причем относительная концентрация их соответствует равновесной температуре $450^\circ C$. Аналогичные термодинамические расчеты для C_8 -алкилбензолов, изомеров гексана и т. п., проведенные рядом исследователей позже, дали для различных нефтей равновесную температуру $500-700^\circ C$ и выше. Разумеется, подобные температуры не могут быть достигнуты в осадочных породах. Это обстоятельство некоторыми исследователями использовалось в качестве доказательства высокотемпературного, глубинного происхождения нефти, что неверно. Но сам факт высокотемпературных соотношений некоторых изомеров в нефтях требовал объяснения.

Мы полагаем, что псевдотермохимический характер радикальных реакций, обусловленный энергообменом в системе твердая фаза — органическое вещество, позволяет дать удовлетворительное объяснение этому явлению.

Некоторые аналогии радиохимических и радикальных реакций

Еще в 1924 г. С. Линд и Д. Бардвелл высказали предположение, что радиоактивность горных пород, возможно, является фактором, способствующим преобразованию органического вещества в нефть. Эта гипотеза приобрела популярность, но вскоре интерес к ней угас, так как было определенно доказано, что радиация горных пород, суммированная даже в течение длительных отрезков геологического времени, не может обеспечить выход углеводородов в количествах, реально наблюдаемых в природе.

В то же время на основе радиационной гипотезы находят удачное объяснение некоторые стороны процесса нефтеобразования. Этот факт представляет для нас интерес в связи с тем, что в механизмах воздействия на органическое вещество ионизирующего облучения и свободных радикалов много общего.

По данным Ч. Шенпарда и В. Бартона, при облучении α -частицами жирных кислот — каприловой ($C_7H_{15}COOH$), лауриновой ($C_{11}H_{23}COOH$), пальмитиновой ($C_{15}H_{31}COOH$) в газообразных продуктах облучения было обнаружено 33—48% водорода, 34—51% углекислоты, 6—11% окиси углерода, 0,4—0,7% метана, 0,6—1,0% этана, 0,1—0,4% пропана и 0,2—0,8% бутана. В качестве жидкого продукта облучения лауриновой кислоты был идентифицирован *n*-ундекан ($n-C_{11}H_{24}$), а пальмитиновой кислоты — *n*-пентадекан ($n-C_{15}H_{32}$). Р. Хениг изучил действие α -облучения на ряд органических соединений, включая углеводороды и битумы. Во всех случаях наблюдалось выделение большого количества водорода, составившего 20—80% общего выхода газов, несколько процентов метана и высших его гомологов. При облучении соединений, содержащих карбоксильные группы, резко увеличивался выход CO_2 . Например, при облучении двухосновной себациновой кислоты ($C_8H_{16}COOHCOOH$) выделилось 68,9% двуокиси углерода, 26,3% водорода, 0,6% метана, а в газовых продуктах облучения глицина (гликоля) — NH_2CH_2COOH содержалось CO_2 — 55,8%, H_2 — 19,0%, NH_3 — 11,4%, CH_4 — 4,8%.

Касаясь результатов этих опытов, существенно отметить, что реакции, активируемые радиацией, не дают сложной смеси продуктов, что соответствовало бы случайному разрыву связи по месту соударения частицы высокой энергии с молекулой. Это означает, что энергия частицы передается не на связь, а на молекулу в целом, в то же время она не успевает перераспределиться равномерно по всем связям. Из стерических соображений следует, что наиболее вероятно воздействие частицы на связь $C-N$ и эта связь чаще всего рвется, о чем свидетельствует высокий выход водорода во всех опытах, несмотря на то, что энергия связи $C-N$ больше энергии связи $C-S$. Иначе говоря, хотя энергия возбуждения передается на молекулу в целом, она локализуется преимущественно на концевых связях $C-N$.

Если бы энергия возбуждения молекулы была значительно меньше, то, очевидно, она успела бы передаться дальше на связь С—С и тогда, учитывая меньшую энергию связи С—С, следовало бы ожидать преимущественного образования радикалов CH_3 вместо радикалов H . Это обстоятельство имеет значение для понимания хода реакций свободных радикалов. Энергия возбуждения молекул при воздействии свободных радикалов меньше, чем при воздействии частиц высокой энергии, но выше, чем в обычных реакциях. В последних энергораспределение по связям вполне равномерное, поэтому происходит не разрыв концевых связей С—С с образованием слабосопряженных радикалов типа CH_2 , а деление молекул на приблизительно равные осколки. В соответствии с этим в процессе мягкого крекинга всегда образуется мало газообразных продуктов, в том числе метана, а преобладают углеводороды бензиновой фракции.

Что же касается реакций свободных радикалов, которые в энергетическом отношении занимают промежуточное положение между обычными и радиохимическими реакциями, то тут особое место принадлежит радикалу CH_3 . Это представляется нам одной из причин широкой распространенности метана в продуктах катагенного превращения органического вещества, такой же широкой, какую следовало бы ожидать у водорода, если бы нефтеобразование было обусловлено радиохимическими процессами.

Значительный интерес представляет тот факт, что облучение приводит к интенсивной потере молекулами функциональных групп, в частности декарбоксилированию жирных кислот, удалению аминогрупп и гидроксильных групп. При этом сами углеводородные структуры не претерпевают существенных нарушений. Аналогичного характера должно быть воздействие свободных радикалов. В связи с этим формирование углеводородов представляется не как процесс синтеза, а скорее как процесс высвобождения их из более сложных органических соединений в результате отщепления функциональных групп.

Третье обстоятельство, которое надо отметить в связи с опытами по радиационному превращению органического вещества, следующее: при облучении α -частицами жирных кислот получают углеводороды нормального строения. Выше указывалось, например, что при облучении лауриновой кислоты образуется нормальный ундекан, а при облучении пальмитиновой кислоты — нормальный пентадекан. Напомним, что в опытах по термокаталитическому превращению жирных кислот возникали углеводороды изостроения, в то время как в нефтях всегда существенно преобладают углеводороды нормального строения. Ч. Шепард и В. Уайтхед указывали, что при относительно низких температурах образуются главным образом кетоны, а реакция декарбоксилирования начинает преобладать только при значительном повышении температуры. В связи с этим они предположили, что расщепление молекул под действием частиц высокой энергии происходит как бы в горячем состоянии. Иными словами, эти

реакции можно рассматривать как псевдотермохимические, обусловленные переходом энергии возбуждения облученных молекул в колебательную энергию. Как было показано выше, реакции свободных радикалов также можно рассматривать как «горячие» реакции.

Одной из самых старых изучавшихся радиационно-химических реакций является разложение воды под действием α -частиц. Важным следствием радиолиза воды оказалось воздействие этого процесса на растворенные органические примеси. Даже при весьма значительной концентрации органических соединений они разлагаются с выделением водорода, а иногда и углекислоты, причем почти половина химической активности, возникающей в воде, переносится на молекулы растворенного вещества (А. Аллен, 1948 г.).

Считается, что активированная вода состоит из свободных радикалов $H\cdot$ и $OH\cdot$. Никакой другой вид активных частиц в воде не мог бы иметь достаточную продолжительность жизни для того, чтобы успеть эффективно прореагировать с чрезвычайно диспергированными молекулами растворенного вещества. Примечательно, что выход водорода при радиолизе воды зависит от вида облучения. При облучении α -частицами и дейтонами наблюдается большой выход водорода, в то время как при рентгеновском облучении водорода образуется мало. А. Аллен связывает этот факт с концентрацией радикалов. В самом деле, электроны, возникающие в воде при поглощении рентгеновских лучей, имеют наименьшую плотность выделения энергии вдоль своего пути (3 кэВ/см) и дают наименьшие концентрации свободных радикалов на единицу объема. В противоположность им α -частицы (1430 кэВ/см) и дейтоны (175 кэВ/см) интенсивно ионизируют на коротком участке и образуют высокую концентрацию радикалов в узкой зоне, расположенной вдоль следа частицы. Вследствие этого велика вероятность рекомбинации возникших радикалов и соответственно величина стационарного давления свободного водорода.

Появление в воде свободных радикалов $H\cdot$ и $OH\cdot$, генерируемых стенкой, по своим последствиям приближается к процессу радиации с низкой плотностью выделения энергии. Следовательно, выход активных радикалов наибольший, а вероятность рекомбинации и образования свободного водорода весьма мала.

В естественных условиях твердая поверхность горных пород находится в контакте со связанной водой, поэтому передача свободной валентности в объем и активация органических соединений, вероятнее всего, происходят через промежуточное образование радикалов $H\cdot$ и $OH\cdot$. При этом вследствие полярности радикалов $OH\cdot$ последние оказываются сорбированными на поверхности твердых частиц, а радикалы $H\cdot$ передаются в объем. Это значит, что сильносопряженные высокомолекулярные радикалы при гибели на поверхности рекомбинируют с радикалами $OH\cdot$. В результате, с одной стороны, в реагирующей системе накапливаются соединения,

обогащенные водородом, а с другой — на поверхности твердой фазы горных пород накапливаются окисленные высокомолекулярные соединения.

Как видим, некоторые факты химизма природных углеводородов, объясняемые радиохимическими процессами, могут быть объяснены близкими им по характеру действия реакциями свободных радикалов в рассматриваемом здесь смысле.

Мы привлекали радиохимические реакции только с целью проведения аналогий между ними и радикальными реакциями. Однако в некоторых случаях они могут иметь самостоятельное значение. Например, почти несомненно, что отложения, вмещающие урановые руды, обязаны своей специфической битуминозностью радиационному фактору превращения органического вещества.

Некоторые геохимические выводы, следующие из предложенной модели

Состав нефти в залежах, а также изменение ее состава по разрезу осадочных пород не только зависят от того или иного механизма образования углеводородов, но и определяются характером исходного органического вещества, глубиной и характером его изменения в период пребывания в зоне диагенеза, процессами преобразования нефти (микронепти) в нефтематеринских породах и эволюцией состава нефти в залежи, механизмом и стадией (по отношению к развитию нефтеобразовательного процесса в нефтепродуцирующих отложениях) первичной миграции, изменениями, обусловленными вторичной миграцией, комплексом физико-химических условий в нефтях (включая минеральный состав твердой фазы, характер пластовых вод, окислительно-восстановительные условия), термической и тектонической историей отложений и т. д. Однако многие особенности геохимии нефти, несомненно, связаны с механизмом первичного акта зарождения углеводородов.

Руководствуясь предложенной здесь моделью, можно сделать некоторые выводы, касающиеся этой стороны нефтеобразовательного процесса.

Новое содержание получает вопрос о тепловом режиме процесса нефтеобразования.

Почти все гипотезы происхождения нефти путем химического, в том числе каталитического, превращения органического вещества рассматривали тепло как неперемный фактор механизма нефтеобразования. Широкое распространение получил термин «термокаталитическое» превращение. Тепло как фактор преобразования органического вещества представлялось необходимым с двух точек зрения — термодинамической и кинетической: во-первых, ввиду низкого запаса свободной энергии исходных для нефтей органических соединений; во-вторых, в связи с весьма низкой скоростью органических реакций при низких температурах.

Рассмотренный выше принцип энергопередачи в сопряженной системе твердая фаза — органическое вещество разрешает проблему дефицита

внутренней энергии органических соединений в эндотермических реакциях синтеза углеводов. Что касается кинетики, то вследствие низких энергий активации константа скорости радикальных реакций значительно выше констант скоростей любых реакций валентнонасыщенных соединений. Лимитирующим фактором здесь является не скорость самой химической реакции, а интенсивность инициирования радикалов.

Поскольку процесс, активируемый свободными радикалами, энергетически эквивалентен увеличению температуры в системе до 1000°C , практически не существенно, протекает он в среде, имеющей температуру 25 или 150°C .

Слабая зависимость радикальных реакций от температуры непосредственно следует из известного дифференциального соотношения для константы скорости k :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}.$$

Так как активационный барьер радикальных реакций весьма мал по сравнению с обычными реакциями, константа скорости мало зависит от температуры. Отсюда следует, что первичная нефть (микронепть), образующаяся в осадочных породах в весьма широком диапазоне температурных условий, должна представлять собой достаточно однородное вещество.

Вышесказанное не означает, что температурные условия никак не контролируют процесс нефтеобразования. Речь идет лишь о незначительной роли теплового воздействия и механизме самих химических реакций, приводящих к получению углеводов. Однако температура является существенным параметром состояния твердой фазы. Например, образование структурных дефектов типа дефектов Шоттки можно представить, как реакцию диссоциации атомов в узле на вакансию [и свободную валентность по поверхности: $[V] + E_f =] - V$, где E_f — энергия образования дефектов. Концентрация дефектов такого рода описывается экспоненциальной зависимостью $n = c \exp(-E_f/kT)$, т. е. число дефектов, а следовательно, и активность пород, в нашем понимании, растут с повышением температуры.

Более того, как будет подробнее показано в следующей главе, широкое развитие радикальных реакций, приводящих к отщеплению углеводов, возможно при достижении гумифицирующимся органическим веществом определенных кондиций, что также связано с термической историей отложений. Поэтому температура или принятые геологами обобщающие параметры, учитывающие температуру и время (геохронотермобата) Н. Б. Вассоевича и Н. А. Карцева или фактор τ , предложенный Лопатиным [79], в существенной мере определяют интенсивность процесса нефтеобразования.

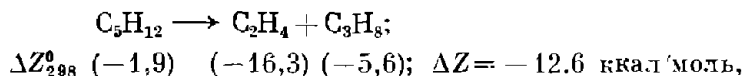
Многие стороны химизма нефтей получают удовлетворительное объяснение, если допустить промежуточную стадию существования олефинов,

например образование алканов меньшего молекулярного веса из высокомолекулярных алифатических соединений, реакции полимеризации и формирование конденсированных структур. Однако образование олефинов — сильно эндотермический процесс, обычно допустимый при температуре, начиная с 400—450° С.

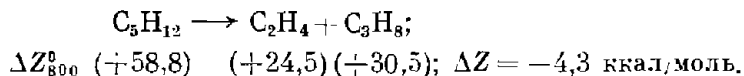
А. Ф. Добрянский, касаясь трудностей объяснения происхождения в нефтях твердого парафина, писал: «Совсем иначе выглядел бы процесс, если бы превращение нефти сопровождалось притоком энергии высокого потенциала, например высокой температуры, когда наступает распад длинной молекулы парафина на более короткие осколки нормального строения в виде метановых и олефиновых углеводородов, с последующим гидрированием этих олефинов, однако для этого необходимы такие высокие температуры, какие нельзя допустить в недрах нефтяного месторождения или местонахождения» [55, с. 70].

Замечательной способностью радикально-сопряженных реакций является допустимость образования олефинов при низкой температуре окружающей среды.

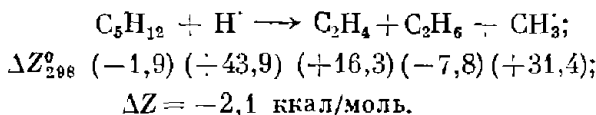
В самом деле, например, прямой распад пентана на этилен и пропан при температуре 25° С термодинамически запрещен:



и лишь при 750° К ΔZ реакции отвечает приблизительно эквимолекулярным концентрациям этих компонентов:



В случае радикально-сопряженной реакции аналогичный процесс термодинамически вполне осуществим уже при нормальной температуре:



Псевдотермохимический характер реакции свободных радикалов означает осуществление «горячих» реакций в «холодной» массе. При тепловом воздействии вся масса органического вещества претерпевает последовательный ряд химических превращений. При радикальной энергопередаче в химическую реакцию вступают только молекулы, которые подвергались радикальной атаке. С этой точки зрения, по-видимому, находит наилучшее объяснение тот факт, что в нефтях глубокопревращенные соединения сосед-

ствуют с соединениями, сохранившими почти полностью структуру исходного органического вещества.

В соответствии с изложенным механизмом радикалы $H\cdot$, во всяком случае частично, происходят за счет воды. Следует заметить, что изотопный состав водорода нефти несколько отличается от изотопного состава водорода органического вещества, будучи приближен к изотопному составу водорода воды.

Участие водорода воды в процессе нефтеобразования предполагал еще Г. Л. Стадников, указавший на дефицит его в исходном для нефти органическом веществе. Подробное развитие идея образования углеводородов путем реакции гидрогенизации органического вещества нашла в работах В. А. Соколова. Реакции, активируемые образовавшимися на стенке радикалами $H\cdot$, по своим последствиям приближаются к процессу гидрогенизации, с той, однако, разницей, что этот процесс осуществляется без промежуточной стадии образования водорода и не является процессом гидрогенизации в собственном значении этого слова. Отсюда отпадает надобность в каких-либо специальных источниках водорода (обычно называют окислительно-восстановительные реакции железа, радиолиз, эндогенный водород), необходимость которых, если учесть отсутствие свободного водорода в осадочных породах, является слабым местом гипотезы гидрогенизации.

Включение в углеводороды нефти водорода воды в ходе радикально-сопряженных реакций улучшает также водородный баланс системы, хотя образование нефти преимущественно за счет биохимических компонентов, богатых водородом, например, липидов, не делает эту проблему химизма в действительности острой.

Из сути механизма преобразования органического вещества под воздействием спорадически генерируемых твердой фазой радикалов вытекает, что этот процесс носит в известной мере дискретный характер. Эта особенность реакций радикального обмена способна объяснить такую проблему геохимии нефти, как отсутствие в породах продуктов промежуточных стадий превращения органического вещества в нефть. В самом деле, если процесс мыслится как последовательное изменение органических соединений, то очевидно, что наряду с углеводородами в различных осадочных породах должны наблюдаться промежуточные вещества промежуточных стадий. Например, как показывают эксперименты по каталитическому превращению жирных кислот, в катализате вместе с углеводородами присутствует значительное количество кетонов, в том числе диклопентанонов и циклогексанонов. В битумоидных осадочных породах подобные соединения не обнаружены.

Активность появившегося в системе радикала локализуется на одной молекуле, преобразование которой совершается практически одностадийно. Цепные реакции не составляют исключения, так как они сводятся большей частью к перманентному воспроизведению одной и той же стадии. Вследствие этого конечные продукты получаются сразу как бы путем

«отстреливания» отдельных структур, в том числе углеводородных, которые таким путем могут образовываться в слабо измененной массе остального вещества.

С этим связана еще одна геохимическая особенность действия рассматриваемого механизма. В скоростях обычных реакций лимитирующей является низкая при небольших температурах кинетика химических превращений, поэтому считают, что образование углеводородов растянуто во времени. В механизме радикального обмена лимитирующей является частота появления радикалов. В каждом таком акте образования углеводорода совершается быстро, но растянуто во времени накопление углеводородных молекул. Если в ходе геологического времени выделить последовательность стадий нефтеобразования, то они должны отличаться не столько качественным составом вещества (так называемый процесс «созревания» микронефти), сколько количеством накопленных к данному моменту углеводородов. Конечно, это положение характеризует только тенденцию в химизме образования углеводородов, поскольку метаморфизм органического вещества пород в целом определяется множеством различных факторов.

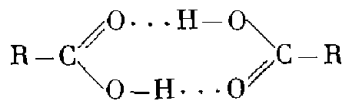
Подобные представления хорошо согласуются с геологическими данными: если нельзя указать породы, в которых присутствуют вещества, промежуточные по отношению к углеводородам, то можно указать непрерывный ряд нефтепроизводящих отложений, отличающихся отношением количества углеводородов к общему содержанию органического вещества.

Процесс нефтеобразования в сопряженной системе органическое вещество — твердая фаза предполагает, что исходное для нефти органическое вещество, так же как и образующиеся углеводородные компоненты, пребывает в рассеянном состоянии, т. е. именно так, как трактуется современной теорией осадочно-миграционного происхождения нефти, разработанной Н. Б. Вассоевичем [7, 8]. Между прочим, термин «микронефть», введенный Н. Б. Вассоевичем, точно передает характер продуктов, образующихся в результате радикальных реакций. Это в буквальном смысле слова «микро», причем именно нефть.

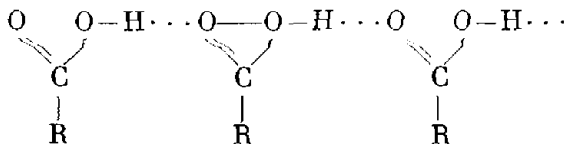
Радикальные реакции с участием в качестве первичных активных частиц радикалов $H\cdot$, $CH_3\cdot$, генерируемых на стенке, не могут способствовать реакциям дегидрирования. Преобладающими являются реакции, завершающиеся разрывом связи или образованием двойной связи с последующей полимеризацией. Углеводороды нефти должны, следовательно, быть преимущественно продуктами этих простых, одностадийных реакций превращения органического вещества. Образование, скажем, ароматических структур из соединений насыщенного характера, требующее многостадийного процесса дегидрирования, описанным путем вряд ли происходит, хотя в обычных термохимических реакциях при температурах, отвечающих необходимому распределению уровней свободных энергий, ароматические углеводороды можно получить из любого исходного органического соединения.

В связи со сказанным наиболее приемлемой представляется концепция преимущественно унаследованного характера основных углеводородных структур, а именно получение алканов главным образом за счет алифатических соединений, нафтенов — за счет непредельных жирных кислот и других полиеновых липидов, ароматических углеводородов — за счет органических соединений, содержащих ароматические ядра (фенолы, бензолные кислоты, ароматические аминокислоты, терпены и т. д.). Некоторые циклические компоненты типа каратиноидов могли служить исходными для образования гибридных нафтеновых ароматических углеводородов. Значение радикальных реакций в этом смысле на первом этапе сводится к высвобождению этих структур из состава сложностроенных органических соединений путем разрыва связей, удаления функциональных групп и т. д. Это, конечно, не означает, что другие процессы превращения и синтеза углеводородов совершенно не происходят. Однако с термодинамической, кинетической и изотопной точек зрения связь определенных классов углеводородов нефти с определенными биохимическими компонентами исходного органического вещества является вполне обоснованной.

Поскольку мы уже обращались к возможной роли водородных связей, уместно отметить еще одно обстоятельство. Чем более кислый характер имеют соединения, тем более прочные водородные связи образуют они между собой. Карбоновые кислоты за счет взаимодействия карбонильного кислорода одной молекулы с водородным атомом гидроксильной группы другой



образуют циклические димеры, на разрыв двух водородных связей которых необходимо затратить 13—14 ккал/моль. Кроме ассоциации, приводящей к изображенной димерной циклической форме, может иметь место также цепочечная ассоциация:



Еще более многочисленны типы возможных ассоциаций между структурными элементами белков и углеводов, содержащих аминогруппы, гидроксильные и карбонильные группы.

Очевидно, высокая степень ассоциированности гумусоподобных веществ обусловлена не только валентнонасыщенными химическими связями, но и водородными связями.

В этой связи важно отметить, что углеводороды не образуют водородных связей. При потере функциональных групп, например жирными кислотами, либо в некоторых случаях в результате замещения кислорода, азота или водорода, например при замещении в спирте водорода метильной группой (с образованием эфира), возможность осуществления водородной связи прекращается и соответствующие структуры выходят из ассоциации. Вследствие этого углеводородные структуры представляют собой практически единственный тип структур среди биохимических компонентов органического вещества, которые имеют возможность обособиться из гумифицирующегося вещества.

Схема преобразования органического вещества в общем виде имеет следующие очертания. Взаимодействие путем возникновения водородных связей деградирующих биохимических компонентов органического вещества приводит к образованию сильно ассоциированных веществ гумусового типа. В результате микробиологических и химических процессов происходит постепенное удаление функциональных групп в виде газообразных соединений: CO_2 , NH_3 , CH_4 и т. д. Одновременно уменьшается число водородных связей. Вследствие этого, с одной стороны, увеличивается число $\text{C}-\text{C}$ связей и образуется углистая структура, с другой — высвобождаются и накапливаются углеводородные структуры.

Повышение содержания малополярных липидов при общем уменьшении количества несвязанных липидов по мере углубления диагенеза данных осадков, наблюдавшееся Б. А. Романкевичем и С. Г. Батраковым [104], вероятно, как раз отражает упомянутые тенденции.

А. Берлингейм и др. [124, 125], исследовавшие кероген сланцев Грин Ривер, пришли к заключению, что по крайней мере периферическая часть керогена образована структурами углеводородного типа. М. Джурисич с соавторами [145] подверг тот же кероген более глубокой деструктивной обработке смесью KOH и KMnO_4 . В результате более 70% вещества керогена было переведено в неразветвленные алифатические кислоты (C_8-C_{29}), насыщенные двухосновные кислоты (C_4-C_{17}), изопреноидные кислоты с 2,6-диметилгептановой, 5,9-диметилдекановой, 2,6,10-триметилундекановой, 3,7,11-триметилдодекановой, 5,9,13,17-тетраметилоктадекановой и другими структурами, с небольшим количеством кетокислот и ароматических кислот. Эти исследователи полагают, что большой выход именно этих продуктов дает основание считать соответствующие структуры основными строительными элементами керогена, причем не только его периферической части. В предложенной ими модели кероген состоит из соединенных длинными алифатическими метиленовыми мостиками «ядер», к которым прикреплены неразветвленные и изопреноидные звенья. «Точки» разветвления относятся к какому-то типу, чувствительному к окислительному воздействию или щелочному гидролизу. Вполне вероятно, что эти «точки» представляют собой структуры наподобие изображенных выше, которые

образованы функциональными группами, ассоциированными вследствие водородного взаимодействия. Такие структуры действительно чувствительны к упомянутым типам воздействия. Как известно, сланцы Грин Ривер при легком нагревании дают нефтяные углеводороды. Кероген этих сланцев — достаточно специфическое вещество, в химическом отношении подготовленное к генерации или отделению углеводородов.

Приведенные рассуждения имеют целью подчеркнуть, что органическое вещество должно быть определенным образом химически подготовлено к отделению углеводородов. Мы избегаем говорить о превращении органического вещества в углеводороды, поскольку, на наш взгляд, основные структурные группы будущих углеводородов нефти как метиленового, так и ароматического характера содержатся в составе исходного органического вещества. Речь идет лишь о высвобождении их. Высвобождение осуществляется путем диссоциативных реакций и реакций с участием олефиновых соединений, энергетическая сторона которых обеспечивается радикально-сопряженным механизмом. Но для того чтобы эти реакции действительно приводили к отделению углеводородов, органическое вещество должно быть существенно обеднено активными функциональными группами. Вероятно, такое химическое состояние вещества достигается на стадии его катагенеза; соответствующей для водной или газовой фазе метаморфизма каменных углей, на которую Н. Б. Вассоевич [10, 64] указывал как на начало главной фазы нефтеобразования.

V

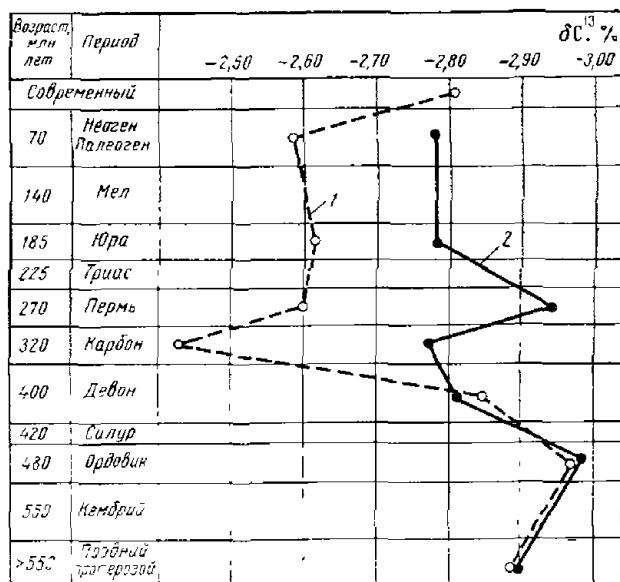
ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И ХЛОРОФОРМЕННЫЙ БИТУМОИД ПОРОД

Закономерности изменения
изотопного состава углерода
органического вещества
и битумоида в осадочных отложениях
Русской платформы

Результаты изучения органического вещества и битумоидов позволяют сопоставить закономерности распределения изотопных составов нефтяных углеводородов по разрезу и по площади и изотопов углерода в автохтонном органическом материале пород. Наличие или отсутствие соответствующих корреляций может дать основание для суждения о генетической связи нефтей с данным стратиграфическим комплексом, о преимущественно нефтегенерирующей роли тех или иных отложений, о масштабе, характере и направлении как локальной, так и региональной миграции.

Несмотря на опубликование ряда работ [23, 46, 65, 122, 126, 180, 197], изотопный состав углерода органического вещества пород (C_{org}) и битумоидов (ХБ) изучен в гораздо меньшем объеме и менее систематически, чем состав углерода нефти и газа. Нам представлялось целесообразным, прежде чем рассматривать подробности геохимического поведения изотопов углерода в этих объектах, установить некоторые более общие закономерности. С этой целью было предпринято исследование изотопного состава органического вещества и битумоидов из отложений различного геологического возраста Русской платформы (Э. М. Галпмов, А. Б. Ронев, А. А. Мигдисов. Доклад т. IV Всесоюзном симпозиуме по

Рис. 55. Зависимость среднего изотопного состава углерода органического вещества (1) и хлороформенного битумоида (2) от геологического возраста пород Русской платформы



стабильным изотопам. М., 1972). Для того чтобы получить представительную статистику данных на столь обширной территории, необходимы сотни и тысячи определений изотопного состава углерода для отложений каждого геологического периода. Конечно, в силу технических ограничений и ограничений времени это затруднительно, поэтому для пород каждого геологического возраста была составлена так называемая сложно-смешанная проба путем смешения нескольких сотен образцов, взятых из различных районов Русской платформы. Причем, каждый образец вводился в смешанную пробу в количестве, пропорциональном его содержанию в породе. Изотопный состав сложно-смешанной пробы анализировался на масс-спектрометре: полученная таким путем величина характеризовала средний изотопный состав органического вещества или битумоида данного геологического возраста (рис. 55).

Выявлены следующие закономерности:

1) углерод битумоида, взятого в среднем по всему геологическому разрезу, обогащен изотопом C^{12} относительно углерода органического вещества;

2) при изменении изотопного состава углерода органического вещества, как правило, имеет место синхронное и направленное в ту же сторону изменение изотопного состава углерода хлороформенного битумоида;

3) изменение изотопного состава $C_{орг}$ и ХБ по разрезу не носит монотонного характера, и, следовательно, наблюдаемые с геологическим возрастом вариации δC^{13} не контролируются степенью метаморфизма или какими-либо иными факторами, влияние которых пропорционально абсолютному геологическому возрасту;

4) начиная с верхнего протерозоя вплоть до карбона изотопные составы углерода органического вещества и битумоидов одинаковы и отвечают повышенному содержанию изотопа C^{12} .

В карбоне происходит резкое обогащение углерода органического вещества изотопом C^{13} . Одновременно, но в меньшей степени обогащается тяжелым изотопом хлороформенный битумоид. При этом между δC^{13} ($C_{орг}$) и δC^{13} (ХБ) появляется различие приблизительно в 0,3%, которое с этого момента сохраняется во все последующие геологические периоды.

Общее обогащение тяжелым изотопом углерода органических соединений в карбоне может быть обусловлено разными причинами, например, увеличением концентрации изотопа C^{13} в этот период во всем обменном фонде за счет поступления в бассейн седиментации изотопно тяжелой углекислоты, глубокими изменениями биохимической структуры органического вещества, возникшими в этот период и сохранившимися в дальнейшем, особым фациальным характером каменноугольных отложений на территории Русской платформы.

В карбоне появляется отсутствовавшее до того времени различие в изотопном составе $C_{орг}$ и битумоида. Обогащенность битумоидов легким изотопом свидетельствует о том, что они образуются за счет определенных фракций структурных групп органического вещества, углерод которых обогащен легким изотопом уже в самом органическом веществе. К таким изотопно легким материалам, как показывает изучение внутримолекулярных изотопных эффектов, относятся алифатические и ароматические структуры. В остаточном органическом веществе пород концентрируются гетероатомные соединения, углерод которых, в частности углерод, входящий в состав функциональных групп, обогащен тяжелым изотопом. В этой связи отсутствие заметного различия изотопных составов $C_{орг}$ и ХБ в докаменноугольное время, возможно, объясняется более слабо выраженной межкомпонентной дифференциацией изотопов вследствие более примитивной организации живого вещества.

Закономерности распределения
изотопного состава органического
вещества и хлороформенного
битумоида по разрезу и площади
нефтегазоносной области
(Пермское Приуралье)

Выделение органического вещества и хлороформенного битумоида из исследованных отложений Пермского Приуралья, а также их количественное определение и описание производились И. Г. Калачниковой. Результаты изотопного анализа представлены в табл. 53 и 54.

Наиболее яркой особенностью исследованной коллекции пород является резкая обогащенность тяжелым изотопом углерода органического

Таблица 53

Изотопный состав хлороформенного битумоида из отложений Пермского Приуралья

Месторожде- ние	Номер скважи- ны	Стратиграфи- ческий комплекс	Интервал отбора, м	Содержание в породе, вес. %		Вмещающая порода	$\frac{X_B \cdot 100}{C_{org}}$	$\delta C_{13}, \%$
				C_{org}	ХБ			
Асюлское	31	C_{2vt}	1024—1099	0,625	1,25	Известняк		—2,86
Дубовогор- ское	2	C_{2vt}	1425—1430			Нефтеносный известняк		—2,75
Павловское	237	C_{2vt}	1302—1004	0,48	0,118	Песчаник	24,6	—2,91
Дуринское	5	C_{2vt}	1913—1917	1,17	0,03	Известняк		—3,00
Березники	Опор- ная	C_{2vt}	1716—1718,8	0,37	1,25	»	> 100	—2,89
Сивинское	1	C_2b	1310—1315,6	—	—	Нефтеносный известняк		—3,00
Дуринское	3	C_2b	1933—1937	0,06	0,118	Известняк	> 100	—2,97
Касибское	1	C_2b	1487—1524	0,08	0,01	»	2,0	—2,99
Комарихин- ское	351	C_2b	1697—1707	0,13	0,625	»	> 100	—2,90
То же	351	$C_{1oks} + sp$	1899—1909,5	0,08	0,156	»	> 100	—2,93
Касибское	2	C_{1tl}	1742—1747		0,01	Алевролит		—2,98
Дмитриев- ское	5	C_{1tl}	1785—1790	1,51	0,04	»	2,6	—2,71
Голубят- ское	101	C_{1jsp}	1905—1911	2,09	0,118	»	5,6	—2,60
Комарихин- ское	1	C_{1bb}	1979,8— 2009,4		0,2	»		—2,72
Сивинское	1	Венд(ишим)	2798,7— 2802,2	0,63	1,25	Песчаник	> 100	—3,18
»	1	Венд(арлан)	2836—2839	0,17	0,235	»	> 100	—2,95

Изотопный состав углерода органического вещества
(C_{org}) из отложений Пермского Припуралья

Площадь (место- рождение)	Номер сква- жины	Страти- графиче- ский комплекс	Интервал, м	Содержание в породе, вес. %		Вмещающая порода	X ± 100 C _{org} в %	δC ¹³ ‰
				ОБ	ХБ			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кулигинская	41	C ₁ jsp	1667—1675	4.50	0.118	Алевролит	2.6	—2.23
»	41	C ₁ ml	1675—1682	4.80	0.08	Аргиллит	1.7	—2.22
»	41	C ₁ t	1999—2006	0.57	0.118	Известняк	20.0	—2.60
Кулигинская	43	C ₁ jsp	1635—1643	2.8	0.02	Аргиллит	0.7	—2.30
»	43	»	1643—1649	2.5	0.01	»	0.4	—2.35
»	43	C ₁ ml	1694—1700	3.3	0.02	»	0.6	—2.68
»	43	D ₃ p	2297—2300	0.8	0.02	»	2.4	—2.64
»	43	Rf	2365—2372	0.4	0.0006	Доломит	0.14	—2.93
Тартянское	32	C ₂ ksh	1066—1067	0.04	0.0025	Известняк	6.2	—2.24
»	32	C ₂ tr	1137—1144	0.2	0.0012	Аргиллит	0.6	—2.47
»	32	C ₁ oks-sp	1517—1524	0.9	0.04	Алевролит	1.4	—2.99
»	32	»	1517—1524	1.7	0.04	Аргиллит	2.3	—2.98
»	32	C ₁ tl	1524—1530	1.5	0.02	Алевролит	1.3	—2.33
»	32	C ₁ tl	1524—1530	1.6	0.005	Аргиллит	0.3	—2.30
»	32	C ₁ tl	1557—1560	1.3	0.01	»	0.76	—2.39
»	32	C ₁ bb	1574—1586	2.4	0.02	»	0.9	—2.20
»	32	»	1574—1586	3.6	0.04	Алевролит	1.1	—2.47
»	32	D ₃ tr	2039—2036	0.23	0.156	Доломит	68.0	—2.93
»	32	D ₃ tr	2235—2238	0.08	0.0025	Аргиллит	3.1	—2.80
»	32	D ₃ g	2240—2246	0.5	0.04	Алевролит	7.9	—2.58
»	32	D ₃ g	2246—2252	0.5	0.02	Аргиллит	3.8	—2.54
»	32	V	2998—3001	0.3	0.0006	»	0.2	—2.75
Тазовская	3	C ₁ tl	2059—2061	0.7	0.06	Алевролит	9.2	—2.44
»	3	»	2071—2075	1.4	0.156	Аргиллит	11.4	—2.56
»	3	C ₁ bb	2093—2098	1.4	0.156	Алевролит	11.5	—2.29
»	3	»	2098—2100	0.52	0.118	»	32.7	—2.37
»	3	D ₃ kn	2677—2680	0.34	0.08	Песчаник	22.8	—1.17
»	3	D ₃ kn	2682—2684	0.34	0.06	Алевролит	24.0	—2.49
Комарихинское	351	C ₁ tl	1943—1945	1.65	0.118	»	7.16	—2.27
»	351	»	1950—1951	1.65	0.156	»	9.45	—2.26
Дуринское	5	C ₂ tr	1909—1913	1.17	0.02	Известняк	1.71	—2.75
»	5	C ₁ oks-sp	2205—2209	0.51	0.118	»	23.2	—2.73
»	5	C ₁ tl	2252—2256	1.79	0.06	Аргиллит	3.35	—2.31
Сивинское	6	C ₂ tr	1268—1272	0.37	0.0037	»	1.0	—2.50
Юмшское	78	C ₂ b	1541—1547	1.0	0.1	»	10	—2.89
»	78	C ₁ tl	1795—1800	1.49	0.03	Известняк	2.08	—2.39
»	78	C ₁ tl	1800—1804	1.65	0.02	Алевролит	1.21	—2.40
Тукачевское	7	C ₂ tr	1426—1431	0.27	0.0006	Известняк	0.22	—2.51
»	7	C ₁ tl	1722—1725	1.0	0.02	Аргиллит	2.0	—2.77
Быринская	301	C ₁ tl	1793—1795	2.14	0.0025	»	0.11	—2.31
Моргуновская	53	C ₁ tl	1938—1943	0.03	0.02	Известняк	60	—2.47

вещества из яснополянского подъяруса. Это касается как тульских, так и бобриковских отложений.

Как было показано выше, подобная обогащенность органического вещества в карбоне тяжелым изотопом характерна для Русской платформы.

Таким образом, мы имеем возможность сделать вывод, что отмеченная особенность изотопного состава $C_{орг}$ из яснополянских отложений Пермского Приуралья, являющегося частью Русской платформы, не связана с какими-либо локальными факторами, а обусловлена причинами регионального характера, действовавшими на всей или почти всей территории Русской платформы. В то же время результаты более детального исследования, проведенного на материале конкретной нефтегазоносной области, показывают, что изотопный состав углерода в отдельные века каменноугольного периода был отнюдь не одинаков (рис. 56). В турне изотопный состав органического вещества характеризуется $\delta C^{13} = -2,60\%$, в то время как в яснополянских отложениях визейского яруса его средний изотопный состав составляет $-2,38\%$, величина δC^{13} трех исследованных образцов $C_{орг}$ из окско-серпуховских отложений визей $-2,73\%$, $-2,99\%$ и $-2,98\%$, т. е. они существенно обогащены легким изотопом. В каширско-верейско-башкирских отложениях средний изотопный состав $C_{орг}$ выражается величиной $-2,55\%$. Однако в целом для всех исследованных образцов каменноугольного возраста средняя величина $\delta C^{13} = -2,46\%$, весьма близка к величине, установленной в среднем для карбона Русской платформы ($-2,43\%$).

Органическое вещество в девонских отложениях изотопно легче, чем в карбоновых. Это также находится в полном согласии с закономерностью, установленной по средним пробам для всей Русской платформы. Но если для терригенного девона, охватывающего кыновские и пашийские слои франского яруса, а также живецкие и зйфельские отложения, изотопный состав органического вещества выражается в среднем величиной $\delta C^{13} = -2,56\%$, то в карбонатном девоне он характеризуется $\delta C^{13} = -2,87\%$. Величина δC^{13} для $C_{орг}$ из венд-рифейских отложений составляет в среднем $-2,84\%$, что говорит об обогащении углерода легким изотопом, так же как и в органическом веществе верхнепротерозойских отложениях для Русской платформы в целом ($\delta C^{13} = -2,89\%$).

В распределении изотопного состава хлороформенного битумоида по разрезу нет столь четкой закономерности, очевидно, прежде всего потому, что исследовано относительно мало отложений. В частности, нет данных для девона и турнейского яруса карбона. Тем не менее, в отложениях, для которых характерна обогащенность тяжелым изотопом органического вещества, наблюдается соответствующий сдвиг и в изотопном составе битумоида.

Таким образом, общая картина изменения изотопного состава углерода $C_{орг}$ и ХВ в исследованных отложениях Пермского Приуралья вполне

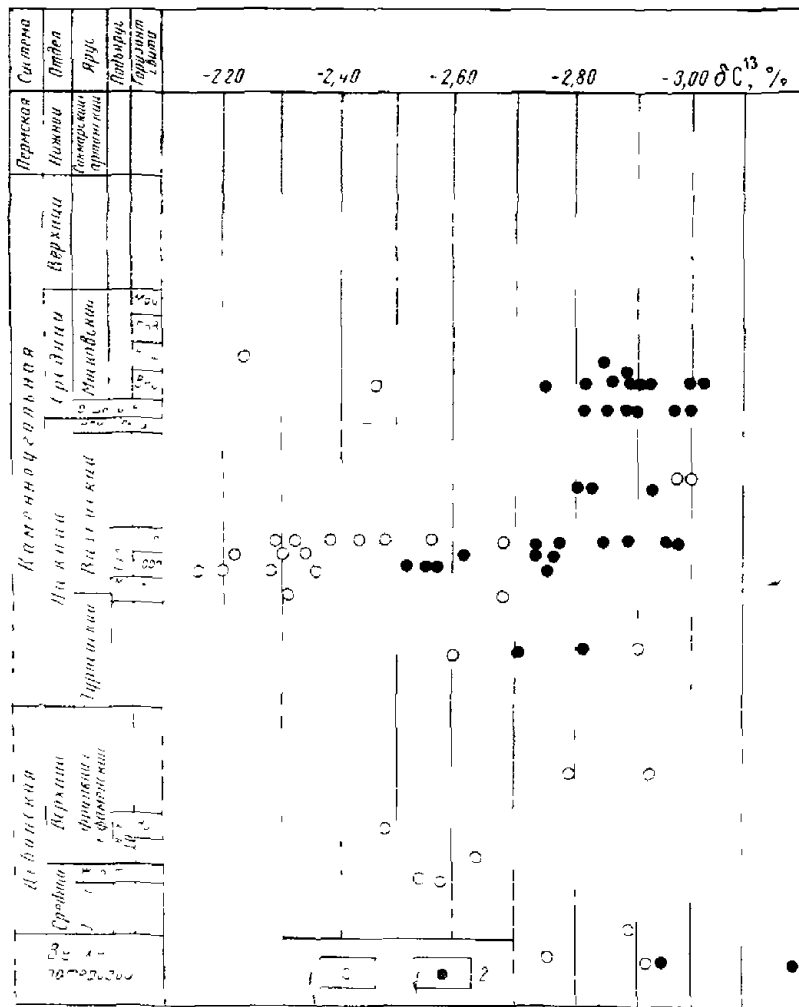


Рис. 56. Распределение изотопного состава углерода органического вещества (1) и хлороформенного битумоида (2) по стратиграфическому разрезу Пермского Приуралья

согласуется с закономерностями, установленными для соответствующих отложений Русской платформы в целом.

Между изотопным составом битумоида и величиной содержания его в породе (рис. 57) не обнаружено значимой связи. Но имеется связь, правда с небольшим коэффициентом корреляции ($\rho = -0,39$), между изотопным составом хлороформенного битумоида и содержанием органического вещества в породе: с уменьшением концентрации $C_{орг}$ увеличивается содержание легкого изотопа в углероде битумоида (рис. 58). Приблизительно таким же коэффициентом корреляции ($\rho = -0,36$) характеризуется зависимость между изотопным составом $C_{орг}$ и величиной содержания его в породе (рис. 59). Отсюда следует, что должна существовать прямая связь между изотопными составами битумоида и углерода органического вещества.

Сопоставление изотопного состава органического вещества из карбонатных и песчано-глинистых пород одного и того же возраста показывает, что существует тенденция к относительному обогащению $C_{орг}$ из карбонатов легким изотопом (табл. 55, 56). Чтобы выяснить, насколько устойчива эта тенденция, необходимо выполнить больше определений. Причиной отмеченной тенденции может быть различие как характера органического вещества, поступающего в бассейн, так и условий накопления и захоронения его в карбонатных и терригенных осадках. Аналогичная тенденция намечается и для битумоидов (табл. 56).

Напомним, что аналогичные сопоставления для нефти

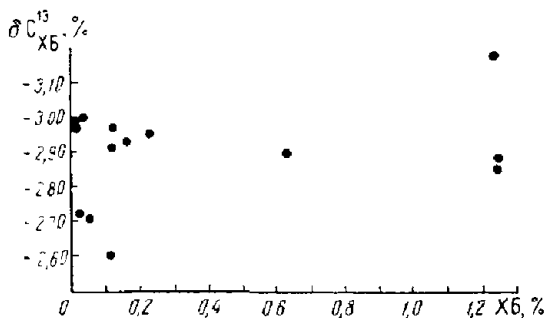


Рис. 57. Зависимость изотопного состава углерода хлороформенного битумоида от процентного содержания его в породе

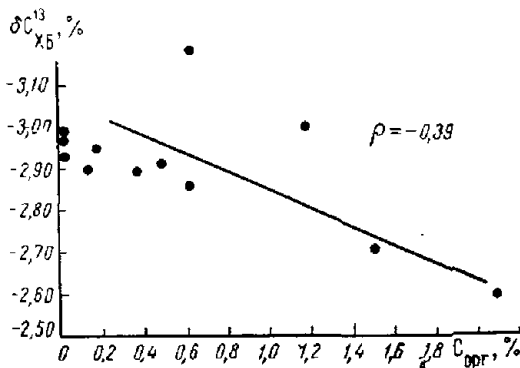


Рис. 58. Зависимость изотопного состава углерода хлороформенного битумоида от общего содержания органического вещества в породе

напомним, что аналогичные сопоставления для нефти

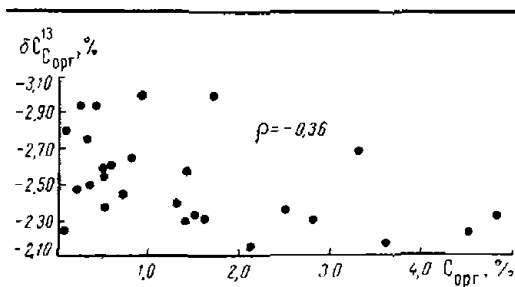


Рис. 59. Зависимость изотопного состава углерода органического вещества от содержания его в породе

вещество в яснополянских отложениях изотопически самое тяжелое. Здесь не приходится говорить о каком-либо процессе инверсии в изо-

показали отсутствие какой-либо зависимости ее изотопного состава от литологии вмещающих отложений.

Сопоставление распределения по разрезу изотопного состава органического вещества и нефти, на первый взгляд, приводит к совершенно неожиданному результату. Как отмечено выше, визейские (яснополянские) нефти относятся к числу наиболее легких в разрезе, в то время как органическое

Таблица 55

Средний изотопный состав углерода органического вещества из карбонатных и песчано-глинистых пород

Стратиграфический комплекс	Карбонаты		Аргиллиты, алевролиты	
	Число образцов	$\delta C^{13}, \text{‰}$	Число образцов	$\delta C^{13}, \text{‰}$
$C_{2vr} - b$	2	-2.59	20	-2.48
C_{1jsp}	2	-2.43	20	-2.36
C_{1t}	1	-2.60	—	—
D_{3fm}	1	-2.93	1	-2.80
$D_{3fr} - gv + ef$	—	—	4	-2.56
Rf	1	-2.93	1	-2.75

Таблица 56

Средний изотопный состав углерода битумов из карбонатных и песчано-глинистых пород

Стратиграфический комплекс	Карбонаты		Аргиллиты, алевролиты	
	Число образцов	$\delta C^{13}, \text{‰}$	Число образцов	$\delta C^{13}, \text{‰}$
$C_{2vr} + b$	14	-2.90	2	-2.87
C_{1jsp}	3	-2.91	9	-2.68
C_{1t}	2	-2.75	—	—
Rf	—	—	2	-3.06

топном составе нефти и органического вещества, наподобие того, что, например, образование и отделение изотопно легких углеводородов нефти приводит к обогащению тяжелым изотопом органического вещества. Это невозможно из простых количественных соображений. Кроме того, противоположный характер концентрирования изотопов углерода нефтью и органическим веществом наблюдается не всегда. Так, бавлинские отложения содержат изотопно легкую нефть и изотопно легкое органическое вещество. В карбонатном девоне Дуринской площади была установлена нефть, весьма обогащенная легким изотопом ($\delta C^{13} = -2.98\%$). Углерод $C_{орг}$ в этих отложениях также обогащен легким изотопом.

Скорее всего дело заключается в следующем. Исследованные пробы $C_{орг}$ относятся почти исключительно к тульско-бобринским отложениям. Очевидно, яснополянская нефть генетически не связана с тульско-бобринскими отложениями. В то же время, по крайней мере для северо-западного поля, несомненны индивидуальность яснополянского типа нефти и отличие ее в генетическом отношении от нижележащей турнейской нефти. По-видимому, нефтепроизводящими для яснополянской

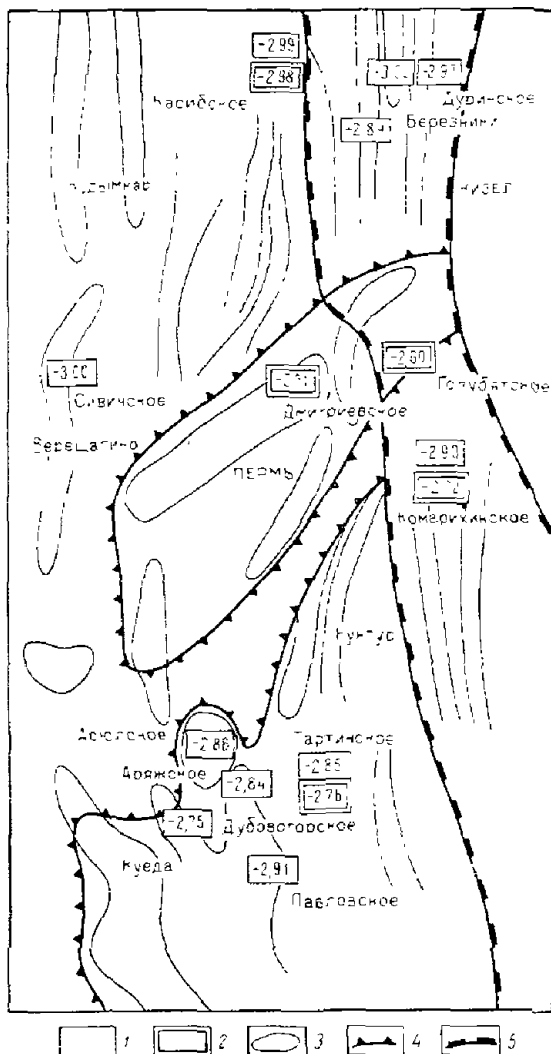


Рис. 60. Распределение по площади величины δC^{13} (в ‰), характеризующих изотопный состав углерода хлороформных битумов (ХБ) из Пермского Приуралья

1 — δC^{13} среднекаменноугольных отложений; 2 — δC^{13} тугоплавко-обрикт-овесных отложений; 3 — границы тектонических элементов I и II порядков, Камско-Куньинской впадины и Предуральского прогиба

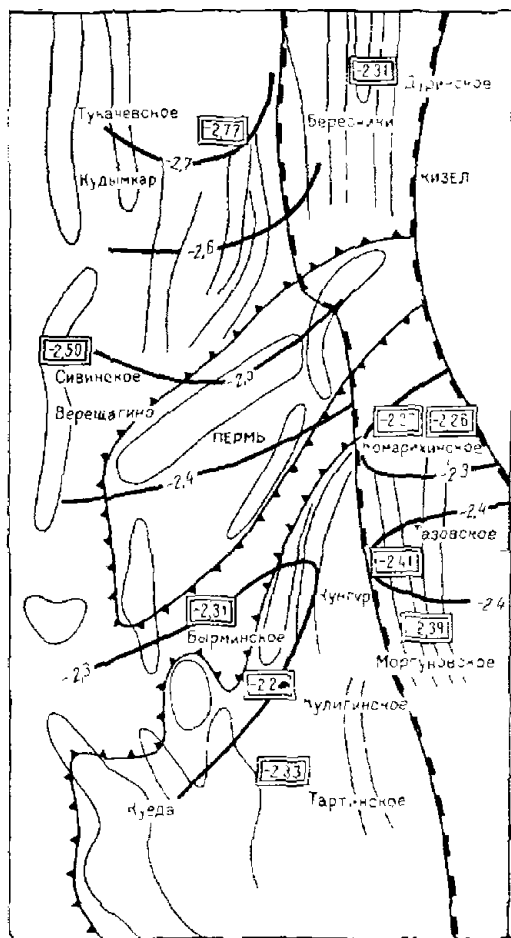


Рис. 61. Изотопные величины δC^{13} (в ‰), характеризующих распределение изотопного состава углерода органического вещества ($C_{орг}$) из тульско-бобриковских отложений Пермского Приуралья

Усл. обозн. см. на рис. 60

нефти служили малиновские отложения. Изотопный состав $C_{орг}$ из малиновских отложений измерен только в одном образце из Кулигинского месторождения, относящегося к юго-восточному полю. Измеренная величина δC^{13} составляет $-2,68\%$, т. е. углерод изотопно значительно легче, чем углерод $C_{орг}$ из тульско-бобриковских отложений.

Изотопный состав $C_{орг}$ из турийских отложений и терригенного девона на Дуриинской площади составляет соответственно $-2,60$ и $-2,64\%$. Приблизительному равенству этих величин отвечает и равенство значения δC^{13} , характеризующих изотопный состав нефти. Изотопный состав тульско-бобриковской нефти Кулигинского месторождения $-2,78\%$, а девонской (папийской) нефти $-2,80\%$.

В связи с выделением на исследованной территории северо-западного и юго-восточного полей распространенности нефтей различного изотопного состава представлял интерес вопрос, имеет ли место соответствующее районирование в распространенности изотопов углерода битумоидов и органического вещества (рис. 60, 61).

Закономерности распределения изотопного состава битумоидов по площади позволяют

заключить, что северо-западному полю в среднем отвечают меньшие значения δC^{13} , чем юго-восточному полю. Правда, различия эти выражены не столь отчетливо, как для нефтей. Если для нефтей в качестве

**Сопоставление изотопного состава хлороформенных битумоидов
среднекаменноугольно-визейских отложений северо-западного
и юго-восточного полей Пермского Приуралья**

Северо-западное поле			Юго-восточное поле		
Площадь	Возраст	δC^{13} , ‰	Площадь	Возраст	δC^{13} , ‰
Сивинская	C_{2vr}	-3.00	Дубовогорская	C_{2vr}	-2.75
Дуриевская	C_{2vr}	-3.00	Павловская	C_{2vr}	-2.91
Березники	C_{2vr}	-2.89	Комарихинская	C_{2b}	-2.90
Асольская	C_{2vr}	-2.86	Голубятская	C_{1jsp}	-2.80
Касибская	C_{2b}	-2.99	Комарихинская	C_{1jsp}	-2.72
Дуриевская	C_{2b}	-2.97	Тартыевская	C_{2vr}	-2.76
Дмитриевская	C_{1jsp}	-2.71	Аряжская	C_{2vr}	-2.82
Касибская	C_{1jsp}	-2.98			
δC^{13}_{cp} битумоидов		-2.93			-2.78
δC^{13}_{cp} нефти		-2.92			-2.80

разграничительной принять величину $\delta C^{13} = -2,87\%$, то окажется, что в месторождениях северо-западного поля нет ни одной нефти более тяжелого изотопного состава, а в месторождениях юго-восточного поля — ни одной нефти более легкого изотопного состава. В отношении битумоидов можно говорить только о соответствующих тенденциях в распределении их изотопного состава по площади. Наряду с относительно легкими битумоидами площадей северо-западного поля на Дмитриевской площади в тульских отложениях установлен битумоид с изотопным составом $-2,71\%$, а на месторождении юго-восточного поля — Павловском изотопный состав углерода битумоида из верейских отложений характеризуется величиной $\delta C^{13} = -2,91\%$. Но в среднем по площади различие изотопного состава битумоидов северо-западного и юго-восточного полей достаточно существенное — соответственно $-2,93$ и $-2,78\%$ (табл. 57).

Весьма показательно, что средние изотопные составы нефтей и битумоидов, относящихся к одному и тому же стратиграфическому комплексу, практически совпадают: на площадях северо-западного поля δC^{13} нефти в среднем $-2,92\%$, битумоида $-2,93\%$, на площади юго-восточного поля — соответственно $-2,80$ и $-2,78\%$.

В ряде случаев имелись данные по изотопному составу углерода нефти и хлороформенного битумоида, относящихся к одному и тому же стратиграфическому комплексу одного и того же месторождения. Сопоставление этих данных (рис. 62) показало, что между ними существует прямая связь

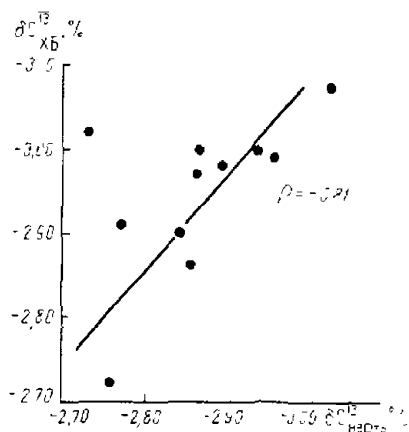


Рис. 62. Связь изотопного состава углерода хлороформного битумоида и нефти из одноименных отложений одних и тех же площадей Пермского Приуралья

с довольно высоким коэффициентом корреляции ($\rho = 0,81$). Если путем привлечения дополнительных аналитических методов удастся твердо установить сингенетичность этих битумов, то упомянутая связь может иметь серьезное значение для аргументирования генетической приуроченности нефтей к отложениям соответствующих стратиграфических комплексов. Необходимы дальнейшие исследования в этом направлении.

Следует отметить, что закономерности, касающиеся изотопного состава органического вещества или битумоидов, безусловно, должны быть выражены слабее, чем закономерности, относящиеся к изотопному составу нефтей. Нефть, будучи подвижным веществом, имеет гораздо более гомогенизированный, усредненный изотопный состав, представительного характеризующий данную залежь, данный горизонт.

Изучение свойственного данному горизонту изотопного состава органического вещества по результатам анализа отдельных проб таит в себе значительно большую опасность получения случайных, не характерных в среднем для данных отложений значений δC^{13} . Здесь для уверенной интерпретации необходим значительно больший статистический материал.

VI ГАЗЫ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Распределение изотопов углерода
в газах

Общие сведения

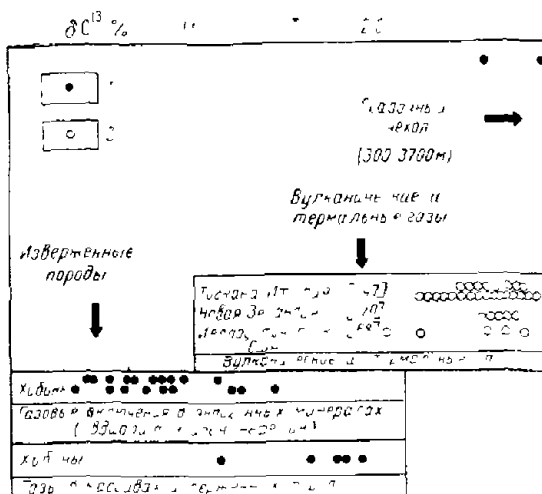
Природный газ обогащен изотопом C^{12} относительно углерода нефти и органического вещества и характеризуется существенно более широким диапазоном изменения изотопного состава.

Сравнение газов, находящихся в породах в разном состоянии, т. е. попутных нефтяных газов, газов свободных и растворенных в воде, показывает, что изотопный состав их варьирует приблизительно в одних и тех же пределах. Среди нефтяных газов встречается метан, как изотопно более тяжелый ($\delta C^{13} = -3,5\%$), так и существенно обогащенный легким изотопом. Таковы, например, газы нефтяных месторождений Кен-Кияк ($\delta C^{13} = -5,62\%$) и особенно Акжар (с δC^{13} от $-5,02$ до $-6,48\%$). В исследованных нами попутных газах ряда нефтяных месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной области изотопный состав метана изменяется от $-3,63$ до $-5,72\%$. Столь же широкий диапазон колебания δC^{13} характерен для свободных и растворенных в воде газов (рис. 63).

Значительное количество метана в осадочных отложениях связано с каменноугольными месторождениями. Этот метан выделяется в процессе метаморфизма (катагенеза) каменных углей и находится как в свободном виде, так и в адсорбированном состоянии в поровом пространстве углей.

Рис. 63. Изотопный состав углевода метана из ряда районов СССР (по вулканическим и термальным газам приводится для зарубежных площадей)

1 — данные автора, 2 — данные других исследователей



Исследование изотопного состава метана, связанного с углями Воркутинского бассейна, показало, что изотопный состав его существенно не отличается от изотопного состава метана углеводородных газов нефтяных месторождений и газов, рассеянных в осадочных породах. Средняя величина $\delta C^{13} = -4,43\%$ близка к $\delta C_{sp}^{13} = -4,44\%$, соответствующей изотопному составу углеводородных газов, залегающих в том же интервале глубин, т. е. 500—1000 м (табл. 58). Однако встречаются и изотопно более тяжелые газы, связанные с углями высоких степеней метаморфизма [222]. Относительно изотопно тяжелые газы характерны для месторождений Амударьинской синеклизы (Учкыр — δC^{13} от $-3,27$ до $-3,64\%$; Саман-Тепе — δC^{13} от $-3,28$ до $-3,44\%$; Кюян — $\delta C^{13} = -3,21\%$; Кели — $\delta C^{13} = -3,50\%$; Шарапли — $\delta C^{13} = -3,28\%$; Еланское — $\delta C^{13} = -3,48\%$; Геслимское — $\delta C^{13} = -3,31\%$ и т. д.). Исследованные залежи, относящиеся к комплексам карбоиатной и терригенной юры, погружены здесь на 1700—2800 м. Наиболее изотопно тяжелый газ ($\delta C^{13} = -2,64\%$) встречен в гуардакской соленосной толще ($J_3 km - t$) на глубине 3500 м.

Ниже будут подробно рассмотрены возможные механизмы фракционирования изотопов углерода в газах и на этой основе указаны более тесные связи между изотопным составом и происхождением газа. Здесь, напротив, желательно подчеркнуть общность газов осадочных пород, которая состоит в том, что они существенно, хотя и в разной степени, обогащены изотопом C^{12} относительно органического вещества (рис. 64) и в этом смысле резко отличаются, например, от вулканических газов и газов изверженных пород (последние рассматриваются в специальном разделе).

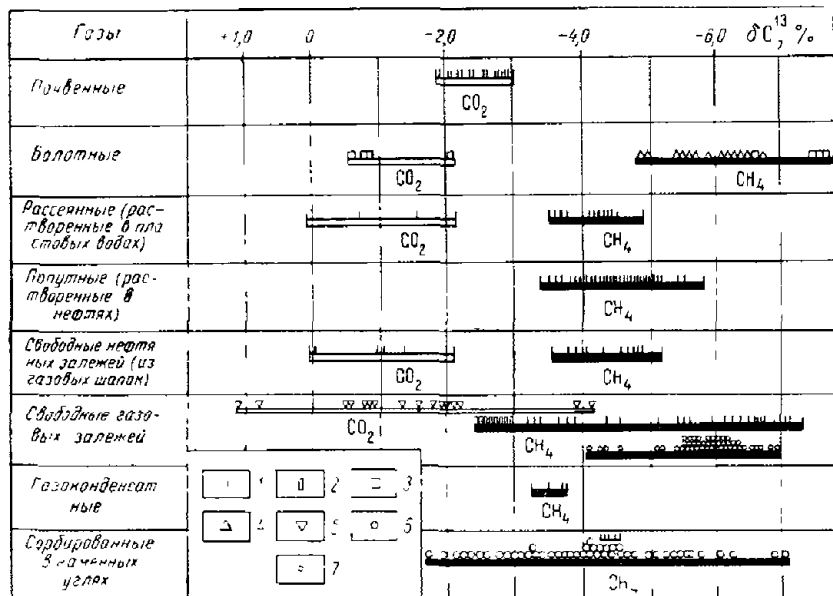
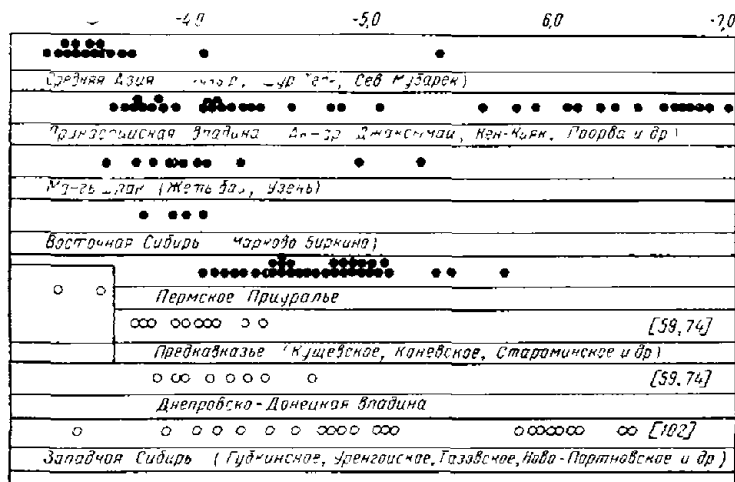


Рис. 64. Изотопный состав углерода CO₂ и CH₄ в газах различной морфологии. Данные разных исследователей: 1 — автора, 2 — В. Шталя [228], 3 — С. Ола и Е. Дави [203], 4 — В. И. Лебедева и др. [60, 74, 80], 5 — Р. Зартмана и др. [235], 6 — У. Коломбо, Ф. Газзаррини и др. [129], 7 — У. Коломбо, Р. Тайхмюллера и др. [128, 139].

Изменение изотопного состава метана по разрезу осадочных пород

Как было показано автором в ряде работ [35, 151, 152], существует закономерное изменение изотопного состава метана по геологическому разрезу. С увеличением глубины залегания пород нарастает содержание в них тяжелого изотопа.

В молодых неглубоко погребенных отложениях часто встречается метан очень легкого изотопного состава — такого же, как у болотных газов. Типичным месторождением подобного типа является исследованная нами метановая залежь в палеогеновых отложениях Аккуловско-Базайской площади Северного Приаралья. Углеводородная часть газа здесь представлена почти нацело метаном, изотопный состав которого характеризуется величинами δC^{13} от $-6,36$ до $-7,21\%$. Глубина залегания про-

дуктивного горизонта около 330 м. Ранее газовые месторождения с метаном подобного изотопного состава были описаны Н. Накаи [200] в Японии и У. Колombo и др. [127] в Южной Италии и Сицилии.

Следует отметить, что залежи аномально обогащенного легким изотопом метана — редкое явление, обусловленное своеобразием конкретной геохимической обстановки; они характерны вообще для верхнего слоя осадочных пород. Г. Вассербург, Е. Мацор и Р. Зартман [230] в поверхностных (40—100 м) наносных (дрифтовых) отложениях ледникового периода наблюдали метан, обогащенный легким изотопом, — с δC^{13} от $-5,09$ до $-8,44\%$.

Кроме упомянутой Аккуловско-Базайской площади, газ весьма легкого

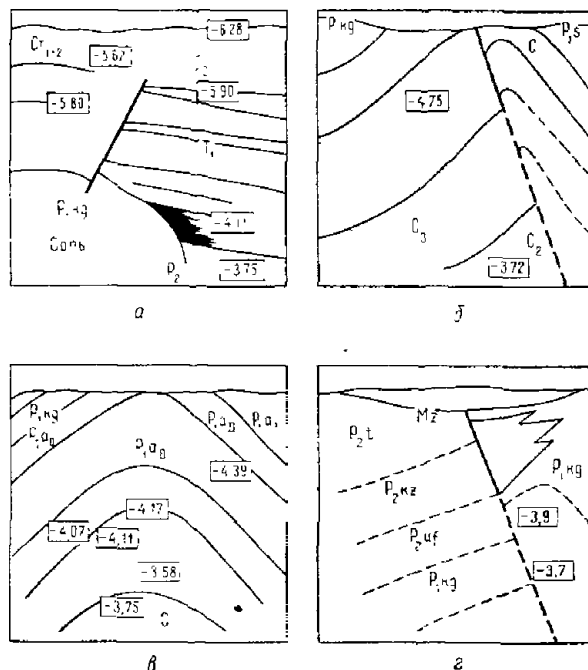


Рис. 65. Распределение $\delta C^{13}_{CH_4}$ (в ‰) по разрезу некоторых площадей Прикаспия:

а — Кенкинской, б — Александровской, в — Жиланской, г — Джусинской

изотопного состава был установлен в меловых отложениях месторождения Акикар ($\delta C^{13} = -6,48\%$) и в юре Кен-Кияка ($\delta C^{13} = -5,80\%$). в то время как более глубоко залегающие газы этих же месторождений характеризуются более высокими значениями δC^{13} (рис. 65).

Рисунок 66, построенный по результатам анализа газов главным образом Прикаспийской впадины, иллюстрирует упомянутую тенденцию. Используя данные Р. Зармана и др. [235], мы нашли, что подобная тенденция характерна и для газов североамериканских месторождений (табл. 58).

На рис. 67, воспроизводимом из работы В. Саккета [215], суммированы результаты анализа изотопного состава метана, полученные рядом зарубежных исследователей. Данные на графике представлены в зависимости от геологического возраста вмещающих отложений. Некоторые исследователи подразделяли газы по изотопному составу углерода на кайнозойские, мезозойские и палеозойские [59, 60]. Но, как видно из рис. 67, средний изотопный состав и пределы вариаций δC^{13} , характеризующих изотопный состав газов от кембрия до мезозоя, т. е. на протяжении около 500 млн. лет, не зависят от возраста отложений. Только газы из плиоценовых и четвертичных отложений, как правило, неглубоко погруженных, заметно обогащены легким изотопом.

Т а б л и ц а 58

Интервал залегания, м	Северная Америка		Прикаспийская впадина	
	Число образцов	$\delta_{\text{ср}} C^{13}, \%$	Число образцов	$\delta_{\text{ср}} C^{13}, \%$
0—500	2	—4,84	18	—6,38
500—1000	13	—4,29	9	—4,44
1000—1500	7	—4,02	10	—4,08
1500—2000	7	—3,79	7	—3,78
2000—2500	3	—3,52	12	—3,60
2500	5	—4,25	4	—4,26

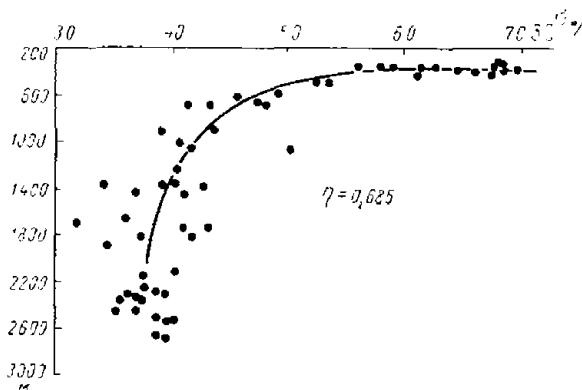


Рис. 66. Зависимость изотопного состава углерода метана от глубины его залегания (η — коэффициент корреляции)

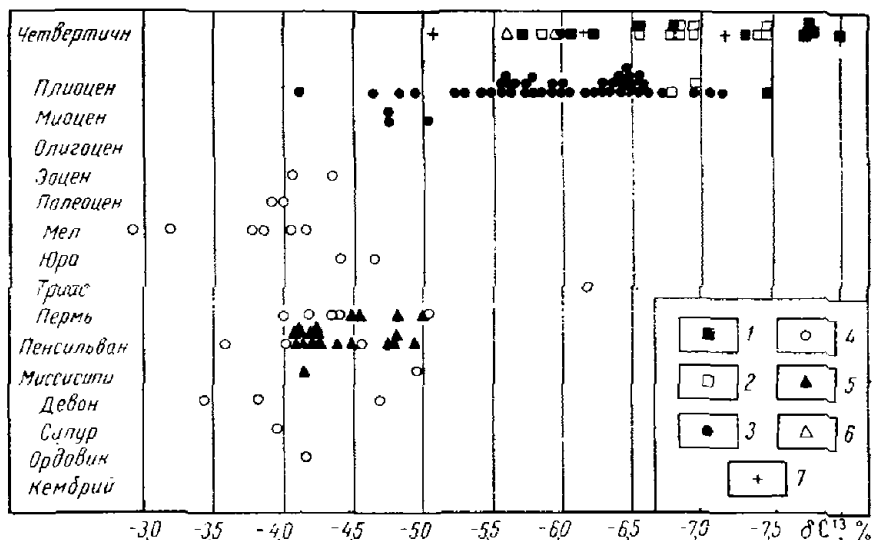


Рис. 67. Изотопный состав углерода метана по данным зарубежных исследователей. Воспроизводится из работы В. Саккета [245]

1 — С. Ова и Е. Дивн [203], 2 — Н. Накая [200], 3 — У. Колombo и др. [127], 4 — Р. Зартман и др. [235], 5 — Г. Ньютон и В. Саккет [203], 6 — неопубликованные данные В. Саккета и Эмери, 7 — Г. Вассербург и др. [230]

Тот факт, что изменение изотопного состава газа по разрезу осадочных отложений определяется скорее глубиной залегания, чем возрастом отложений, иллюстрируются рис. 68. Величины δC^{13} характеризующие метановый газ из

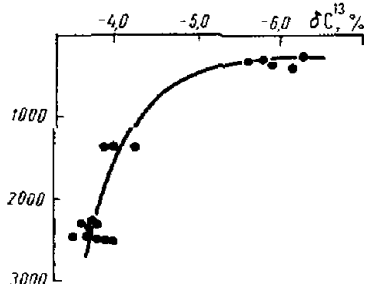


Рис. 68. Зависимость изотопного состава углерода одновозрастных (юрских) газов от глубины их залегания

одновозрастных (юрских) отложений Прикаспийской впадины и Мангышлака (месторождения Акжар, Прорва, Жетыбай, Узень, Кен-Кияк), изменяются в широком диапазоне — от $-3,81$ до $-6,58\%$. При этом наблюдается такая же зависимость изотопного состава метана с глубиной, как показанная на рис. 66.

Интересны результаты анализа изотопного состава газов из древних отложений, приподнятых или выведенных в настоящее время на поверхность. Так, изотопный состав углерода метана из

скв. 491а в пределах Воронежского выступа (площадь Пески), где на глубине около 300 м был получен приток из пород кристаллического фундамента, составлял $-6,21\%$, что типично для поверхностных пород. Газ из верхнепротерозойских отложений Печенгского района Кольского полуострова, собранный на глубине 400 м, оказался обогащенным легким изотопом — $\delta C^{13} = -6,0\%$ (оба упомянутых образца представлены И. А. Петерсилье). Следовательно, в древних породах, залегающих вблизи поверхности, генерируется изотопически легкий метан, характерный для молодых отложений, точнее — для верхней зоны осадочных пород. В более погруженных древних отложениях наблюдается соответственно изотопически более тяжелый метан. Например, газ из архейских пород кристаллического фундамента Русской платформы (Калужская область, Якшунувская площадь, скв. 12) с глубины 900 м имел $\delta C^{13} = -4,33\%$ при следующем составе: $CH_4 - 7,13\%$, $CO_2 - 1,71\%$, остальное азот, аргон, гелий. Эта величина соответствует среднему изотопному составу углерода метановых газов на тех же глубинах для осадочных пород фанерозоя.

Было выдвинуто предположение, что градиент изотопного состава газов с глубиной обусловлен температурным градиентом, поскольку кинетический изотопный эффект образования газов зависит от температуры [28]. Аналогичную точку зрения на природу изотопных эффектов в газах высказал В. Саккет: «...изотопные данные свидетельствуют, что при увеличении температуры и возраста метановых залежей уменьшается различие в изотопном составе метана и исходного материала в породах. Так как в осадочном бассейне и температура и возраст увеличиваются с глубиной, величины δC^{13} залежей природного метана должны становиться более положительными с увеличением глубины коллектора при условии, что органическое вещество материнских пород имеет одинаковый изотопный состав» [245, стр. 855].

В следующих разделах более подробно рассматривается механизм формирования изотопного состава газа. Там будет показано, что кинетический изотопный эффект в обычном понимании — не единственный и, по-видимому, далеко не главный фактор фракционирования изотопов в газах. Существенно, однако, что независимо от причин, обуславливающих это явление, изотопный состав метана обнаруживает связь с современным гипсометрическим положением вмещающих пород. В связи с этим не теряет своего значения сделанный ранее [28] на этой основе вывод, что газы, наблюдаемые ныне в отложениях любого геологического возраста, образовались недавно, в среднем в течение времени, меньше того, которое необходимо для существенного изменения геологического строения осадочного комплекса (изменения современных глубин залегания стратиграфических горизонтов). Газы более древнего возраста, по-видимому, старше палеогенового, большей частью рассеялись.

Наиболее полно изотопный состав углерода тяжелых гомологов метана в газах исследован У. Коломбо, Р. Газзарини и др. [127], которые измерили δC^{13} индивидуальных углеводородов от метана до бутана включительно из неоген-палеогеновых газовых залежей Северной Италии (табл. 59). По их данным, в ряду $CH_4-C_2H_6-C_3H_8-C_4H_{10}$ каждый следующий более высокий гомолог обогащен изотопом C^{13} по сравнению с предыдущим членом ряда, причем эта закономерность наблюдалась во всех без исключения образцах.

Отличие нашего исследования состояло в том, что изучались не свободные газы, а растворенные в нефти [43]. Это отличие могло оказаться существенным, так как, вообще говоря, термодинамика свободных газов газовых месторождений и попутных газов нефтяных месторождений различна: в первом случае углеводородная система ограничена первыми членами метанового ряда до бутана включительно, во втором случае она включает всю совокупность углеводородов нефти.

Следует сказать несколько слов о методике отбора проб, поскольку в случае исследования газообразных соединений она может оказать существенное влияние на конечный результат. Образцы отбирались при помощи герметичных пластовых пробоотборников непосредственно против интервала перфорации. В результате нефть с растворенным газом поступала в лабораторию, находясь в условиях пластового давления, без потери каких-либо компонентов. Кроме того, мы считали важным для изучения соотношения изотопов в различных индивидуальных углеводородах производить отбор проб только во вновь открытых месторождениях, где пластовое давление не было снижено в результате эксплуатации и, следовательно, фазовые соотношения углеводородов нефтей и растворенного газа вполне соответствуют природным. Этого удалось достичь только благодаря тесному сотрудничеству с объединением Пермнефть и Камским

Таблица 59

Изотопный состав углеводородных компонентов газовых месторождений Италии [127]

Возраст пород	Глубина, м	$\delta C^{13}, \text{‰}$			
		CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
Мiocеновый	1552	-4.77	-3.05	-2.65	-2.34
Плиоценовый	1476	-5.76	-3.22	-2.64	-2.27
»	1558	-5.95	-3.31	-2.70	-2.53
»	1636	-5.76	-3.25	-2.57	—
»	1957	-5.29	-3.23	-2.53	—
»	1906	-4.64	-3.19	-2.52	-2.28
»	1585	-4.84	-2.96	-2.53	-2.26

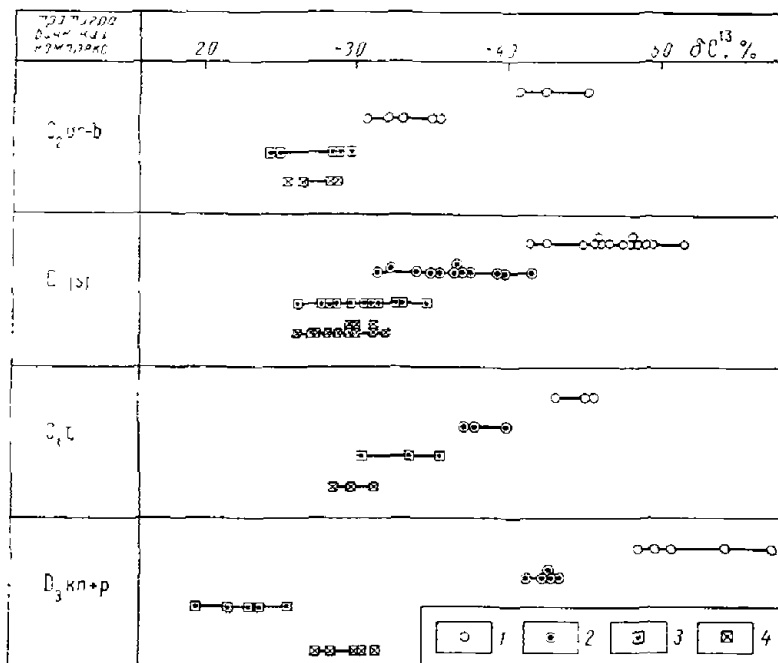


Рис. 69. Средние для исследованных залежей величины δC^{13} , характеризующие изотопный состав углерода индивидуальных углеводородных компонентов из основных продуктивных горизонтов месторождений Пермского Приуралья
1 — CH_4 ; 2 — C_2H_6 ; 3 — C_3H_8 ; 4 — C_4H_{10}

филиалом Всесоюзного научно-исследовательского геологоразведочного нефтяного института (А. З. Коблова, Н. А. Накорякова, Н. А. Пьянков, В. И. Посягин).

Распределение изотопов углерода в изученных газах характеризуется следующими основными чертами (рис. 69). Наиболее изотопно легкой компонентой является метан ($\delta_{ср} C^{13} = 4,70\%$), в более высоких гомологах обогащенность легким изотопом уменьшается; этан имеет $\delta_{ср} C^{13} = -3,71\%$, пропан $\delta_{ср} C^{13} = -2,90\%$, бутан — $\delta_{ср} C^{13} = -2,88\%$. Таким образом, так же как в свободных газах, в исследованных попутных газах происходит обеднение углерода изотопом C^{12} с увеличением молекулярного веса углеводородов. С увеличением молекулярного веса уменьшается также различие между изотопным составом соседней пары углеводородов. Выяснилось, что наряду с образцами, имеющими указанное «нормальное»

распределение изотопов, существуют образцы с аномальным их распределением. Аномальность состоит в том, во-первых, что они содержат пропан и бутан, обогащенные тяжелым изотопом углерода по сравнению с нефтью в среднем, а во-вторых, пропан в этих газах является самым тяжелым компонентом — он изотопно тяжелее бутана, т. е. имеет место инверсия в изотопических смещениях.

На рис. 70 сопоставлены изотопные составы углерода индивидуальных углеводородов. Между изотопным составом метана и изотопным составом более тяжелых углеводородов связь отсутствует. Но между изотопными составами этана, пропана и бутана отмечается достаточно удовлетворительная корреляционная связь. Для пары $C_2H_6-C_3H_8$ коэффициент корреляции составляет $+0,75$, для пар $C_2H_6-C_4H_{10}$ и $C_3H_8-C_4H_{10}$ — соответственно $+0,64$ и $+0,62$.

Обнаруживается существенное различие в величинах δC^{13} компонентов газа и в характере изменения этих величин от метана к его гомологам для газов различных продуктивных горизонтов. В Пермской области регио-

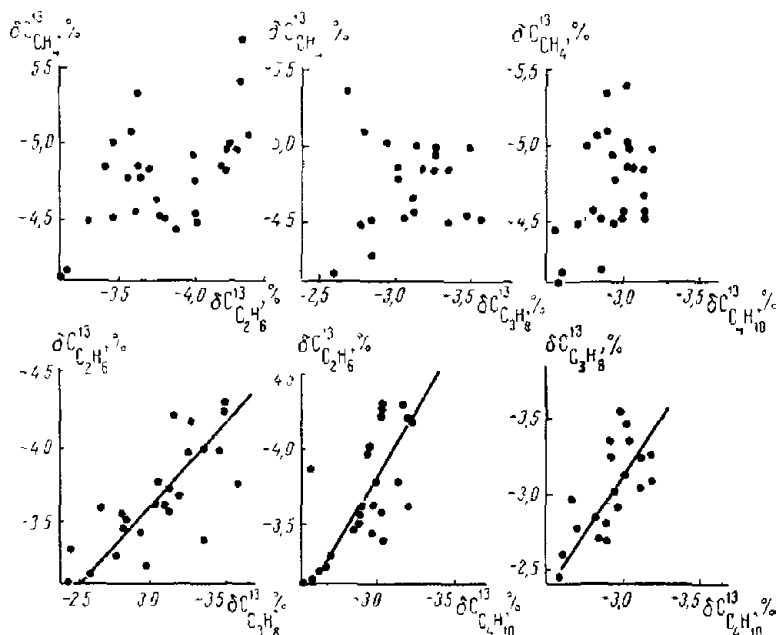


Рис. 70. Связь между величинами δC^{13} индивидуальных углеводородов в составе попутных нефтяных газов

нально нефтеносны яснополянские отложения нижнего карбона и терригенный девон. Залежи нефти встречаются также в среднем карбоне и в турне.

Как видно из рис. 69, для газов из яснополянских и среднекаменноугольных отложений характерно увеличение содержания тяжелого изотопа углерода от метана к более высоким гомологам. При этом углерод каждого из компонентов газов среднекаменноугольных отложений тяжелее (приблизительно на 0,4%) соответствующего компонента яснополянских газов.

Отмеченное выше «аномальное» распределение изотопов углерода в индивидуальных углеводородах характерно почти для всех девонских газов. С одной стороны, они содержат наиболее легкие метан ($\delta C_{ср}^{13} = -5,22\%$) и этан ($\delta C_{ср}^{13} = -4,26\%$), с другой — наиболее тяжелый из числа изученных газов пропан ($\delta C_{ср}^{13} = -2,41\%$). При этом обнаружены углеводороды (пропан) такого изотопного состава ($\delta C^{13} = -1,98\%$), которые до сих пор не встречались среди газов осадочных пород.

Сопоставление изотопного состава газов с глубиной их залегания не дало удовлетворительных корреляций как по всей совокупности данных, так и для каждого продуктивного горизонта в отдельности. Наблюдаемая тенденция утяжеления этана с глубиной (рис. 71) носит косвенный характер, поскольку пробы с больших глубин представлены исключительно девонскими газами.

Исследованные попутные нефтяные газы, будучи весьма разнообразными в химическом отношении (содержание азота от нескольких процентов до 90%, метана — от 5 до 50%, тяжелых газообразных углеводородов — от 12 до 55%), не обнаруживают заметной связи изотопного состава углерода с (общим) химическим составом.

Нефти, из которых были десорбированы исследованные газы, имеют весьма близкий изотопный состав углерода (табл. 60), в то время как изотопный состав углерода газообразных углеводородов варьирует

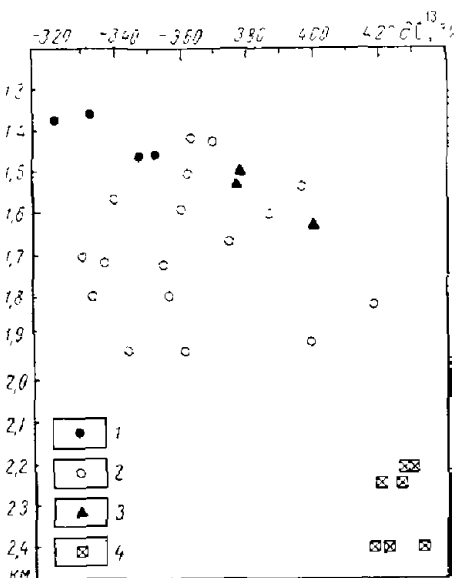


Рис. 71. Сопоставление изотопного состава углерода этана с глубиной его залегания (Пермское Припуралье)

Нефтепродуктивные горизонты: 1 — среднекаменноугольный, 2 — яснополянский, 3 — турнейский, 4 — девонский

Изотопный состав углерода попутных газов

Месторождение	Средняя глубина залегания, м	Страти- графиче- ский комплекс	Содержа- ние газа в нефти, м ³ /т	Со	
				СН ₄	С ₂ Н ₆
1	2	3	4	5	6
Аряжское	1390	C ₁ t	27,4	35,3	12,8
Аспинское	1520	C ₁ jsp	76,0	46,1	16,1
Бруснянское	1610	C ₂ b	183,6	50,1	18,7
Гремяхинское	1405	C ₁ jsp	11,0	4,8	4,5
Дурянское	2245	C ₁ jsp	—	—	—
Козубаевское	1410—1580	C ₁ jsp	37,0	20,4	12,7
Красногорское	1265	C ₂ b	38,7	7,8	13,7
Кузьминское	1730	C ₁ jsp	34,8	12,3	10,5
Кулигинское	1610	C ₁ jsp	70	45,6	20,3
»	2302	D ₃ kn	—	36,9	17,5
»	2308	D ₃ kn	63	36,5	16,5
Кукуншанское	1700	C ₁ jsp	110	54,1	16,6
Лазуковское	1370	C ₂ b	70,0	44,3	14,5
Ножовское	1460	C ₁ jsp	15,7	8,9	5,95
»	1520	C ₁ t	9,82	10,0	4,35
Ожигинское	1620	C ₁ jsp	200	54,2	15,5
Ольховское	1840	C ₁ jsp	205	50,3	20,4
Северо-Тавышское	1430	C ₁ jsp	35,5	39,7	18,2
Туляинское	2100	D ₃ p	44,7	42,1	13,2
»	2110	D ₃ p	—	42,6	13,6
»	2135	D ₃ p	1	37,9	12,7
Тукачевское	1720	C ₁ jsp	19,7	11,5	7,4
Чермозское	1810	C ₁ jsp	—	—	—
Чутырское	1280	C ₂ tr	29,0	14,4	16,4
Юмшское	1280	C ₂ b	—	40,1	21,1
Этышское	1325	C ₁ jsp	37,1	46,2	13,8

значительно. Как правило, нефти изотопно тяжелее растворенных газов, однако в ряде случаев, особенно в девонских образованиях, пропан и бутан обогащены изотопом C¹³ по сравнению с нефтью в целом. Изотопный состав углерода нефтей не обнаруживает тесной связи с изотопным составом углерода растворенных в них газообразных углеводородов. Однако в среднем девонские нефти, подобно девонским газам, отличаются по изотопному составу от нефтей из других отложений: они заметно обогащены тяжелым изотопом углерода.

Таким образом, распределение изотопов углерода в индивидуальных углеводородах в целом отличается устойчивой закономерностью, заключа-

нефтяных залежей Пермского Приуралья

состав газа, %			$\delta^{13}C$, ‰					
C_2H_6	C_4H_{10}	N_2	Индивидуальные углеводороды				Газ в целом	Нефть
			CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}		
7	8	9	10	11	12	13	14	15
19.3	9.6	18.0	-4.32	-3.78	-3.56	-2.99	-3.53	-2.77
15.0	7.8	10.4	-4.50	-3.93	-3.46	—	-3.60	—
13.9	8.4	4.6	-4.09	-3.09	-2.45	-2.58	-2.74	-2.84
5.0	4.3	77.2	-4.86	-3.62	-3.10	-3.20	-3.33	-2.94
—	—	—	-4.58	—	—	-2.81	-3.21	—
12.2	9.25	36.6	-4.60	-3.66	-3.12	-3.01	-3.42	—
22.7	11.8	37.5	—	-3.32	-2.48	—	—	—
19.8	11.7	39.5	-4.84	-4.18	-3.26	-3.12	—	-2.85
14.5	7.35	7.1	-4.46	-3.40	-2.78	-2.70	-3.25	-2.77
19.7	7.9	13.9	-4.86	-4.16	-2.18	-2.79	—	-2.79
16.4	8.1	17.1	-5.07	-4.33	-1.98	-2.84	-3.71	-2.79
11.8	6.4	6.8	-4.85	-3.56	-2.81	-2.89	-3.62	—
8.35	4.25	25.7	-4.52	-3.50	-2.84	-2.85	-3.24	—
7.5	2.76	70.5	-4.40	-3.68	-3.31	-2.98	—	—
3.7	4.25	73.8	-4.34	-4.00	-3.35	-2.89	-3.17	-2.77
10.3	6.6	9.8	-4.15	-3.16	-2.61	-2.62	-3.25	-2.68
12.5	6.4	6.8	-5.18	-3.54	-2.81	-2.94	—	-2.89
16.8	6.7	11.3	-4.52	-3.77	-3.05	-3.13	-3.49	-2.80
14.7	7.6	17.7	-5.77	-4.30	-2.39	-3.15	-3.84	-2.84
14.9	7.8	16.8	-5.43	-4.28	-2.37	-3.03	—	-2.84
15.1	7.6	21.8	-4.98	-4.28	-2.57	-3.03	-3.51	-2.84
11.7	7.3	57.0	-4.56	—	—	-3.13	—	—
—	—	—	-4.78	-3.98	—	—	-4.44	-3.01
19.6	10.6	33.9	-4.26	-3.22	-2.90	-2.65	—	—
14.0	7.3	13.4	—	-3.52	-2.84	-2.87	-3.84	-2.84
13.25	6.85	16.0	-4.81	-3.66	-3.10	-2.95	-3.27	-2.85

ющейся в обогащении более низкомолекулярных углеводородов легким изотопом углерода. Однако между изотопным составом углерода отдельных компонентов и различными параметрами, характеризующими состав газа, нет тесной корреляции, и лишь в целом для различных продуктивных комплексов можно отметить особенности распределения изотопов в газообразных углеводородах.

Двуокись углерода

Двуокись углерода сопутствует метану в природном газе и широко распространена в литосфере в рассеянном состоянии.

В образцах природного газа, изученных Р. Зартманом и др. [235], δC^{13} углекислоты изменяется от $-2,19$ до $+1,28\%$. В этот же диапазон укладываются значения δC^{13} , определенные нами для газов некоторых месторождений (табл. 61). В среднем углерод CO_2 на 3% обогащен тяжелым изотопом по сравнению с углеродом метана, а диапазон колебания δC^{13} углерода CO_2 достигает почти 4%. Это вполне соответствует разнородности источников CO_2 .

В разделе, касающемся диагенеза органического вещества (глава III), мы показали возможные пути поступления CO_2 различного изотопного состава в осадок. Возвращаясь к рассмотрению рис. 29, можно отметить, что при формировании вторичных минералов и свободной углекислоты действует одна и та же схема фракционирования изотопов углерода. Образование изотопно наиболее тяжелой двуокиси углерода связано с процессами анаэробного разложения органического вещества и выделения деструктивной углекислоты. Вероятно, именно такое происхождение имеет изотопно тяжелая углекислота (иногда $\delta C^{13} = +1,2\%$) в составе некоторых природных газов [28, 230]. Возможно, определенную часть CO_2 в осадочных породах составляет CO_2 , выделяющаяся при гидролизе карбонатов по схеме $CaCO_3 + H_2O \rightleftharpoons CaOH^+ + OH^- + CO_2$, который протекает при температуре $100-250^\circ C$. Эту возможность рассматривали И. Г. Киссин и С. И. Пахомов. При указанных температурах, учитывая коэффициент

Таблица 61

Изотопный состав углерода углекислоты в составе природного газа

Место отбора пробы	Глубина, м	Возраст отложений	$\delta C^{13}, \%$		Номер в списке литературы
			CH_4	CO_2	
Южная Италия	1552	Мiocеновый	-4,77	-1,29	[129]
» »	2600	Меловой	-3,78	-0,87	»
» »	1763	Плиоценовый	-4,11	-0,91	»
» »	1838	»	-5,24	-0,54	»
» »	1906	»	-4,64	-0,49	»
Новая Зеландия	—	»	-2,50	-0,79	[230]
Гавайские острова	—	—	—	-2,44	»
Пллийнойс	40	Четвертичный	-7,56	-1,13	»
Техас	3300	Девонский	-4,04	-0,86	»
Жетыбай	2520	Среднеюрский	-4,09	-0,73	[28]
»	2500	»	-3,87	-2,17	»
»	2260	»	-3,91	-1,86	»
Узень	1375	»	-4,35	+0,05	»
»	460	Раннемеловой	-5,26	-1,67	»
Аккуловка	476	Позднепалеогеновый	-6,36	-0,56	»
Аккар	1060	Позднепермский	-5,76	-1,46	»

разделения изотопов углерода в системе $\text{CO}_2\text{—CO}_3$, должна выделяться углекислота, обогащенная тяжелым изотопом относительно углерода карбонатов. Основная масса изотопно легкой углекислоты образуется в процессе окисления органического углерода в недрах. Часть углекислоты может поступать в осадочные породы с инфильтрационными водами. Углерод ее имеет такой же изотопный состав, как углерод углекислоты поверхностных грунтовых вод и почвенной углекислоты, т. е. в среднем $\delta\text{C}^{13} = -2,5\%$ [25]. Этими путями в составе природного газа появляется изотопно легкая CO_2 .

Существенно отметить, что большой разброс величин δC^{13} (изотопно весьма тяжелые и весьма легкие образцы) характеризует, как правило, углекислоту, содержащуюся в виде небольшой примеси в составе природного газа. В тех же случаях, когда двуокись углерода является преобладающим компонентом, она имеет более постоянный изотопный состав приближающийся к $\delta\text{C}^{13} = -0,7\%$. Примером может служить залежь газа, почти нацело состоящая из CO_2 , в Тампико (Мексика) — одно из крупнейших месторождений подобного типа площадью почти 400 км^2 , приуроченное к мощной толще юрских и меловых известняков. Состав газа (в %): CH_4 — 2,4, C_2H_6 — 0,5, C_3H_8 — 0,9, CO_2 — 96. Относительное содержание изотопов углерода CO_2 , определенное В. Лангом [189], соответствует $\delta\text{C}^{13} = -0,68\%$.

Поскольку углекислота является общим звеном круговорота как карбонатного, так и органического углерода, изотопный состав ее углерода в среднем отражает относительный вклад каждого из этих источников. Если допустить, что в соответствии с относительной массой органического и карбонатного углерода в осадочных породах эти вклады относятся, как 1 : 4, то получим (приняв для карбонатов среднюю $\delta\text{C}^{13} = +0,05\%$, а для органического вещества $\delta\text{C}^{13} = -2,4\%$) величину $\delta\text{C}^{13} = -0,7\%$. По-видимому, что приблизительно такого же изотопного состава должен быть углерод углекислоты, выделяющийся при глубоком термальном метаморфизме больших объемов осадочных пород, в которых среднестатистическое представительство карбонатного и органического углерода должно привести к образованию углекислоты с $\delta\text{C}^{13} = -0,7\%$.

Любопытно отметить, что точно такой же изотопный состав имеет углекислота еще в двух важнейших случаях: углекислота атмосферы ($\delta\text{C}^{13} = -0,7\%$) и эндогенная (мантийная) углекислота ($\delta\text{C}^{13} = -0,7\%$) [26]. Вследствие этого равенства усиление или ослабление вулканической деятельности, уменьшение или увеличение масштабов метаморфизма в отдельные эпохи не приводит к резким изменениям изотопного состава углерода атмосферной углекислоты, а следовательно, карбонатов и растений. Об этом мы писали [26]. Но это касается фанерозоя, в котором установилось упомянутое соотношение органического и карбонатного углерода — 1 : 4. В раннем докембрии, бедном органическим веществом, в процессе метаморфизма

выделялась более тяжелая углекислота. Это могло привести в эпохи развитого метаморфизма к обогащению тяжелым углеродом атмосферной углекислоты и, как следствие, к отложению особо обогащенных тяжелым изотопом карбонатов. Может быть, в этом следует искать причины необычного обогащения карбонатов тяжелым изотопом ($\delta C^{13} = \pm 0,9\%$), которое мы наблюдали в отдельных образцах архейских осадочных отложений [44].

Таким образом, очевидно, в качестве «нормального» значения δC^{13}_o в газах осадочных пород следует принять $-0,7\%$. Эта величина отвечает среднему изотопному составу углерода углекислоты стратисферы. Именно к этой величине близок изотопный состав углерода CO_2 , когда она образует большие скопления в осадочных породах, вроде упомянутой залежи Тампико. Но в тех случаях, когда CO_2 присутствует в небольших количествах, изотопный состав ее может существенно зависеть от характера того частного источника, который сыграл главную роль в данном конкретном случае. Углекислота может быть изотопно легкой, если ее образование связано с процессами окисления органического вещества или нефти, и изотопно тяжелой, если она является продуктом деструкции органического вещества либо гидролиза карбонатов или если она имеет ферментативное происхождение.

Весьма важен вопрос о наличии изотопного обмена в системе CO_2 — CH_4 . Содержание CO_2 в стратисфере в среднем значительно превышает концентрацию метана и других углеводородов, поэтому при широком развитии обменных процессов изотопный состав углерода метана был бы существенно изменен, что сделало бы бесперспективным применение изотопного анализа газов для генетических сопоставлений.

Как видно из табл. 61, между изотопными составами углерода CO_2 и CH_4 не наблюдается какой-либо связи.

Убедительным, на наш взгляд, доказательством отсутствия обмена в неорганической системе CO_2 — CH_4 при низких (до 150 — $200^\circ C$) температурах является следующий отмеченный нами факт [28]. При анализе изотопного состава метана и углекислоты, присутствующих совместно в изолированных газовых включениях изверженных пород, оказалось, что разница величин δC^{13} сосуществующих CH_4 и CO_2 не превышает $1,9\%$, что отвечает коэффициенту разделения $1,019$ и равновесной температуре $325^\circ C$. Между тем интрузия, где были отобраны образцы, уже сотни миллионов лет, начиная с девона, пребывает в охлажденном состоянии и разделение изотопов должно было бы быть значительно большим, если бы существовал обмен CO_2 — CH_4 при относительно низких температурах застывшей интрузии.

Генетические факторы формирования
изотопного состава углерода
газов

Экспериментальное изучение фракционирования изотопов углерода в системе CH_4 — C_2H_6 — C_3H_8 — C_4H_{10} при различных температурах

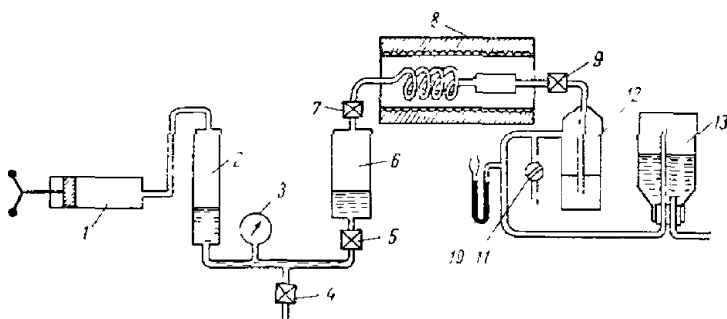
Исследование изотопного состава углерода индивидуальных газообразных углеводородов показывает, что, несмотря на довольно широкий диапазон вариаций величин δC^{13} , характеризующий каждый компонент, метан, этан, пропан и бутан в среднем образуют закономерный ряд.

Применение термодинамического изотопного анализа к реальной системе требует знания скоростей установления равновесия, т. е. скоростей изотопного обмена углерода при различных температурах, без чего нельзя провести грань между термодинамическими и кинетическими причинами фракционирования изотопов в природных углеводородах. В связи с этим были поставлены описанные ниже эксперименты. В специальном автоклаве наблюдалось изменение изотопного состава углерода метана, этана, пропана и бутана, растворенных в нефти (опыт I) и образующих газовую смесь в присутствии паров воды (опыт II) при различных температурах. Опыты проводились при температуре 25, 150, 300 и 500° С. В каждом случае смесь выдерживалась в течение 4 ч.

Для исследования использовалась нефть Ожгинского месторождения (скв. 13) из отложений бобриковского горизонта визейского яруса; интервал перфорации 1618—1622 м, плотность нефти — 0,8419 г/см³, давление газонасыщения — 132,5 кгс/см². Нефть отбиралась пластовым прободоотборником и доставлялась в лабораторию в условиях, отвечающих условиям ее залегания в пласте (пластовое давление 170 кгс/см²), пластовая температура 25 °С). Прободоотборник включался в систему, изображенную на рис. 72.

Рис. 72. Схема установки для проведения опыта по изучению фракционирования изотопов углерода в углеводородах CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и C_4H_{10} , растворенных в нефти при давлении 200 кгс/см²

1 — пресс; 2 — разделитель масла — вода; 3 — манометр; 4 — вентиль к линии подвода воды; 5 и 7 — вентили-клапаны прободоотборника; 6 — прободоотборник; 8 — нагреватель; 9 — выпускной вентиль нагревателя; 10 — U-образный манометр; 11 — вентиль к вакуумной линии; 12 — ловушка; 13 — газометр



При помощи пресса I давление в системе повышалось до 200 кгс/см^2 . Так как давление газонасыщения в данной нефти составляло $132,5 \text{ кгс/см}^2$, то при давлении 200 кгс/см^2 весь газ в ней находился в полностью растворенном состоянии. Через вентиль 7 нефть подавалась в нагреватель, где она выдерживалась при фиксированной температуре в течение 4 ч. Затем через вентиль 9 нефть перепускалась в вакуумную ловушку 12, где осуществлялось ее дегазирование, а выделившийся газ собирался в газометре 13. Во время этой процедуры, а также в ходе прогрева давление при помощи пресса поддерживалось на одном уровне — 200 кгс/см^2 .

После каждого опыта производился хроматографический контроль состава газа. Газовая фаза в исходной углеводородной смеси состояла из CH_4 — 54,2%, C_2H_6 — 15,5%, C_3H_8 — 10,9%, C_4H_{10} — 6,6%, C_5H_{12} — 3,0%, N_2 — 9,8%, H_2S — 0,6%. Газонасыщенность нефти при 25°C составляла $148 \text{ см}^3/\text{г}$.

После нагрева при температуре 150°C газовый фактор сохранил прежнее значение — $148 \text{ см}^3/\text{г}$, состав газа остался неизменным. При температуре 300°C газовый фактор возрос до $164,1 \text{ см}^3/\text{г}$, но компонентный состав практически не изменился. При 500°C в нагревателе образовался кокс, произошло резкое увеличение выхода газа — $545 \text{ см}^3/\text{г}$, в составе газа появились водород и непредельные углеводороды.

Другая серия опытов (опыт II) проводилась с газовой смесью. Сухой газ, полученный путем контактного дегазирования той же нефти Ожгинского месторождения, переводился в 3-литровый контейнер из нержавеющей стали, где подвергался прогреву до 150 , 300 и 500°C в течение 4 ч в присутствии паров воды (20 г).

При температуре 150 и 300°C объем (приведенный к нормальным условиям) и относительное содержание изучаемых компонентов газа остались неизменными. Опыт при температуре 500°C сопровождался резким увеличением давления. Объем газовой смеси возрос до 6150 мл при исходном объеме углеводородного газа 3000 мл. Выходящий после опыта газ был непрозрачен, содержал продукты с характерным запахом крекинг-бензина. Хроматографический анализ показал присутствие в них водорода, углекислого газа, этилена и уменьшение содержания пропана и бутана. Газовая смесь после окончательного прогрева разделялась при помощи хроматографической колонки на индивидуальные компоненты: метан, этан, пропан и бутан. Углеводородные пробы подвергались масс-спектрометрическому изотопному анализу углерода.

Результаты экспериментов представлены в табл. 62.

Полученные данные позволяют сделать следующие заключения.

1. При температуре 150°C никакого изменения изотопного состава компонентов по сравнению с исходными не происходит.

2. При 300°C изотопный состав компонентов изменяется незначительно. Характер изменения в опытах I и II несколько различен. В опыте

Результаты экспериментального изучения фракционирования изотопов углерода
в системе $\text{CH}_4\text{—C}_2\text{H}_6\text{—C}_3\text{H}_8\text{—C}_4\text{H}_{10}$ при различных температурах

Опыт I. Углеводороды, растворенные в нефти, давление в реакторе 200 кгс/см²

Исследуемые углеводороды	Изотопный состав δC^{13} , ‰			
	20 °C	150 °C	300 °C	500 °C
CH_4	—4,15	—4,14	—4,07	—3,68
C_2H_6	—3,23	—3,22	—3,20	—2,95
C_3H_8	—2,66	—2,68	—2,62	—1,99
C_4H_{10}	—2,63	—2,64	—2,64	—2,10

Опыт II. Углеводороды образуют газовую смесь в присутствии паров воды,
первоначальное давление 1 кгс/см²

Исследуемые углеводороды	Изотопный состав δC^{13} , ‰			
	20 °C	150 °C	300 °C	500 °C
$\sum_{n=1}^{n=4} \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	—3,24 —3,26	—3,26 —3,22	—3,24 —3,15	—2,78 —2,86
CH_4	—4,15 —	—4,05 —4,14	—4,12 —4,08	—3,63 —3,56
C_2H_6	—3,23 —	—3,20 —3,19	—3,16 —3,12	—3,10 —
C_3H_8	—2,66 —2,61	—2,61 —2,61	—2,74 —2,75	—2,67 —2,69
C_4H_{10}	—2,62 —2,67	—2,64 —2,60	—2,67 —2,71	—2,41 —2,43

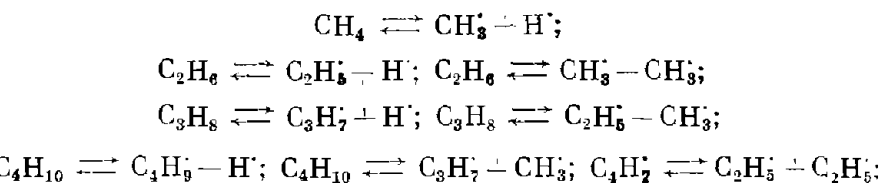
Примечание. Две цифры в каждой клетке соответствуют параллельным экспериментам

II с газовой смесью произошло снижение содержания изотопа C^{12} в метане и этане при соответствующем увеличении его содержания в пропане и бутане. В случае нефтегазовой смеси (опыт I) наблюдалось обеднение изотопом C^{12} метана при неизменном содержании или даже некотором обеднении изотопом C^{12} остальных компонентов.

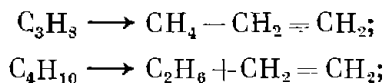
3. При температуре 500 °C в обоих случаях все исследованные компоненты обедняются легким изотопом, причем в нефтегазовой смеси эта тенденция выражена гораздо резче.

Таким образом, изменение изотопного состава исследованных углеводородных компонентов наблюдается, начиная с температуры 300 °C, т. е. с температуры, отвечающей началу процесса крекинга. При температуре 500 °C происходит обогащение тяжелым изотопом газовой фазы в целом, т. е. процесс не ограничивается перераспределением изотопов в системе $CH_4 - C_2H_6 - C_3H_8 - C_4H_{10}$.

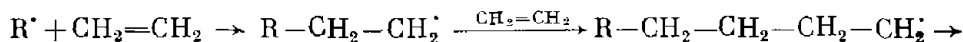
В процессе крекинга могут осуществляться следующие реакции:



б) образования олефинов



в) цепной полимеризации



и т. д. до обрыва цепи $-R-(CH_2)_n-R'$.

Изотопный состав одноименных радикалов, отщепляющихся от различных углеводородов, неодинаков вследствие начального различия изотопного состава этих углеводородов. В связи с этим реакции типа (а) обеспечивают механизм ассоциативно-диссоциативного изотопного обмена, который в первом приближении приводит к выравниванию изотопного состава компонентов системы, а при достижении равновесия изотопного обмена — к разделению изотопов в соответствии с термодинамическими изотопными эффектами при данной температуре. Заметим, что последние для высоких температур малы и обуславливают различие в изотопном составе компонентов, измеряемое всего сотыми долями процента.

Как видно из рис. 73, иллюстрирующего результаты опыта при температуре 300 °С, обнаруживается слабо выраженная тенденция к выравниванию изотопного состава: метан и этан несколько обедняются легким изотопом, в то время как пропан и бутан обогащаются им. Суммарный изотопный состав газа при этом остается почти неизменным. Таким образом, можно утверждать, что при 300 °С появляются признаки изотопного обмена. Но при температуре 500 °С происходит обеднение легким изотопом всех без исключения компонентов системы. Заметное изменение изотопного состава суммы газов при температуре 500 °С свидетельствует о том, что рассматриваемая система не остается изолированной, т. е. процесс фракционирования изотопов не ограничивается изотопным обменом.

Обогащение $\sum_{n=1}^4 C_n H_{2n+2}$ изотопом C^{13} сопряжено с выводом части углерода из системы $CH_4-C_2H_6-C_3H_8-C_4H_{10}$ в изотопно легкой форме.

Удаление углерода из системы $CH_4-C_2H_6-C_3H_8-C_4H_{10}$, по всей вероятности, осуществляется через стадию образования олефинов (б).

Непосредственный изотопный эффект (как кинетический, так и термодинамический) этих реакций незначительный, т. е. само образование олефинов не может существенно изменить суммарный изотопный состав

углерода $\sum_{n=1}^4 C_n H_{2n+2}$. Существенно другое. Возникновение олефинов в среде, содержащей свободные радикалы, инициирует реакции полимеризации, например по реакции (в). Вследствие этого обогащенные изотопом C^{12} радикалы $CH_3\cdot$, $C_2H_5\cdot$ и т. д. выводятся из системы $CH_4-C_2H_6-C_3H_8-C_4H_{10}$, что приводит к обеднению изотопом C^{12} углерода системы в целом.

В пользу подобного механизма свидетельствуют также результаты исследования химического состава продуктов реакции в опыте при 500 °С,

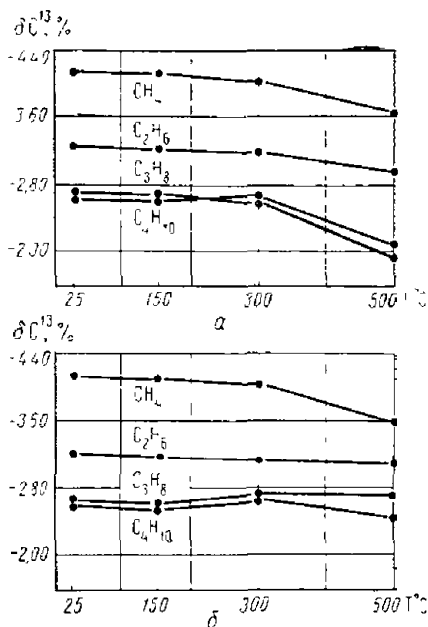


Рис. 73. Изменение изотопного состава углерода метана, этана, пропана и бутана с увеличением температуры

а — в составе нефтегазовой смеси при начальном давлении 200 кг/см² (опыт I);
б — в газовой смеси при начальном давлении 1 кг/см² (опыт II)

которые показали присутствие относительно небольшого количества олефинов (в форме этилена при отсутствии диенов) и значительное содержание водорода. Это говорит о том, что образующиеся олефины непрерывно расходуются в реакциях полимеризации. Одновременно расход алкильных радикалов в этих реакциях приводит к избытку водородных радикалов и смещает реакции рекомбинации в сторону образования водорода. Высокомолекулярные продукты полимеризации не идентифицировались.

Следует также отметить, что опыт с газообразными углеводородами (опыт II) производился в присутствии паров воды. Однако вывод углерода из системы в форме CO и CO₂, как показал хроматографический анализ, был незначительным, хотя присутствие воды, в частности ее разложение, могло наложить отпечаток на общее течение реакций и на характер синтезируемых соединений.

Результаты опыта с нефтегазовой смесью (опыт I), на первый взгляд, представляются неожиданными. Казалось бы, крекинг высших углеводородов нефти должен привести к появлению значительного числа низкомолекулярных осколков. Последние, как обычно, обогащены легким изотопом за счет кинетического изотопного эффекта. Вследствие этого логично было бы ожидать новообразования изотопно легких алканов. Однако произошло еще более значительное, чем в опыте с газовой смесью, обогащение тяжелым изотопом этана, пропана и бутана.

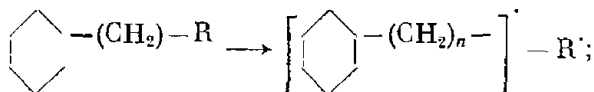
Рассмотренный механизм крекинга позволяет дать следующее объяснение этому явлению. Как отмечалось выше, в процессе диссоциации происходит обеднение легким изотопом углерода всех исходных соединений: CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀. Рекомбинация радикалов обеспечивает обратный эффект. Наблюдаемое в опыте I (500 °C) для нефтегазовой смеси обеднение всех компонентов системы CH₄—C₂H₆—C₃H₈—C₄H₁₀ легким изотопом свидетельствует о том, что компенсирующая роль реакций рекомбинации радикалов в низшие алканы в данном случае в значительной мере подавлена. Очевидно, в сложной углеводородной смеси, находящейся под давлением свыше 200 кгс/см², образующиеся радикалы H·, CH₃· и т. д. расходуются преимущественно на реакции гидрирования и алкилирования высших (полициклических) углеводородов нефти.

Свободные радикалы в нефтегазовой смеси образуются не только за счет распада анализируемых газообразных соединений, но и путем отщепления заместителей и распада высокомолекулярных соединений нефти. Однако дело не доходит до стабилизации этих радикалов в виде низкомолекулярных углеводородов, так как они немедленно вступают в реакции присоединения с высокомолекулярными соединениями, осуществляя таким образом реакции диспропорционирования, приводящие, с одной стороны, к снижению молекулярного веса углеводородов, т. е. к увеличению бензиново-керосиновой фракции, с другой — к образованию

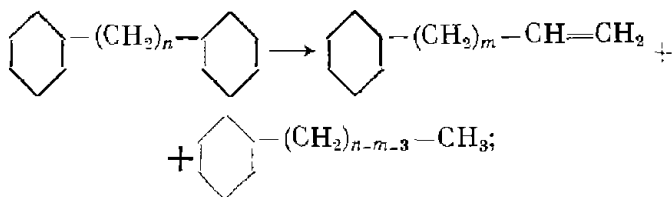
конденсированных структур и кокса. Собственно, это и наблюдалось в опыте I с нефтегазовой смесью при 500 °С, по окончании которого был получен светлый нефтепродукт при сильном закоксовании реактора.

Аналогично реакциям, рассмотренным выше для низших алканов газовой смеси, в углеводородах нефти могут протекать, например, следующие реакции:

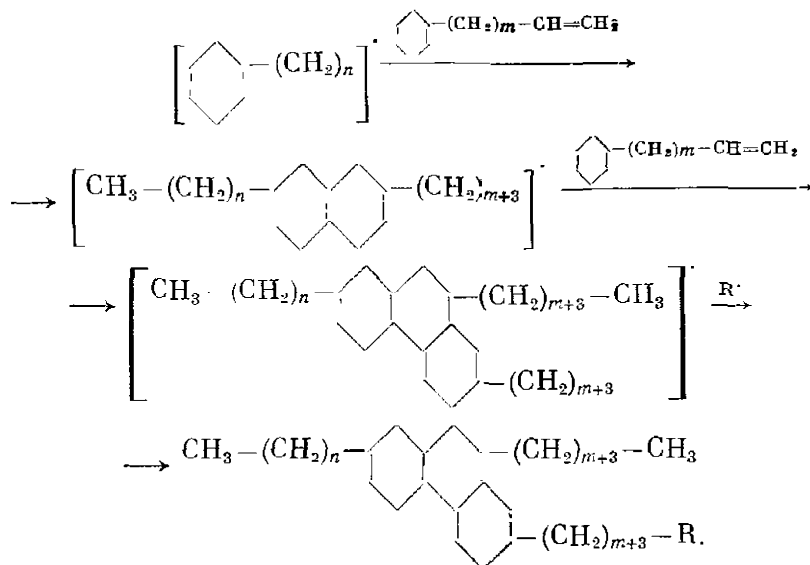
1) распад сложных молекул на высокомолекулярные радикалы:



2) распад молекул с образованием олефинов и соединений меньшего молекулярного веса:



3) радикальная полимеризация олефинов, ведущая, в частности, к образованию конденсированных структур:



Таким образом, суммарный итог реакций заключается в образовании, с одной стороны, соединения меньшего молекулярного веса, с другой — конденсированного соединения. При этом низкомолекулярные радикалы $R\cdot$ не стабилизируются в виде низкомолекулярных (газообразных) соединений, а включаются в реакции присоединения. Можно сказать, что углеводороды нефти служат как бы своеобразной ловушкой для низкомолекулярных радикалов, которые в отсутствие нефти могли бы образовывать газообразные углеводороды. Это согласуется с тем известным в химии углеводородов фактом, что в процессе жидкофазного крекинга образуется значительно меньше газообразных продуктов, чем при парофазном крекинге.

Геологическое значение этого наблюдения состоит в том, что оно позволяет сформулировать следующий вывод: превращение нефтей в недрах не должно сопровождаться существенным увеличением газоотделения.

Рассмотренные выше реакции, вообще говоря, не могут быть перенесены непосредственно на природные условия, поскольку распад молекул на радикалы возможен в общем случае только при высоких температурах, а реакция образования олефина требует затраты энергии: при низкой температуре вследствие высокого уровня свободной энергии эта реакция термодинамически запрещена. В частности, свободная энергия этилена становится меньше свободной энергии C_3H_8 и C_4H_{10} при температуре выше $450^\circ C$. Однако в рамках рассмотренной в гл. IV химической модели процесса нефтеобразования, предусматривающей энергопередачу в сопряженной системе органическое вещество — твердая фаза горючих пород посредством свободнорадикального обмена, эти процессы становятся возможными в условиях низких температур.

Скорость изотопного обмена

Существенным результатом описанных экспериментов является установление того, что при температуре до $300^\circ C$ за время опыта, т. е. в течение 4 ч, практически не происходит изотопного обмена в системе $CH_4-C_2H_6-C_3H_8-C_4H_{10}$. Это касается как газовой смеси, так и углеводородов, растворенных в нефти.

Даже при температуре выше $300^\circ C$ изменение изотопного состава нельзя определенно связывать с изотопным обменом, так как практически фракционирование начинается только с началом крекинга. Таким образом, из полученных данных следует, что скорость изотопного обмена в рассматриваемой системе мала.

Непосредственная оценка константы скорости в данном случае затруднительна ввиду неучитываемого характера реакций, ведущих к изменению изотопного состава. Но возможны некоторые заключения общего порядка.

Константа k скорости реакции обратно пропорциональна времени t , в течение которого достигается данное соотношение концентраций c_0/c :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}.$$

Скорость химических реакций возрастает, как известно, с повышением температуры примерно в 2—4 раза через каждые 10° .

Приняв температурный коэффициент константы скорости, равным 3, т. е. $\frac{k_{T+10}}{k_T} = 3$, можно определить время, в течение которого при меньших температурах будет достигнуто такое же разделение изотопов, какое достигается за 4 ч при более высоких температурах.

Расчет показывает, что при температуре 50°C едва заметное изменение изотопного состава углеводородов, соответствующее наблюдаемому в нашем опыте при 300°C , достигается в течение $350 \cdot 10^6$ лет. Следовательно, при температуре 50°C , которая отвечает условиям залегания большинства нефтей осадочных пород, заметного изменения изотопного состава углеводородов за счет изотопного обмена не происходит в течение длительного геологического времени. При температуре 100°C разделение, соответствующее наблюдаемому в опыте при 300°C , достигается в течение 1,5 млн. лет, а при температуре 150°C — в течение 6 тыс. лет. В последнем случае заметное разделение изотопов за счет изотопного обмена реально достигнимо в геологических условиях.

В табл. 63 приведены коэффициенты разделения изотопов между газообразными углеводородами, вычисленные из полученных нами значений молекулярных термодинамических факторов (β_2 -факторов) нормальных алканов.

Следует отметить, что при включении механизма межмолекулярного изотопного обмена в системе $\text{CH}_4\text{—C}_2\text{H}_6\text{—C}_3\text{H}_8\text{—C}_4\text{H}_{10}\text{—C}_5\text{H}_{12}$ характерные черты дифференциации изотопного состава индивидуальных

Таблица 63

Коэффициенты разделения изотопов углерода в равновесной системе $\text{CH}_4\text{—C}_2\text{H}_6\text{—C}_3\text{H}_8\text{—C}_4\text{H}_{10}\text{—C}_5\text{H}_{12}$ и связь их с температурой (расчетные данные)

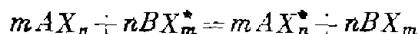
α	Температура, $^\circ\text{C}$				
	27	127	227	327	427
$\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$	1,0162	1,0089	1,0053	1,0033	1,0021
$\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_2\text{H}_6$	1,0061	1,0033	1,0020	1,0011	1,0008
$\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{C}_3\text{H}_8$	1,0030	1,0017	1,0010	1,0008	1,0004
$\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{C}_4\text{H}_{10}$	1,0019	1,0010	1,0006	1,0004	1,0003

углеводородов, обусловленные особенностями их происхождения, будут постепенно полностью сняты изотопным обменом.

Вторичное распределение изотопов в углеводородах, составляющих данную систему, обусловлено только температурными условиями и степенью достижения равновесия изотопного обмена. В состоянии равновесия величины изотопных смещений должны соответствовать коэффициентам, приведенным в табл. 63. В связи с этим следует обратить внимание на одну возможность.

Известно, что скорость изотопного обмена зависит от скорости химической реакции, поддерживающей обмен, причем изотопное равновесие устанавливается всегда позже равновесия химического.

Для реакции вида



существует соотношение, связывающее скорость изотопного обмена со скоростью ведущей к нему реакции [8]:

$$-\ln(1-z) = \frac{am + nb}{ab} \omega t,$$

где z — степень завершения изотопного обмена, определяемая отношением доли изотопных молекул

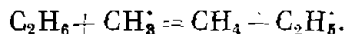
$$x = \frac{[AX_n^*]_t}{[AX_n]_t}$$

в данный момент к доле изотопных молекул при достижении равновесия изотопного обмена

$$x_\infty = \frac{[AX_n^*]_{t=\infty}}{[AX_n]_{t=\infty}},$$

где a — концентрация вещества AX_n ; b — концентрация вещества BX_n ; m и n — числа обменивающихся атомов; ω — скорость химической реакции; t — время.

Если реакция изотопного обмена $C^{13}H_4 + C^{12}H_6 = C^{12}H_4 + C^{13}H_6$ осуществляется путем радикальной реакции типа



то скорость этой реакции ω равна $k [C_2H_6] [CH_3]$, где k — константа скорости.

Отсюда

$$-\ln(1-z) = \frac{[C_2H_6] + 2[CH_4]}{[C_2H_6][CH_4]} k [C_2H_6] [CH_3] t.$$

Если обмен протекает при существенном избытке метана, то

$$z \approx \frac{\alpha \left(\frac{C_2H_6}{CH_4} \right)_t}{\alpha \left(\frac{C_2H_6}{CH_4} \right)_{t=\infty}}$$

и

$$-\ln \left(1 - \frac{\alpha_t}{\alpha_\infty} \right) = \left(2 - \frac{[C_2H_6]}{[CH_4]} \right) k [CH_3] t.$$

Если разделение изотопов отражает степень незавершенности процесса изотопного обмена, то полученное уравнение позволяет определить действующую концентрацию радикалов. Величину α_t находим путем измерения изотопных составов углеводородов в природном образце. α_∞ — расчетный термодинамический изотопный эффект для данной температуры (см. табл. 63), константу скорости изотопного обмена можно определить экспериментально или, исходя из общих соображений $k =$

$= a e^{-\frac{z}{RT}}$, где предэкспонент a имеет величину порядка 10^{13} см³/с·моль, энергия активизации для радикальных реакций типа $C_2H_6 + CH_3 \rightleftharpoons$ $= 14,5$ ккал/моль.

Время t отвечает времени, в течение которого данные атомы находились в состоянии обмена. Если оно устанавливается из геологических соображений, то можно получить представление о действующей средней концентрации радикалов. Эта величина, в свою очередь, может быть использована для вычисления скорости различных химических процессов (с учетом свободных радикалов), протекающих в природных условиях, а отсюда — для интерпретации механизма образования углеводородов.

Очевидно, принципиально возможно решение и обратной задачи: если тем или иным путем выяснить концентрацию свободных радикалов, например в результате решения прямой задачи для большого числа случаев, то, зная среднюю величину $[CH_3]$ для различных условий, можно вычислить t , т. е. прийти к установлению возраста залежи.

Конечно, рассмотренные возможности носят в значительной степени умозрительный характер, поскольку практическая реализация их осложняется большим числом привходящих факторов. Но на само существование подобных возможностей полезно обратить внимание.

Внутримолекулярный биогенный изотопный эффект. Зависимость изотопного состава газа от степени метаморфизма и характера органического вещества

Ранее рассматривались обычно две возможные причины химического фракционирования изотопов углерода в системах типа $CH_4-C_2H_6-C_3H_8-C_4H_{10} \dots$ — кинетические изотопные эффекты

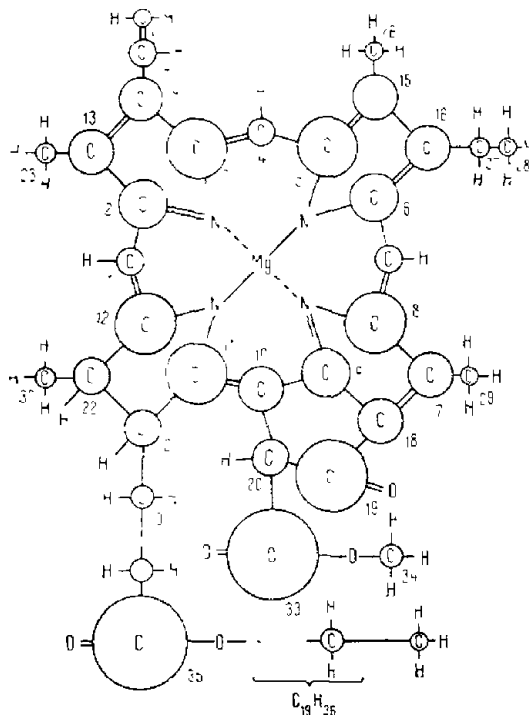


Рис. 74. Пример внутримолекулярного распределения изотопов в органическом соединении (порфирине)

Диаметр кружков, обозначающих атомы углерода, пропорционален величине β_i -факторов, т. е. соответствует относительной обогащенности изотопом C^{13} углерода в данном структурном положении. Номера атомов соответствуют номерам β_i -факторов в табл. 28, в которой приведены числовые значения β_i -факторов порфирина

зан, как видно из рис. 74, с CH_3 -группами, занимающими периферийное положение в молекуле. Такая ситуация характерна не только для порфирина, который взят в качестве примера, но и для любых других, в том числе весьма сложных, органических соединений.

Образование метана в ходе превращения органического вещества происходит прежде всего вследствие отщепления таких периферийных CH_3 -групп. Термодинамический изотопный фактор, характеризующий

и термодинамические изотопные эффекты (фракционирование, обусловленное изотопным обменом). Разработанная нами и вкратце изложенная в главе II концепция внутримолекулярного распределения изотопов позволяет ввести в рассмотрение третий фактор — изотопическую неоднородность исходных органических соединений.

Причины, существо и характер внутримолекулярной изотопической неоднородности органических соединений рассмотрены в главах I—III. Здесь мы укажем только на некоторые следствия этого явления, существующие для геохимии природных газов.

На рис. 74 показано внутримолекулярное распределение изотопов углерода в органическом соединении (в данном случае в молекуле порфирина). Размеры кружков, отвечающих атомам углерода, даны в зависимости от величины β_i -фактора, характеризующего атом в данном положении: чем больше величина β_i -фактора (радиус кружка), тем выше относительная концентрация изотопа C^{13} в этом положении. Изотопно наиболее легкий углерод свя-

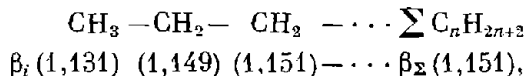
углерод CH_3 -групп, имеет $\beta_{\text{CH}_3} = 1,131$. Термодинамический изотопный фактор порфирина в целом (без фитольной цепи) $\beta_{\Sigma} = 1,162$ (см. табл. 28). Выше мы установили, что приблизительно таким же β -фактором ($\beta_{\Sigma} = 1,165$) характеризуется гумифицированное органическое вещество (уголь ранней стадии углефикации) в среднем. Внутримолекулярный термодинамический изотопный эффект в соответствии с формулой (II.28) составит $\alpha_{\text{CH}_3} = \beta_{\Sigma}/\beta_{\text{CH}_3} = 1,031$, а изотопное смещение $\Delta C^{13} = -3,1\%$. Следовательно, метан, образующийся путем отщепления периферийных CH_3 -групп, только за счет внутримолекулярной изотопной неоднородности без учета каких-либо кинетических изотопных эффектов получается обогащенным легким изотопом C^{12} относительно исходного органического вещества более чем на 3%.

Напомним, что говорить о распределении изотопов углерода в составе органического вещества в соответствии с расчетными величинами β -факторов мы получили право, убедившись в существовании биогенных изотопных равновесий (см. главы II и III).

Фитольный остаток, представляющий собой по существу парафиновый углеводород (изопреноидного строения), имеет β -фактор, равный 1,150 (см. табл. 28), т. е. изотопное смещение между этой углеводородной цепочкой и порфириновым ядром $\Delta C^{13} = -1,1\%$. Если принять для порфиринового ядра, моделирующего у нас органическое вещество вообще, величину изотопного состава $\delta C^{13} = -2,0\%$, то для метана получим $\delta C^{13} = -5,1\%$, а для высокомолекулярного углеводорода того же сорта, что и углеводороды нефти, $\delta C^{13} = -3,1\%$. Таким образом, исходя из представлений о внутримолекулярной изотопной неоднородности, мы приходим к такому распределению изотопов, которое действительно характерно для природного газа, нефти и органического вещества.

По мере преобразования органического вещества в недрах первоначально присущее ему внутримолекулярное распределение изотопов в значительной степени изменится. Это приведет к изменению изотопического смещения в отделяющихся газах. Следовательно, должна иметь место связь изотопного состава генерируемого газа со степенью превращенности исходного органического вещества.

Если, например, имеется некоторая алифатическая цепочка



то первоначально метан, образовавшийся путем отщепления крайней CH_3 -группы, будет иметь обусловленное внутримолекулярной неоднородностью изотопное смещение ΔC^{13} , равное $-2,0\%$. После удаления этой группы крайнее положение займет атом углерода CH_2 -группы, ранее находившейся в β -положении. Внутримолекулярное распределение изотопов, достигаемое в ходе биосинтеза, в последующих диссоциативных

процессах сохраняется метастабильно. Поэтому углерод вновь образованной периферийной группы будет характеризоваться прежним β -факторов (1,150).

В результате отщепления этой группы при новой генерации метана изотопное смещение в метане составит $-0,2\%$, т. е. образуется изотопически существенно более тяжелый метан. Это наиболее простой пример. Пользуясь изотопными числами связи, нетрудно прийти к такому же выводу, комбинируя механизмы диссоциации и различные исходные структуры органических соединений.

В сущности, общим правилом является уменьшение степени биогенной внутримолекулярной изотопной неоднородности органического вещества по мере абиогенной его эволюции. Отсюда последовательное уменьшение изотопных смещений, достигающее в предельном случае нулевого значения в полностью гомогенизированном углеродистом веществе, и последовательное обеднение легким изотопом образующихся газов, вплоть до полного совпадения изотопных составов этих газов и исходного вещества.

Таким образом, выявляется необходимость связи изотопного состава газа со степенью метаморфизма органического вещества. От изотопно легкого метана на ранних стадиях превращения процесс движется в направлении образования изотопно тяжелого метана на стадиях зрелого и глубокого метаморфизма. Мы увидим дальше, что именно так и обстоит дело с изотопным составом природных газов.

Реальные изотопные смещения, вызываемые внутримолекулярной неоднородностью, очевидно, меньше рассчитанных на основе изотопных чисел связей. Последние отвечают величине равновесного биогенного изотопного эффекта, степень приближения к которому определяется коэффициентом биохимического равновесия — величиной меньше единицы.

Важно отметить, что величины наблюдаемых в продуктах диссоциации органического вещества изотопных смещений, обусловленных внутримолекулярной неоднородностью исходного соединения, не зависят от температуры реакции (в отличие от кинетических и вторичных термодинамических изотопных эффектов), так как причина таких смещений связана не с механизмом или условиями протекания реакции, а с характером исходного вещества. В связи с этим мы всюду рассматриваем термодинамические изотопные факторы и изотопные числа связи, вычисленные для $T \approx 300^\circ\text{K}$, т. е. для температурных условий, в которых в среднем происходит биосинтез органического вещества.

Вместе с тем в самом исходном органическом веществе внутримолекулярное распределение зависит от условий биосинтеза, в частности от температуры. Действительно, чем ниже температура, тем больше коэффициенты разделения изотопов и тем выше (как это видно, например, из табл. 32) внутримолекулярная изотопическая неоднородность.

В главах II и III мы показали, что биогенные изотопные равновесия осуществляются как на внутримолекулярном и межмолекулярном уровне в составе живого вещества (см. рис. 19—21), так и более широко — между биохимическими фракциями организмов и всеми компонентами метаболизма, включая исходную для фотосинтеза углекислоту, карбонат раковин и т. п. (см. рис. 22). Поскольку существование биогенных изотопных равновесий означает распределение изотопов в соответствии с термодинамическими изотопными факторами, то вполне понятно, что организмы, живущие в более холодной среде, должны отличаться и более высокой степенью обогащения изотопом C^{12} . Результаты изотопного анализа углерода организмов показывают, что это действительно так.

В. Саккет и др. [227] обнаружили, что изотопный состав морского планктона зависит от температуры воды, в которой он обитает. Для образцов планктона из экваториальной части Атлантического океана с температурой воды около $25^{\circ}C$ средняя величина δC^{13} составила $-2,17\%$, тогда как планктон из высокоширотных областей Южной Атлантики с температурой воды около нуля имел в среднем $\delta C^{13} = -2,79\%$. Полученный результат эти исследователи объяснили тем, что в холодной воде растворимость CO_2 выше, чем в теплой, а поскольку было установлено [195], что изотопный состав фототрофных организмов зависит от обилия питающей углекислоты, они пришли к выводу, что наблюдаемая температурная зависимость является косвенным проявлением зависимости δC^{13} планктона от концентрации CO_2 .

С развиваемых нами позиций все это можно представить несколько иначе. Зависимость δC^{13} от концентрации углекислоты, вероятно, существует как следствие зависимости от обилия питающей углекислоты коэффициента биохимического равновесия χ . Чем хуже условия развития организма, тем меньше величина χ , тем меньше изотопическое смещение. Отсюда возможность связи концентрации CO_2 с изотопным составом углерода организмов. Но это только одна сторона вопроса. Сам эффект фотосинтеза, поскольку он имеет изотопно-обменную природу, является непосредственной функцией температуры, поэтому чем ниже температура (и следовательно, больше величины термодинамических коэффициентов разделения изотопов), тем (при прочих равных условиях) изотопно легче углерод организмов.

На рис. 75 показано изменение теоретически вычисленных изотопных смещений при изменении температуры от 0 до $25^{\circ}C$. В данной работе мы приводим и оперируем величинами β -факторов только для $25^{\circ}C$ (точнее, $300^{\circ}K$), но изотопные числа связей и соответственно β -факторы методом, изложенным в главе II, могут быть вычислены для любой температуры. Такой расчет был произведен для органического вещества, которое мы моделируем молекулой порфирина. Если для $300^{\circ}K$ ($\beta_{\Sigma} = 1,162$ (см. табл. 28), то для $273^{\circ}K$ получается величина $\beta_{\Sigma} = 1,186$. Отсюда

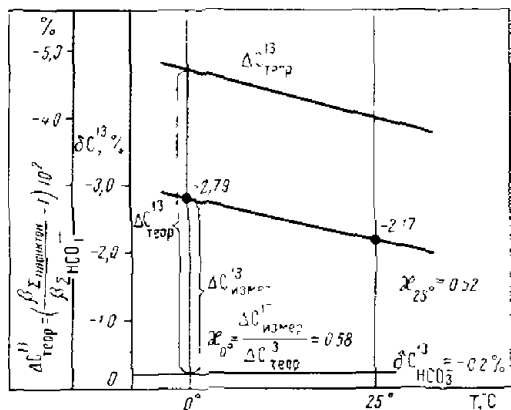


Рис. 75. Сопоставление теоретической температурной зависимости для термодинамического изотопного эффекта в системе Спланктон — HCO_3^- с экспериментально установленной зависимостью изотопного состава углерода планктона от температуры среды

немного выше в случае биосинтеза в холодной среде. Возможно, это действительно связано с более высокой концентрацией CO_2 в холодных водах. От температуры зависит не только изотопный состав органического вещества в целом (т. е. величина фракционирования изотопов в системе Спланктон — HCO_3^-), но и внутримолекулярные изотопные смещения. Причем изотопная неоднородность возрастает с уменьшением температуры. Это означает, что метан, образующийся из органического вещества, осажденного в холодном бассейне, должен быть при прочих равных условиях изотопно легче метана, получившегося из органического вещества, осажденного в теплом бассейне. При этом исходим из равенства изотопных составов того и другого веществ в целом, т. е. речь идет исключительно об эффекте, связанном с температурной зависимостью внутримолекулярной изотопной неоднородности. Это иллюстрируется табл. 64. Изначальное же различие изотопного состава органического вещества холодно-водной и тепловодной фаций лишь усиливает этот эффект.

Внутримолекулярная изотопная неоднородность органического вещества объясняет в известной мере распределение изотопов углерода, наблюдаемое в тяжелых гомологах метана. Представим в качестве исходного органическое соединение алифатического строения. Его термодинамический фактор можно охарактеризовать величиной $\beta_2 = 1,152$. Внутримолекулярный изотопный фактор, характеризующий углерод боковых

легко вычисляются величины $\Delta C_{\text{теор}}^{13}$, которые, как видно из рис. 75, уменьшаются с увеличением температуры. Теоретические величины сопоставлены с измеренными изотопными смещениями между углеродами планктона, обитающего при соответствующих температурах, и изотопным составом морского бикарбоната ($\delta C^{13} = -0,2\%$). Налицо симбатность соответствующих линий.

Таким образом, изменение изотопного состава углерода организмов с температурой отвечает изменению с температурой термодинамических изотопных факторов и обусловлено последним. Несколько изменяется и коэффициент биохимического равновесия α . Он

Изотопные смещения в углеводородах, обусловленные внутримолекулярным биогенным изотопным эффектом в исходном органическом веществе

Молекула C_nH_m	β_i -фактор соответствующей структурной группы в составе органического вещества $-C_nH_{m-1}$		Изотопное смещение $\Delta C^{13}, \text{‰}$ $\Delta C^{13} = \left(\frac{\beta_i}{\beta_{\Sigma}} - 1 \right) \cdot 10^2$		Изотопное смещение с учетом коэффициента биохимического равновесия $\Delta C^{18}, \text{‰}$		Изотопный состав углеводорода $\delta C^{18} = \delta C^{13}_0 - \Delta C^{13}$		Изотопный состав углеводорода с учетом коэффициента биохимического равновесия $\delta C^{18} = \delta C^{13}_0 - \Delta C^{13}$	
	0 °C	27 °C	$\beta_{\Sigma} = 1,171$	$\beta_{\Sigma} = 1,152$	$\kappa = 0,58$	$\kappa = 0,52$	$\delta C^{18}_0 = -2,8 \text{‰}$	$\delta C^{18}_0 = -2,2 \text{‰}$	$\delta C^{13}_0 = -2,5 \text{‰}$	
	0 °C	27 °C	0 °C	27 °C	0 °C	27 °C	0 °C	27 °C	0 °C	27 °C
CH_4	1,148	1,131	-2,3	-1,9	-1,5	-1,0	-4,2	-3,2	-4,0	-3,5
C_2H_6	1,158	1,142	-1,3	-1,0	-0,8	-0,5	-3,6	-2,7	-3,3	-3,0
C_3H_8	1,162	1,145	-0,9	-0,7	-0,5	-0,4	-3,3	-2,6	-3,0	-2,9
C_4H_{10}	1,165	1,147	-0,6	-0,5	-0,3	-0,3	-3,1	-2,4	-2,8	-2,7

или периферийных CH_3 -групп, $\beta_{CH_3} = 1,131$. Внутримолекулярный изотопный фактор, характеризующий в среднем оба атома углерода ($CH_3 - CH_2$)-групп, $\beta_{C,H} = 1,142$. Следовательно, если этан образуется путем отщепления C_2H_5 -группы расчетное изотопное смещение должно составить $-1,0 \text{‰}$. Аналогично, если пропан образуется путем отщепления C_3H_7 -группы ($\beta_{C,H} = 1,145$), расчетное изотопическое смещение должно составить $-0,7 \text{‰}$, а в бутане ($\beta_{C,H} = 1,147$) $-0,5 \text{‰}$. Это данные для 300 °K (см. табл. 64). Если иметь в виду органическое вещество, биосинтез которого осуществляется при низких температурах (например, 0 °C), то необходимо оперировать величинами β -факторов, рассчитанными для 273 °K (см. табл. 64). В этом случае изотопные смещения бывают больше. Принимая во внимание обсуждавшиеся выше коэффициенты биохимического равновесия для биосинтеза в холодной и теплой средах, а также средние изотопные составы углерода планктона из холодных и теплых морских бассейнов, получим распределение изотопов углерода в углеводородах, образующихся из органического вещества обоих типов (см. табл. 64).

Сопоставление вычисленных значений изотопных составов углерода углеводородных газов с измеренными δC^{13} природных углеводородов показало, что направление и относительная величина изотопных смещений, обусловленных внутримолекулярными изотопными эффектами, соответствуют распределению изотопов, наблюдаемому в природных

углеводородах, а именно — обогащению газообразных углеводородов легким изотопом по сравнению с исходным соединением и увеличением степени этого обогащения в направлении $C_4H_{10} \rightarrow C_3H_8 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow CH_4$.

Таким образом, связь изотопного состава углерода газов с внутримолекулярным распределением изотопов предопределяет по крайней мере две существенно важные геохимические зависимости:

1) зависимость изотопного состава газа от степени метаморфизма органического вещества: с углублением химической превращенности органического вещества происходит обеднение легким изотопом выделяющихся газов;

2) зависимость изотопного состава газа от происхождения исходного органического вещества: органическое вещество, образовавшееся за счет биомассы плаиктона холодных морей, может генерировать метан и другие углеводороды, изотопно более легкие, чем органическое вещество, осаждаемое в теплом море. Подчеркнем, что последнее обусловлено различием не среднего изотопного состава того и другого органического вещества, а внутримолекулярного распределения изотопов.

Кинетические изотопные эффекты в процессах крекинга

Кинетический изотопный эффект до сих пор рассматривался, как главная причина фракционирования изотопов углерода в процессах превращения органического вещества. Но внутримолекулярная изотопная неоднородность исходного органического вещества вполне объясняет закономерности, которые раньше приписывались действию кинетического изотопного эффекта, и не оставляет для него места. Тем не менее кинетический изотопный эффект, несомненно, существует и неоднократно наблюдался экспериментально. Причина возникающей коллизии заключается, на наш взгляд, в том, что сфера действия кинетического механизма фракционирования изотопов значительно уже, чем предполагалось.

Ниже мы покажем, что кинетический изотопный эффект практически отсутствует при отщеплении низкомолекулярных структур от органического вещества, носящего полимерный (гумусовый) характер, и существенно занижен в радикальных реакциях, т. е. как раз в тех химических реакциях, которые лежат в основе процессов углефикации и нефтегазообразования. Но кинетический эффект «нормально» проявляется в диссоциативных реакциях простых (неполимерных) соединений. В этом разделе мы рассмотрим результаты экспериментального изучения кинетического изотопного эффекта в процессах крекинга.

Роль тех или иных факторов в определении конечного изотопного эффекта зависит от условий проведения опыта, характера веществ и даже, если иметь в виду внутримолекулярное распределение изотопов, от предыдущей химической истории взятых для опыта реагентов. Поэтому дан-

**Изотопный эффект (обогащения метана легким изотопом углерода)
в процессе крекинга ряда органических соединений**

Исходное вещество	$\Delta C^{13} = \delta C_{CH_4}^{13} - \delta C_{исх. \text{ вещ.}}^{13}, \%$			
	350 °C	400 °C	500 °C	600 °C
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$	—3,38	—2,93	—2,36	—1,81
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	—	—	—0,96	—
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	—	—	—0,97	—
C_3H_8	—	—	—0,38	—
Природная нефть	—	—	—2,58	—
Сланец	—	—	—2,44	—

ные описываемых ниже экспериментов, строго говоря, нельзя рассматривать как результаты изучения собственно кинетического изотопного эффекта, но они дают представление о фактическом порядке величины и характере изотопных эффектов, имеющих место в процессе крекинга ряда типичных соединений.

В. Саккет с сотрудниками [215, 216] исследовал изотопное смещение в метане, генерированном путем пиролиза ряда нормальных парафинов (табл. 65). Крекинг осуществлялся при 500 °C. Нормальный октадекан подвергался крекингу в интервале температур 350—600 °C.

Величины, приведенные в табл. 65, относятся к начальному моменту процесса. Практически они вычислены из уравнения, связывающего изотопный состав метана, образовавшегося к данному моменту, с отношением мольных концентраций метана и исходного соединения. По определению величина, найденная таким способом, есть кинетический изотопный эффект реакции. Она соответствует максимальному изотопному смещению. В ходе реакции наблюдаемый эффект начинает уменьшаться, так как постепенно изменяется изотопный состав исходного соединения. Но изотопное смещение может изменяться и по другой причине: например, в результате появления в ходе реакций различных промежуточных веществ, крекинг которых сопровождается иными эффектами, чем у взятого в качестве исходного. В. Саккет и др. наблюдали изменение коэффициента в уравнении $\delta C_{(CH_4)}^{13} = f(CH_4/исх. \text{ вещ.})$ при различных температурах крекинга $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$, что, очевидно, как раз связано с изменением характера промежуточных продуктов при разных температурах процесса.

На примере крекинга н-октадекана видна зависимость величины изотопного смещения от температуры. Для этого случая упомянутые исследователи предлагают эмпирическое уравнение

$$\log |\Delta C^{13}| = -0.108 \frac{T}{100} + 1.902,$$

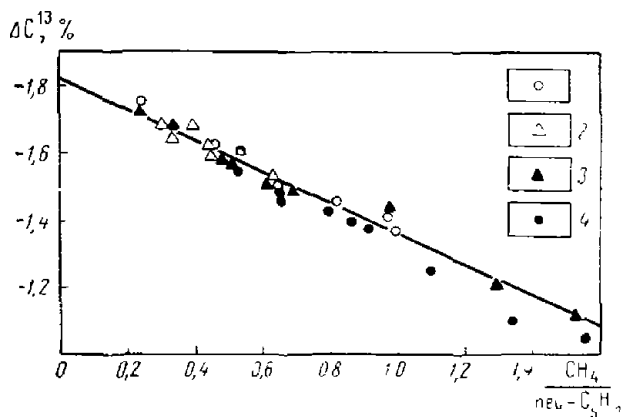


Рис. 76. Изотопическое смещение $\Delta C^{13} = \delta C_{CH_4}^{13} - \delta C_{нео-C_5H_{12}}^{13}$ в зависимости от отношения молярных концентраций $CH_4/нео-C_5H_{12}$ в процессе крекинга неопентана при различных температурах [149]
 1 — 500 °C. 2 — 525 °C. 3 — 550 °C. 4 — 600 °C.

при помощи которого экспериментальные данные можно экстраполировать в область более низких температур. Например, при температуре 100 °C фракционирование изотопов, следующее из уравнения, определяется величиной $\Delta C^{13} = -6,2\%$.

Эксперименты показали, что изотопный эффект зависит от характера исходного вещества. При крекинге низкомолекулярных углеводородов наблюдалось меньшее обогащение метана изотопом C^{12} . Предполагается, что это обусловлено зависимостью кинетического изотопного эффекта от энергии разрыва связи: чем меньше энергия разрыва связи, тем больше изотопное смещение. Следует отметить, что это положение не имеет каких-либо теоретических предпосылок.

Показательно, что образцы нефти и битуминозной глины, подвергнутые пиролизу при 500 °C, дали метан приблизительно такого же изотопного состава, как н-октадекан.

Д. Франк [148, 149] предпринял аналогичное исследование с 2,2-диметилпропаном (неопентаном). Это соединение было выбрано с тем, чтобы избежать влияния на конечный результат неопределенных промежуточных продуктов. На рис. 76 показана полученная зависимость величины изотопного смещения в метане, образовавшемся в процессе крекинга, от отношения молярных концентраций метана и исходного неопентана. Из графика видно, что опытные данные для различных температур ложатся на одну кривую, т. е. зависимость изотопного эффекта от температуры невелика.

В табл. 66, так же как в табл. 65, представлены вычисленные значения ΔC^{13} , отнесенные к начальному моменту реакции.

Д. Франк [148] сопоставил свои экспериментальные данные с теоретически вычисленными кинетическими изотопными эффектами, исполь-

Изотопный эффект в процессе крекинга неопентана и изобутана

Исходное соединение	$\Delta C^{13} = \delta C_{CH_4}^{13} - \delta C_{нео-C_5H_{12}}^{13}, \text{‰}$			
	500 °C	525 °C	550 °C	600 °C
Неопентан	-1,87	-1,81	-1,80	-1,77
Изобутан	-1,37	—	—	—

зовав для расчета известное выражение, предложенное Д. Бигеляйзенем. Как видно из рис. 77, экспериментальные точки близки к расчетной кривой, из чего Д. Франк заключает, что в качестве температурной зависимости изотопного эффекта при крекинге неопентана может быть принята расчетная кривая. Ряд вычисленных на этой основе значений изотопического смещения в метане, экстраполированных в область низких температур, представлен в табл. 67.

А. А. Ивлев [43], пользуясь приближением в форме приближения Д. Бигеляйзена, подсчитал кинетический изотопный эффект при отщеплении не только метана, но и других низкомолекулярных углеводородов от гипотетической молекулы с бесконечно большой массой. Как следует из табл. 68, изотопное смещение уменьшается в ряду $CH_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 \rightarrow C_4H_{10}$.

Таким образом, экспериментальное и теоретическое изучение кинетических изотопных эффектов в процессе образования низкомолекулярных углеводородов путем крекинга показывает, что характер и направление этих эффектов отвечают распределению изотопов углерода в природных углеводородах.

Наиболее существенной чертой рассмотренных изотопных эффектов является зависимость их величины от

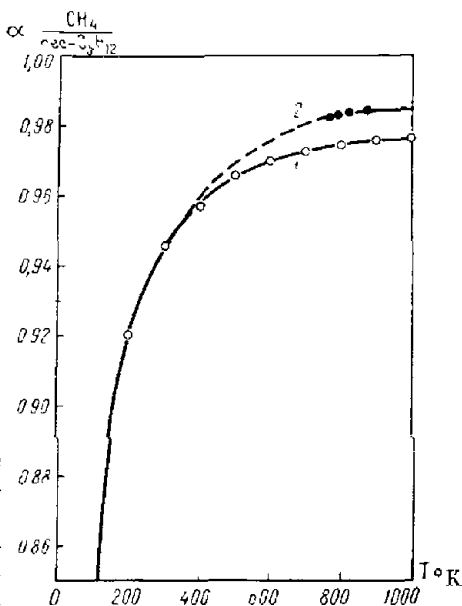


Рис. 77. Сопоставление расчетных (1) и экспериментальных (2) коэффициентов фракционирования, характеризующих крекинг неопентана [149]

Таблица 67

Вычисленные кинетические изотопные эффекты образования метана
при различных температурах

T, K	300	400	500	600	700
$\Delta C^{13}, \text{‰}$	-5,28	-4,05	-3,38	-2,97	-2,71

Таблица 68

Вычисленные кинетические изотопные эффекты
образования углеводородов при $T=300\text{K}$

Образующаяся молекула	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$
$\Delta C^{13}, \text{‰}$	-9,5	-6,8	-5,5	-5,0	-4,0

температуры. Геохимическое значение температурной зависимости усматривают в том, что она позволяет связать изотопный состав газов с температурными условиями их генерации. Однако, как мы отмечали и покажем дальше, проявление «нормального» кинетического изотопного эффекта в природных условиях ограничено.

Изотопные эффекты радикальных реакций образования углеводородов

Казалось бы, процессы крекинга органических соединений удовлетворительным образом моделируют природные процессы разложения органического вещества, а наблюдаемые в опытах с крекингом изотопные смещения указывают наиболее вероятную причину фракционирования изотопов в природных газах.

Однако обращает на себя внимание тот факт, что как вычисленные, так и, что очень важно, установленные экспериментально значения кинетических изотопных эффектов существенно превышают изотопные эффекты, наблюдаемые в природных газах (табл. 69). В самом деле, метан верхней зоны осадочных пород, максимально обогащенный легким изотопом, характеризуется $\delta C^{13} = -7,0\text{‰}$. Если в качестве исходного принять органическое вещество с $\delta C^{13} = -2,5\text{‰}$, то изотопное смещение составит $-4,5\text{‰}$. Отложения, в которых встречается газ подобного изотопного состава, имеют температуру не выше $30-40^\circ\text{C}$. Величина изотопного смещения, вычисленная по вышеприведенному корреляционному уравнению, составит для этих температур $-8,0\text{‰}$, т. е. должен был бы обра-

Коэффициенты распределения изотопов углерода в низших алканах.
 полученные теоретически, найденные опытным путем
 и рассчитанные из соотношений δC^{13} , наблюдаемых в природных углеводородах

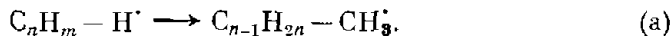
Способ расчета	C_1H_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
Из данных по изотопному составу углерода нефтяных газов. За исходное принято органическое вещество с $\delta C^{13} = -2,5\%$	1,021	1,010	1,005	1,003
k_{12}/k_{13} для модели отрыва от исходного соединения бесконечно большой массы при $T = 25^\circ C$	1,095	1,068	1,055	1,050
То же, для $T = 1000 K$	1,033	1,017	1,011	1,008
$k_{12}/k_{13} = K^{0,25}$ при $T = 25^\circ C$ (изотопный эффект радикальных реакций)	1,017	1,012	1,010	1,009
В эксперименте по крекингу $C_{18}H_{38}$:				
25 °C	1,080	—	—	—
100 °C	1,062	—	—	—
350 °C	1,034	—	—	—

зовываться метан с изотопным составом порядка $-10,5\%$, который в природе не наблюдается, по крайней мере, как общий случай. Даже для температуры $100^\circ C$, которая выше температуры большинства газонефте-носных отложений, изотопное смещение ΔC^{13} составляет $-6,2\%$, а ожидаемый изотопный состав метана $\delta C^{13} = -9,0\%$.

Предположим, что никакие экстраполяции результатов крекинга в область малых температур недопустимы, но и тогда реально наблюдаемая в эксперименте с $n-C_{18}H_{38}$ при $350^\circ C$ величина $\delta C^{13} = -3,38\%$ такова, что метан, генерируемый веществом с изотопным составом $\delta C^{13} = -2,6\%$, должен иметь $\delta C^{13} = -6,0\%$. Это отвечает значительно большему обогащению изотопом, чем то, которое характерно для большинства газов нефтяных и газовых месторождений, даже если не учитывать внутри-молекулярной изотопной неоднородности.

Эти факты наводят на мысль, что простые диссоциативные реакции отщепления низкомолекулярных фрагментов не являются адекватными реальному механизму образования этих углеводородов в Природе.

Мы попытались показать [32], что удовлетворительное объяснение можно найти, если предположить, что образование природных углеводов происходит в результате радикальных реакций типа



Подобные реакции существенно отличаются от мономолекулярных реакций распада ($C_nH_{2n+2} \rightarrow C_{n-1}H_{2n-1} - CH_3$) тем, что свободный радикал выступает здесь в качестве реагирующего компонента, что предполагает зарождение радикалов вне рассматриваемой системы.

Уместно привести краткие выкладки, объясняющие суть подхода.

Теория переходного комплекса дает следующее выражение для константы скорости:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}, \quad (VI.1)$$

где κ — коэффициент трансмиссии; k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура, ΔS и $\Delta H^\ddagger$ — соответственно энтропия и теплота активации реакции.

Константа равновесия реакции K связана с величиной изменения изобарного потенциала ΔZ соотношением

$$-\Delta Z = RT \ln K$$

или в силу соотношения $-\Delta Z = -\Delta H + T \Delta S$ можно записать

$$K = e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (VI.2)$$

где ΔS и ΔH — соответственно изменение энтропии и энтальпии реакции.

В общем случае между ΔH и $\Delta H^\ddagger$ нет связи, так как первая из них определяет разность теплосодержания продуктов и исходных веществ (т. е. тепловой эффект реакции), а вторая — разность теплосодержаний исходных веществ и активированного комплекса (т. е. с точностью до постоянной слагаемой энергии активации процесса).

Однако для реакции с участием свободных радикалов устанавливается эмпирическая связь между тепловым эффектом и активационным барьером. Н. Н. Семенов [106] на основе обобщенных данных по значительному числу радикальных реакций указывает следующую зависимость: $\varepsilon \simeq 11,5 \text{ ккал} - 0,25 |q|$, где ε — активационный барьер, q — тепловой эффект.

Так как положительный тепловой эффект реакции соответствует уменьшению энтальпии, то для экзотермической реакции имеем:

$$\Delta H^\ddagger \simeq 11,5 - 0,25 (-\Delta H). \quad (VI.3)$$

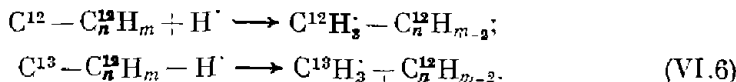
Введем это соотношение в выражение (VI.1) для константы скорости

$$k \simeq \kappa \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{11,5-0,25(-\Delta H)}{RT}}. \quad (\text{VI.4})$$

Учитывая (VI.2), можно представить теперь константу скорости в зависимости от константы равновесия реакции:

$$k \simeq \kappa \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{11,5}{RT}} e^{\frac{-0,25 \Delta S}{R}} K^{0,25}. \quad (\text{VI.5})$$

Кинетический изотопный эффект реакции (а) определяется отношением вероятностей разрыва связей $\text{C}^{12}-\text{C}_n^{\text{H}}$ и $\text{C}^{12}-\text{C}_n^{\text{H}}$ в исходном соединении, т. е. отношением скоростей реакций следующих изотопных форм:



Принимая во внимание выражение (VI.5) для константы скорости реакции, активируемой радикалом, получим:

$$\frac{k_{12}}{k_{13}} = e^{\frac{\Delta S_{12}^\ddagger - \Delta S_{13}^\ddagger}{R}} e^{-\frac{0,25(\Delta S_{12} - \Delta S_{13})}{R}} K_{12}^{0,25} K_{13}^{-0,25}. \quad (\text{VI.7})$$

Вкладом энтропийных членов в различие кинетики реакций изотопных форм можно пренебречь, поэтому

$$\frac{k_{12}}{k_{13}} = K_{12}^{0,25} K_{13}^{-0,25}. \quad (\text{VI.8})$$

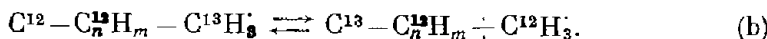
Константы равновесия для реакций изотопных форм, выраженные через концентрации, равны соответственно:

$$K_{12} = \frac{[\text{C}^{12}\text{H}_3][\text{C}_n^{\text{H}}\text{H}_{m-2}]}{[\text{C}^{12}-\text{C}_n^{\text{H}}\text{H}_m][\text{H} \cdot]}; \quad K_{13} = \frac{[\text{C}^{13}\text{H}_3][\text{C}_n^{\text{H}}\text{H}_{m-2}]}{[\text{C}^{13}-\text{C}_n^{\text{H}}\text{H}_m][\text{H} \cdot]}.$$

Отношение этих констант дает соотношение

$$K = \frac{K_{12}}{K_{13}} = \frac{[\text{C}^{12}\text{H}_3][\text{C}^{13}-\text{C}_n^{\text{H}}\text{H}_m]}{[\text{C}^{12}-\text{C}_n^{\text{H}}\text{H}_m][\text{C}^{13}\text{H}_3]},$$

служащее константой равновесия реакции изотопного обмена вида



Отсюда

$$\frac{k_{12}}{k_{13}} = K^{0,25}. \quad (\text{VI.9})$$

Таким образом, выясняется, что кинетический изотопный эффект в реакции типа (а) можно выразить через термодинамический изотопный эффект реакции типа (b). Установленная связь носит формальный характер и определяется приближением, из которого мы исходим, а именно эмпирическим характером зависимости между энергией активации и тепловым эффектом радикальных реакций.

Выражение (VI.9) имеет несколько различных вид для эндотермических и экзотермических радикальных реакций. В частности, из правила знака вытекает, что при соответствующем подборе реагирующих и образующихся радикалов отщепляющиеся фрагменты могут обогащаться не только легким, но и тяжелым изотопом. Здесь мы не будем отвлекаться на детальный анализ этого соотношения и подчеркнем главное — относительно низкую абсолютную величину кинетических изотопных эффектов радикальных реакций.

Величину константы равновесия изотопного обмена в реакции (b) можно выразить через β -факторы органического соединения и радикала:

$$K = \frac{\beta_{C_nH_m}}{\beta_R}. \quad (VI.10)$$

Тот и другой могут быть найдены методом изотопических чисел связей. Если под C_nH_m понимать длинную алифатическую цепочку, то $\beta_{C_nH_m} = 1,151$. Термодинамические изотопные факторы радикалов находим как разность термодинамического изотопного фактора молекулы и изотопного числа, характеризующего отсутствующую связь, например $\beta_{CH_3} = \beta_{CH_4} - L_{C-H}$. Используя данные [для β -факторов низших алканов, приведенные в табл. 15, находим для $300^\circ K$ $\beta_{CH_3} = 1,086$, $\beta_{C_2H_5} = 1,103$, $\beta_{C_3H_7} = 1,110$, $\beta_{C_4H_9} = 1,114$. Подставляя эти числовые значения в выражение (VI.10) и извлекая корень четвертой степени (возводим в степень 0,25), получим величины кинетических изотопных эффектов образования соответствующих углеводородов в радикальных реакциях. Результаты, приведенные в табл. 69, показывают, что в этом случае имеется значительно лучшее согласие с наблюдаемыми в природных углеводородах величинами коэффициентов разделения для соответствующих соединений.

Таким образом, относительно небольшая величина наблюдаемых изотопных смещений в метане и других низкомолекулярных углеводородах может быть объяснена радикальным механизмом их образования.

В предыдущей главе говорилось о том, что радикальные реакции характерны в целом для процесса нефтеобразования. В совокупности со сказанным выше это означает, что метан, образующийся радикальным путем, должен быть генетически связан с другими углеводородами нефти. Иначе говоря, в составе газов изотопно тяжелому метану должны

**Изотопный и химический состав газов, десорбированных из каменных углей
западных районов ФРГ [128]**

Площадь	Содержа- ние мета- на в угле, мл г	Углеводородный состав, %			$\frac{C_2H_6}{CH_4} \times 10^3$	$\delta C^{13}CH_4, \%$
		CH_4	C_2H_6	$C_3 + T. Y.$		
1	2	3	4	5	6	7
Эндорф, Саар- ский бассейн	0.80	80.46	17,25	2.29	214	—2.85
	3.82	81.52	15,80	2.68	194	—3.31
	0.60	49.91	41,70	11.39	889	—2.68
	3.05	78.67	17.50	3.83	222	—3,34
Гёттельборн, Са- арский бассейн	1.30	99.34	0,66	—	6,7	—4,78
	0.96	96.68	0,40	0,92	25	—4,49
	0.99	97.53	2,11	1,36	22	—5,62
	0.87	99.10	0,90	—	9,4	—4,69
	1.34	97.96	1,73	0.31	18	—4,12
Лузенталь, Саар- ский бассейн	2.92	99,64	0,36	—	3,6	—4,31
	4.95	99,36	0,64	—	6,5	—4,41
	4.28	98,70	1,30	—	13	—4,02
	0,76	95,00	4,58	0,42	48	—3,65
	0.87	89,22	9,48	1,30	106	—3,65
Лузенталь, Саар- ский бассейн	2,08	75,06	24,38	0,56	325	—3,48
	4,84	79,11	13,74	7,15	174	—3,61
Кампхаузен, Са- арский бассейн	2,57	56,97	30,50	12,53	535	—2,83
	0,32	30,12	39,99	30,49	1308	—3,48
	0,65	38,32	33,52	98,16	875	—2,52
	1,26	70,03	24,48	5,49	350	—3,01
	3,24	95,12	3,81	1,07	40	—3,82
	1,18	79,25	10,83	9,92	137	—3,73
Фридрих-Генрих, Нижний Рейн	1,48	100,00	—	—	0,0	—5,52
	1,47	98,61	1,39	—	14,0	—3,12
	2,55	99,60	0,40	—	4,1	—4,17
	4,86	99,27	0,73	—	7,3	—4,56
	1,08	100,00	—	—	0,0	—6,97
	0,36	100,00	—	—	0,0	—6,31
	1,55	97,43	2,57	—	26	—4,61
Карл Александр, Аахенский район	1,46	99,81	0,19	—	1,9	—7,04
	2,19	99,89	0,11	—	1,1	—5,33
	1,57	99,86	0,14	—	1,4	—5,51
	2,20	99,69	0,31	—	3,1	—4,34
	1,61	99,61	0,39	—	3,9	—5,18

Площадь	Содержание метана в угле, мл/г	Углеводородный состав, %			$\frac{C_2H_6}{CH_4} \times 10^3$	$\delta C^{13}CH_4$, ‰
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ +Т. У.		
1	2	3	4	5	6	7
Нидеррайн, Нп- жлий Рейн	0,01	100,00	—	—	0,0	—4,98
	1,43	99,81	0,19	—	1,9	—4,40
	0,01	100,00	—	—	0,0	—5,97
	1,25	100,00	—	—	0,0	—5,50
	0,82	100,00	—	—	0,0	—6,06
	0,82	100,00	—	—	0,0	—5,76
София Якоба, Аа- хейский район	1,02	100,00	—	—	0,0	—4,50
	1,94	99,79	0,21	—	2,1	—4,25
Глубокая скважи- на А:						
2596 м	10,34	98,66	1,34	—	14,0	—1,68
2954 »	6,39	99,93	0,07	—	0,7	—2,50
3114 »	0,18	94,54	5,46	—	58,0	—2,44
3446 »	1,85	100,00	—	—	0,0	—1,97
3882 »	2,62	100,00	—	—	0,0	—2,38

сопутствовать более высокомолекулярные углеводороды. Это положение, на наш взгляд, прекрасно иллюстрируется данными изотопного анализа газов, связанных с каменными углями. В табл. 70 приведены результаты изотопного анализа газов из каменных углей западных районов ФРГ, весьма тщательно исследованных У. Коломбо, Ф. Газзарини, Р. Гонфантини, Г. Кньюпером, М. Тайхмюллер и Р. Тайхмюллером [128]. Наблюдается четкая зависимость: там, где этан и пропан в составе газа отсутствуют или содержатся в очень небольшом количестве, метан обогащен легким изотопом углерода, в тех же случаях, когда содержание этана, пропана и более высокомолекулярных углеводородов велико, всегда присутствует изотопно тяжелый метан.

К сожалению, сами авторы этой замечательной работы все результаты склонны объяснять диффузионным разделением изотопов, которому они, на наш взгляд, придают чрезмерно большое значение. В другой работе, переведенной, кстати, на русский язык и помещенной в сборнике «Органическая геохимия» за 1967 год, указывается, что разделение изотопов диффузионного типа «...позволительно считать определяющим фактором всего функционирования изотопов» [91, с. 140]. Несколько позже мы рассмотрим вопросы, связанные с ролью диффузии и подобных ей механизмов разделения изотопов.

На основании приведенных выше теоретических соображений, согласующихся с опытными данными, можно полагать, что необъяснимо низкие (если иметь в виду кинетические изотопные эффекты) изотопные смещения метана, генетически связанного с более высокомолекулярными углеводородами, обусловлены тем, что при определенных условиях метан, как и другие углеводороды, образуется в результате радикальных реакций.

Характерным свойством радикальных реакций того типа, который определяет механизм образования углеводородов, т. е., как мы их называли, радикально-сопряженных реакций, является слабо выраженная температурная зависимость. Радикальные реакции такого типа носят псевдотермохимический характер, т. е. продукты их находятся в соотношениях, свойственных аналогичным реакциям, протекающим при высоких температурах. В сущности говоря, с этой стороны также можно подойти к истолкованию причин наблюдаемого занижения изотопные смещения в углеводородах. Если отвлечься от реального радикального механизма занижения кинетических изотопных эффектов, формально допустив увеличение температуры процесса на некоторую величину ΔT , то при температурах, соответствующих $T + \Delta T = 1000^\circ \text{K}$, коэффициенты разделения изотопов будут весьма близки к наблюдаемым в природных углеводородах (см. табл. 69). При высоких температурах кинетический изотопный эффект не только мал по величине, но и слабо зависит от температуры. Это означает, что изотопный состав метана, образующегося вместе с другими углеводородами, в псевдотермохимических радикальных реакциях мало будет зависеть от того, в каких температурных условиях происходит генерация углеводородов.

Особенности кинетических изотопных эффектов реакций гумифицированного органического вещества

Кинетический изотопный эффект по углероду определяется вероятностью разрыва связей $\text{C}^{12}-\text{C}^{12}$ и $\text{C}^{12}-\text{C}^{13}$ в молекуле. Если в системе имеется некоторое множество молекул данного сорта, способных реагировать, то статистически более высокая вероятность разрывов $\text{C}^{12}-\text{C}^{12}$ связей выразится в обогащении продукта реакции легким изотопом относительно исходного соединения. Это положение справедливо для диссоциативных реакций, протекающих во всем объеме, таких, как крекинг углеводородов.

Химический процесс может идти и другим путем — например, на поверхности твердого тела. Известно, что при растворении кристаллов измеримый изотопный эффект отсутствует, хотя кинетика растворения изотопно легкой формы, как обычно, выше. Это происходит потому, что растворение протекает слой за слоем. Можно сказать, что в процессе растворения каждого молекулярного слоя кинетический изотопный эффект

имеет место, но поскольку в конечном счете весь слой переходит в раствор, результирующий изотопный эффект отсутствует. Это соображение, используемое в несколько ином смысле, имеет существенное значение для понимания характера кинетических изотопных эффектов, в процессах превращения полимеризованного органического вещества гумусового типа, а следовательно, распределения изотопов углерода в природных газах.

Реакция образования данного продукта в результате превращения некоторого индивидуального вещества, т. е. вещества, состоящего из молекул одного сорта, характеризуется определенным фиксированным значением энергии активации. Эта энергия несколько различна для изотопно тяжелой и изотопно легкой форм, что и определяет кинетический изотопный эффект реакции. В сложных полимерных веществах типа гумусов элементарные структуры, которые могут стать исходными для образования данного продукта реакции, например метана, находятся в разном положении и сопряжены различными типами взаимодействий. Поэтому образование метана в этом случае характеризуется не одним фиксированным значением энергии активации, а некоторой более или менее широкой полосой значений. Эту полосу можно разбить на узкие интервалы, сопоставимые по величине с изотопным смещением энергий активации. Каждому такому интервалу будет отвечать некоторое множество элементарных структур, реагирующих с образованием метана при данном значении энергии активации, т. е. точно так же, как в индивидуальных соединениях и с присущим для этого случая кинетическим изотопным эффектом.

Но поскольку выделенные совокупности структурных форм характеризуются в среднем различной энергией активации, они будут вовлекаться в реакцию с различной скоростью. Иначе говоря, образование метана из некоторой i -той структурной совокупности может практически завершиться до того момента, когда продукция метана из $i + 1$ структурной совокупности достигнет заметной величины. Эта ситуация аналогична реагированию «слой за слоем», которое, как отмечалось выше, не приводит к результирующему изотопному эффекту. Поэтому в продуктах разложения сложнопостроенных органических полимерных структур изотопное смещение, обусловленное кинетическим изотопным эффектом, должно быть невелико.

Если вещество представляет собой индивидуальное соединение или смесь индивидуальных соединений, как, например, нефть, то кинетический изотопный эффект имеет «нормальную» величину, предсказываемую простой диссоциативной моделью. Последнее, в частности, означает, что при прочих равных условиях метан, образующийся в результате метаморфизма нефтей, должен быть изотопно более легким, чем метан, возникший на зрелых стадиях процесса углефикации. Необходимость ввести ограничение, касающееся стадии углефикации, вызвано тем, что на ран-

них этапах изотопно весьма легкий метан образуется не в результате кинетических изотопных эффектов, а вследствие первоначально высокой степени изотопной неоднородности органического вещества.

Х. Гайслер и Л. Белау [156] экспериментально исследовали фракционирование изотопов углерода в процессе искусственной углефикации. В отличие от опытов В. Саккета и его сотрудников, когда подвергались крекингу индивидуальные углеводороды и нефть, в данном случае в качестве исходного было использовано гумифицированное вещество — торфяной мох (*Sphagnum polustre*). Опыты проводились при температуре 200, 225, 250 и 275° С с различной длительностью — от 20 мин до 10 ч. Состав газообразных продуктов углефикации характеризовался существенным преобладанием CO₂ — приблизительно 90%, количество CH₄ составляло около 2%, H₂ — 0,5%.

Замечательная, на наш взгляд, особенность представленных в табл. 71 результатов состоит в том, что изотопическое смещение в метане весьма незначительно ($\Delta\delta^{13} = 0,1 \div 0,7\%$) при температуре 200—275° С. Напомним, что в опытах В. Саккета и Д. Франка при крекинге углеводородов даже при 500° С $\Delta\delta^{13} = 1,8 \div 2,5\%$, а значения, экстраполированные на температуру 200—300° С, достигали 5—6%. Это, как нам кажется, убедительно иллюстрирует высказанные выше соображения об особенностях проявления кинетического изотопного эффекта в гумифицированном органическом веществе.

Опыты по искусственной углефикации [156]

Таблица 71

Условия опыта		δC^{13} твер- дого про- дукта углефика- ции, %	Газообразные продукты углефикации					
Т, °С	Длитель- ность, мин		Выход, л	Химический состав, %			δC^{13} , %	
				СН ₄	СО ₂	Н ₂	СН ₄ и другие УВ	СО ₂
200	20	-2,74	1,95	1,6	89,9	0,6	-3,45	-2,72
	100	-2,75	2,75				-3,23	-2,75
	600	-2,75	3,6				-3,19	-2,72
225	20	-2,74	2,9	1,8	94,6	0,23	-3,15	-2,70
250	20	-2,73	4,15	1,8	82,6	0,45	-3,00	-2,67
	100	-2,76	4,36				-3,02	-2,61
	600	-2,75	5,0				-2,87	-2,63
275	20	-2,74	4,8	2,0	91,2	0,65	-2,82	-2,59

Примечание. Исходное вещество — торфяной мох (*Sphagnum polustre*); элементарный состав: С — 50%, Н — 5,57%, N — 0,76%, О — 43,6%; компонентный состав: гемипеллюлоза — 22%, пеллюлоза — 16%, лигнин — 2,2 ÷ 4,8%, углеводы — 4,6%, бензолный битумоид — 2,8%, спирто-бензолный битумоид — 5,3%, гуминовые кислоты — 12%, фульвокислоты — 11,8%, гумины — 6,5%, гуматомеланоислоты — 5,1%, гумусовые кислоты — 6,9%, вода — 15,84%, зола — 2,92%; изотопный состав углерода в целом $\delta\text{C}^{13} = -2,73\%$.

Генетическая схема формирования газов

Изотопный состав газов в различных геологических ситуациях обусловлен преобладающим действием в данных условиях определенного механизма разделения. В частности, отмечавшееся закономерное изменение изотопного состава метана с глубиной связано с изменением по разрезу осадочных пород характера процессов, контролирурующих изотопный состав метана. На рис. 78 показаны преобладающие процессы фракционирования изотопов углерода в зависимости от стадии превращения органического вещества и типа исходного вещества.

В верхней зоне осадочных пород встречается метан, максимально обогащенный легким изотопом углерода. Помимо внутримолекулярного изотопного эффекта, важную роль в этих условиях может играть межмолекулярный биогенный изотопный эффект, связанный с деятельностью микроорганизмов. В этом случае изотопный эффект может быть выше. Нужно иметь в виду, что при химическом (абиогенном) разложении органического соединения изотопный состав продуктов распада контролируется величиной β_1 -фактора исходной структурной группы, а не самого образующегося соединения. Например, поскольку молекула метана,

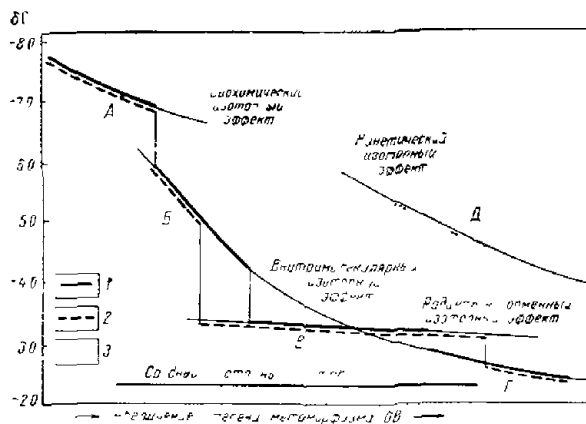


Рис. 78. Зависимость преобладающих процессов фракционирования изотопов и соответствующих изотопических смещений углерода метана от стадии превращения органического вещества и его характера

1 — гумусовое ОВ, 2 — сапропелевое ОВ, 3 — углеводороды нефти

содержащая валентнонасыщенный атом углерода, не может быть частью более сложного соединения, изотопный состав метана, генерируемого органическим веществом, определяется не β -фактором самого метана, а β_1 -фактором той структурной группы, которая явилась исходной для образования метана. Если метан получается в результате биохимического, ферментативного процесса, изотопный состав его определяется непосредственно межмолекулярным биогенным изотопным эффектом, а величина изотопного смещения — величиной β_2 -фактора, характеризующего

самую молекулу метана. Термодинамический изотопный фактор метана — $\beta_{\Sigma\text{CH}_4} = 1,113$ существенно меньше β_f -фактора CH_3 -группы (1,131), с отщеплением которой, как было показано выше, связано максимальное изотопическое смещение, обусловленное внутримолекулярной изотопической неоднородностью. Из сопоставления величин $\beta_{\Sigma\text{CH}_4}$ и β_{CH_3} видно, что если в результате внутримолекулярного изотопного эффекта может образовываться метан с $\delta\text{C}^{13} \approx -5,5\%$, то для ферментативного метана должны быть характерны величины $\delta\text{C}^{13} \approx -7,5\%$.

Таким образом, особую обогащенность метана изотопом C^{12} в верхней зоне осадочных пород можно рассматривать как результат межмолекулярного биогенного фракционирования, осуществляемого метангенерирующими бактериями (см. рис. 78, участок А).

Ранее мы отмечали [29], что обогащенность изотопом C^{12} микробиологического метана, возможно, является результатом равновесия изотопного обмена в системе CO_2-CH_4 . Представления, из которых мы исходим здесь, допускают более широкое толкование изотопного равновесия как специфического биогенного изотопного эффекта, не связанного с какой-либо определенной системой, например CO_2-CH_4 .

Обычно считают, что активные микробиологические процессы затухают на глубине до 50 м. Однако изотопные данные показывают, что мощность биохимической зоны генерации метана может быть значительно больше — до 300—400 м. В более погруженных отложениях механизм межмолекулярного биогенного разделения изотопов отключается в связи с угасанием микробиологической деятельности. Дальнейшее образование метана связано преимущественно с диссоциативными процессами, протекающими в гумифицированном органическом веществе. Определяющим на этой стадии становится фракционирование изотопов, обусловленное внутримолекулярным биогенным изотопным эффектом, т. е. внутримолекулярной изотопной неоднородностью органического вещества (см. рис. 78, участок Б). Напомним, что, поскольку исходное органическое вещество имеет сложную структуру гумусового типа, кинетические изотопные эффекты в обычном понимании (т. е. связанные с большей вероятностью разрыва связей $\text{C}^{12}-\text{C}^{12}$, чем $\text{C}^{12}-\text{C}^{13}$) здесь отсутствуют или сведены к минимуму.

На рис. 74 в графическом виде представлено распределение β_f -факторов, характеризующих атомы углерода, которые занимают различное структурное положение в молекуле. Как видно, изотопно наиболее легкий углерод сосредоточен в CH_3 -группах молекул, причем это отличается все соединения. Изотопно более тяжелый углерод находится в CH_2 -группах. Значения β -фактора увеличиваются по мере замещения связей $\text{C}-\text{H}$ на связи $\text{C}-\text{C}$.

Образование метана из более сложного органического соединения происходит путем отщепления углерод-водородных групп (CH_3 -, CH_2 -

и т. д.). При этом метан наследует изотопный состав, определяемый β -фактором, соответствующим структурной группе.

Первоначально (на ранних стадиях метаморфизма) исходное органическое вещество содержит значительное количество CH_3 -групп, которые отщепляются в первую очередь, поэтому изотопный состав метана, выделяющегося на данной стадии превращения органического вещества, соответствует величине $\delta\text{C}^{13} = -5,0\%$ (при температуре 25°C). По мере того, как органическое вещество теряет водород и резерв CH_3 -групп исчерпывается, образование метана все чаще происходит в результате отщепления CH_2 -групп. Метан, выделяющийся на этой стадии, оказывается изотопически более тяжелым.

Углеродистое вещество поздних стадий метаморфизма содержит сохранившийся водород, как правило, уже в составе CH -групп, для углерода которых характерны высокие значения β -фактора. Метан, генетически связанный с углеродом этих структурных групп, в еще большей степени обогащен тяжелым изотопом.

Таким образом, изотопный состав метана зависит от стадии углефикации органического вещества. Необходимо подчеркнуть, что это следует понимать как следствие не общего обогащения исходного материала тяжелым изотопом в результате предшествующего удаления изотопно легкого метана (расчет показывает, что это обстоятельство играет очень незначительную роль, см. гл. III), а элиминирования в первую очередь периферийных CH_3 -групп, обогащенных легким изотопом в силу внутримолекулярных термодинамических изотопных эффектов. В этом, очевидно, причина установленной нами ранее и отмеченной в начале этой главы зависимости изотопного состава газов от глубины их залегания, так как в общем случае с погружением осадков и увеличением температуры возрастает степень превращенности органического вещества.

Зависимость изотопного состава метана от степени углефикации органического вещества может быть установлена и на более конкретных примерах. Подходящим объектом для исследования подобной зависимости является газ, адсорбированный в угле, степень углефикации которого легко оценить и сопоставить с изотопным составом газа.

В качестве параметра углефикации можно принять содержание летучих компонентов: чем больше летучих, тем меньше степень углефикации. На рис. 79 показана зависимость изотопного состава метана от содержания летучих для углей ряда западных районов ФРГ. Проводя сопоставление для всех типов углей в целом, У. Коломбо и др. отмечают неудовлетворительный характер связи изотопного состава газов с содержанием летучих, объясняя это «...интерференцией физических процессов, таких, как диффузия и эффузия угольных газов в процессе миграции [128; с. 19]. График, изображенный на рис. 79, отличается от оригинала только тем, что в пределах общего поля точек выделены зависимости отдельно для

битуминозных углей Саарского бассейна и каменных углей Нижнерейнского и других районов на западе ФРГ. В свете развиваемых в данной работе представлений механизм формирования изотопного состава метана в гумолитовых и битуминозных углях, в которых газ обогащен более высокомолекулярными углеводородами, должен быть принципиально иным.

Как видно из рис. 79, в тех случаях, когда газ имеет существенно метановый состав (кривая 1), наблюдается достаточно отчетливая зависимость изотопного состава метана от содержания летучих, т. е. от степени углефикации. Следовательно, в согласии с тенденцией, предсказанной на основе рассмотрения внутримолекулярного распределения изотопов, метан обогащается тяжелым изотопом по мере углубления процесса превращения исходного органического вещества. В этой связи, интересно еще раз возвратиться к обсуждению результатов опыта Х. Гайслера и Л. Беллау.

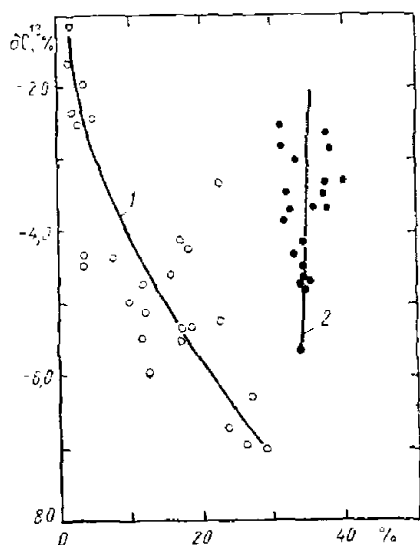


Рис. 79. Сопоставление изотопного состава метана, сорбированного в каменных углях, с углефикационным рангом угля (по количеству летучих в %)

1 — газы почти чисто метановые (Нижнерейнский и другие районы); 2 — газы с высоким содержанием углеводородов C_3-C_4 (Саарский бассейн)

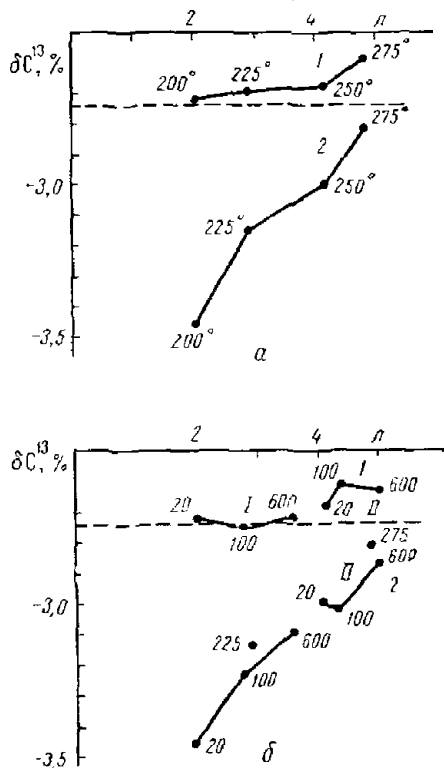


Рис. 80. Результаты опытов с искусственной углефикацией [156]

а — продолжительность опыта постоянна (20 мин), температура различна; б — температура постоянна (I — 200° С, II — 250° С), продолжительность опыта (в мин) различна. 1 — CO_2 ; 2 — CH_4 .

исследовавших изотопный состав газов, выделявшихся в процессе искусственной углефикации торфяника (см. табл. 71). На рис. 80 представлена зависимость изотопного состава метана от общего количества выделившегося газа, моделирующего в данном случае степень углефикации. Метан, как видно, обогащается изотопом C^{13} по мере углубления процесса.

Авторы эксперимента объясняют это следующим образом. Если в начальной стадии благодаря преимущественному разрыву связей $C^{12}-C^{12}$ по сравнению с $C^{12}-C^{13}$ удалялся изотопно более легкий метан, то со временем вследствие накопления в исходном веществе $C^{12}-C^{13}$ связей последние в относительно увеличивающейся пропорции вовлекались в процесс диссоциации, что привело к относительному обогащению выделяющегося на этой стадии метана тяжелым изотопом. Кроме того, по мнению этих исследователей, играет роль уменьшение кинетического изотопного эффекта с увеличением температуры. Это объяснение основано на представлениях об определяющей роли кинетических изотопных эффектов, которые, как мы пытались выше показать, неприложимы в полной мере к полимерным органическим структурам гумусового типа.

Если бы в данном случае действительно имели место кинетические изотопные эффекты, то это прежде всего привело к образованию весьма легкого метана (порядка $\delta C^{13} = -6,0-7,0\%$), как следует из теории кинетического эффекта и экспериментов с разложением индивидуальных веществ. Кроме того, кинетический изотопный эффект при температурах, применявшихся в опыте, обладает существенной температурной зависимостью. Из опытов же отчетливо видно, что зависимость изотопных смещений от температуры практически отсутствует, так как точки графика на рис. 79, характеризующие различные температурные условия опыта, относятся к одной и той же кривой. Это значит, что изотопный состав метана, полученного при $275^\circ C$, окажется равным изотопному составу метана, образовавшегося при $200^\circ C$, если продолжительность опыта в последнем случае сделать достаточной для получения такого же количества газа, как при $275^\circ C$, за 20 мин. Следовательно, температура здесь играет роль фактора, определяющего скорость процесса, а не величину изотопного эффекта.

Можно заметить, что в рассматриваемых опытах, даже в начальной стадии процесса углефикации, метан получился довольно тяжелый ($\delta C^{13} \approx -3,5\%$ вместо ожидаемых из соображений внутримолекулярного распределения изотопов $-5,0\%$). Но это понятно, так как опыт с самого начала проводился при относительно высоких температурах ($200^\circ C$), обеспечивающих энергию активации, достаточную для разрыва не только одиночных $C-C$ -связей, но и одновременно двух $C-C$ -связей. Благодаря этому в процесс диссоциации с самого начала вовлекаются не только изотопно наиболее легкие CN_3 -группы, но и более тяжелые CN_2 -группы. В природе ранний диагенез проходит в низкотемпературных условиях,

поэтому процесс отщепления связей оказывается в энергетическом смысле более последовательным, а диапазон изменения изотопного состава метана на протяжении процесса углефикации гораздо более значительным.

Таким образом, на следующем после биохимической стадии этапе преобразования органического вещества, который отвечает ранней стадии углефикации, изотопный состав газов определяется внутримолекулярным биогенным изотопным эффектом. По мере углефикации сглаживается изотопическая неоднородность исходного органического вещества, уменьшается величина изотопных смещений и в конечном счете происходит обеднение газа легким изотопом.

Мы рассматриваем процесс преимущественно по отношению к метану, но если обратиться к кислородсодержащим структурам и принять во внимание соответствующие изотопные числа связей, то нетрудно убедиться в том, что тенденция к обеднению легким изотопом углерода по мере углубления процесса характерна и для CO_2 (понятно, что при этом изотопный состав CO_2 асимптотически приближается к иному, чем изотопный состав CH_4 , уровню, что подметили на опыте Х. Гайслер и Л. Белау).

На определенном этапе превращения органического вещества наступает, по Н. Б. Вассоевичу, главная фаза нефтеобразования. Соответствующая стадия углефикации отвечает маркам углей Д, Г, Ж [64]. Как мы пытались показать в предыдущей главе, на этом этапе органическое вещество оказывается химически подготовленным для включения радикального механизма высвобождения углеводородных структур. При этом вследствие резкого уменьшения изотопических смещений в радикальном процессе метан, генерирующийся вместе с другими углеводородами, обогащается тяжелым изотопом. Этой ситуации на рис. 78 соответствует участок В.

Переход к указанной стадии достигается раньше или позже в зависимости от состава исходного органического вещества. Органическое вещество, в изобилии содержащее углеводородные структуры, например вещество сапропелевого типа, окажется приобщенным к радикальному — нефтепроизводящему процессу раньше (с точки зрения достигнутой степени метаморфизма), чем органическое вещество, изначально бедное липоидными компонентами.

На рис. 78 участок В, отвечающий рассматриваемому случаю, изображен в виде прямой, почти параллельной оси абсцисс, что характеризует слабую зависимость величины изотопического смещения в газе от степени превращенности органического вещества или от температурных условий. Действительно, как было показано выше, при генерации метана радикальным путем в силу псевдотермического характера этого процесса константы его, в частности отношение констант скоростей реакций изотопных форм, определяющее величину изотопного смещения, весьма незначительно зависят от температуры. Следовательно, изотопный состав метана,

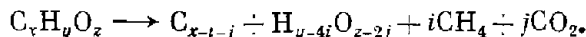
образующегося таким способом, не должен обнаруживать существенной температурной зависимости.

Процесс носит одинаковый характер независимо от того, протекает он с участием рассеянной или гомогенной формы органического вещества. Метан, образующийся вместе с нефтью, сопровождающий нефть в процессе миграции и присутствующий совместно с ней в залежах, обеднен легким изотопом в той же степени и в силу тех же причин, что и метан, сорбированный в каменных углях, если в составе газа последних содержатся высокомолекулярные углеводороды, т. е. если эти угли достигли стадии, на которой включается радикальный механизм высвобождения углеводородных структур.

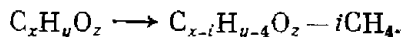
Возвращаясь к рис. 79, можно заметить, что характер распространности изотопов углерода в газах, отвечающих битуминозным углям Саарского бассейна (кривая 2), находится в соответствии со сказанным выше. Сорбированные в этих углях газы отличаются повышенной концентрацией этана и высших углеводородов (см. табл. 70). Метан в этих газах существенно обогащен тяжелым изотопом углерода. Вследствие битуминозности углей Саарского района и, следовательно, более раннего включения радикального механизма изотопно тяжелый метан начинает генерироваться на стадии, отвечающей более низкой ступени метаморфизма. Наконец, отсутствует какая-либо зависимость изотопного состава метана от степени углефикации.

Таким образом, после завершения биохимической стадии, диссоциативные реакции, приводящие к отделению газов, совершаются, по крайней мере, двумя принципиально различными путями.

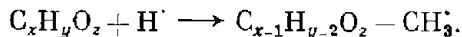
Первый путь — это образование метана в результате диссоциативной реакции типа



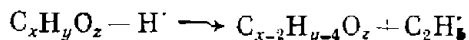
Метан в этом случае образуется, как правило, вместе с углекислотой, но может происходить и процесс отщепления метильного радикала, стабилизирующегося в виде молекулы метана, от боковых цепей или концевых групп органических соединений:



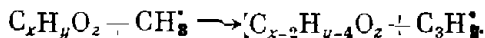
Второй путь — это путь радикальных реакций, требующих предварительной стадии генерации радикала. Свободная валентность с поверхности твердой фазы может передаваться в объем посредством радикала, который вступает в реакции с органическим веществом:



Последняя реакция может идти не только с образованием радикала CH_3 и его рекомбинаций с H в молекулу CH_4 . Одновременно могут происходить и другие реакции:



или развитие цепи:



Иначе говоря, в реакциях этого типа метан образуется вместе с другими тяжелыми гомологами.

Главнейшее различие этих двух способов генерации метана в изотопном отношении состоит в том, что метан, образующийся первым путем, на ранней и средней стадиях превращения органического вещества, значительно более существенно обогащен изотопом C^{13} , чем метан, образующийся вторым путем.

В природе эти процессы могут быть одновременными. В каждом случае изотопный состав метана является итогом конкуренции этих двух типов генерации газа. Очевидно, что метановые газы, почти лишенные более тяжелых углеводородов, образуются преимущественно первым путем. Это наиболее изотопно легкие газы. Жирные газы содержат метан двойного происхождения. По-видимому, чем богаче газы тяжелыми углеводородами, тем больше метана второго рода в их составе, тем, следовательно, изотопно более тяжелым будет углерод метана в этих газах.

По результатам анализов изотопного состава попутных газов месторождений Пермской области построен график зависимости изотопного состава метана от содержания более тяжелых гомологов (рис. 81). Как видно из графика, между изотопным составом метана и отношением $\sum_{n=2}^{n=4} \text{C}_n\text{H}_{2n+2} / \text{CH}_4$ существует определенная корреляция: чем меньше тяжелых гомологов, тем изотопно легче метан. Однако, вообще говоря, попутные газы нефтей не являются наиболее подходящим объектом для иллюстрации выказанного выше положения.

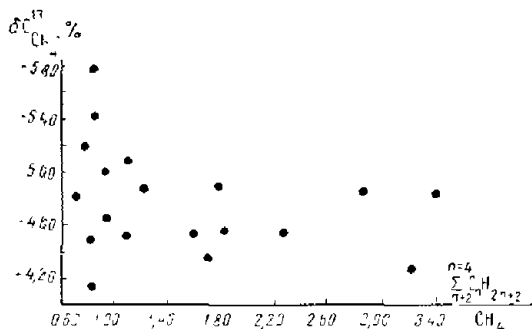


Рис. 81. Связь изотопного состава метана с углеводородным составом попутного газа нефтяных залежей Пермского Приуралья

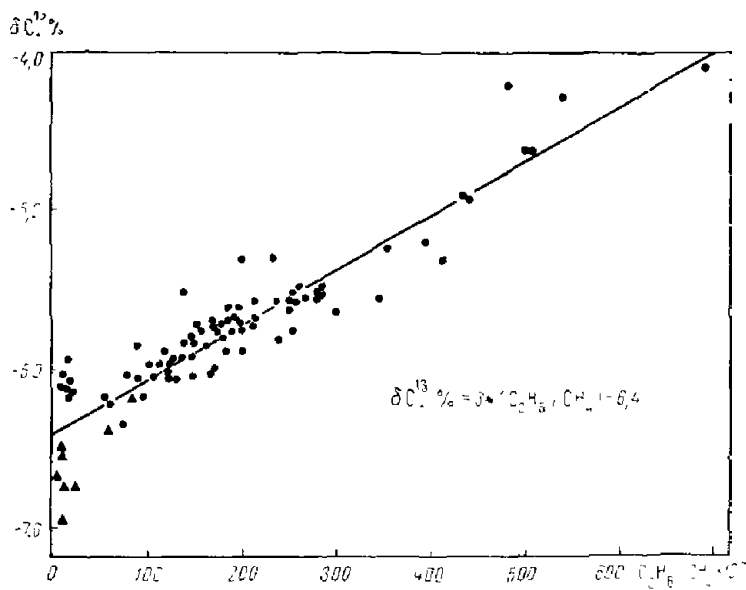


Рис. 82. Связь изотопного состава метана с углеводородным составом газа (газовые залежи Южной Италии) [135]

Более отчетливо соответствующая закономерность проявляется на примере сингенетических газов, например десорбированных из углей. На рис. 82 приведена кривая $\delta C_{CH_4}^{13} = f(C_2H_6/CH_4)$, полученная У. Колombo и др. при анализе каменноугольных газов. Как видим, зависимость между содержанием тяжелого изотопа в метане, с одной стороны, и количественным соотношением C_2H_6/CH_4 , с другой, выражена достаточно сильно. Следует отметить, что сами исследователи связывают подобную закономерность с процессом диффузии.

При весьма высокой степени метаморфизма каменных углей вновь образуются газы преимущественно метанового состава. В результате обуглероживания органического вещества и утраты им необходимого водородного резерва, радикальный механизм высвобождения углеводородных структур отключается, что отвечает завершению главной фазы нефтеобразования по Н. Б. Вассоевичу. Этой стадии соответствует участок I на рис. 78. Он служит продолжением кривой Б. Иначе говоря, изотопические смещения здесь, как и на ранних стадиях углефикации, определяются внутримолекулярным изотопным эффектом. Однако к моменту достижения стадии углефикации, близкой к антрапитовой, внутримолекулярная изотопическая неоднородность становится настолько незначи-

Изотопный состав метанового газа (в %) из различных горизонтов месторождения, расположенного между Везером и Эмсом [222]

Номер скважины	Интервал перфорации, м	Толщи			
		Золтинген	Хардесен	Детфурт	Волприкаузен
7a	2186—2198	—2.66	—	—	—
1	2198—2285	—2.61	—	—	—
7b	2294—2305	—	—	—2.58	—
5	2511—2519	—	—	—2.58	—
6	2590—2602	—2.52	—	—	—
3	2603—2610	—	—	—2.55	—
4	2598—2647	—	—2.49	—	—
2	2627—2644	—	—	—	—2.58
9	2652—2669	—2.50	—	—	—
8	2667—2673	—2.49	—	—	—

тельной, что обусловленные ею изотопные смещения почти не приводят к обогащению газа легким изотопом углерода. В результате образуется изотопно крайне тяжелый метан, по изотопному составу углерода практически совпадающий с исходным углем. Примером такого рода могут служить газовые скопления в северной части ФРГ, обязанные своим происхождением «...процессам углификации сильно обугленного органического материала» [139].

В табл. 72 приведены полученные В. Шталем результаты изотопного анализа газов из газового поля, расположенного в междуречье Везера и Эмса (ФРГ).

Эти газы характеризуются необычной обогащенностью углерода метана тяжелым изотопом. Но образование газов подобного изотопного состава необходимым образом вытекает из существа рассматриваемой здесь схемы.

Метан поздней стадии метаморфизма органического вещества изотопно тяжелее метана углеводородной стадии (см. рис. 78). Если на ранней стадии метан, получившийся путем диссоциативных реакций, изотопно легче метана, образующегося путем радикальных реакций, то на поздней стадии соотношение обратное. Это значит, что если изотопный состав газа поздней и средней стадий метаморфизма формируется в результате конкуренции процессов того и другого типов, то метан в составе сухого газа,

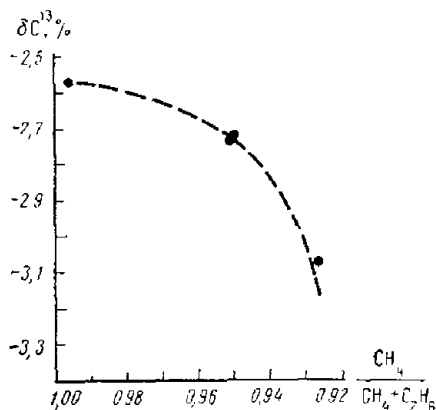


Рис. 83. Связь изотопного состава CH₄ с углеводородным составом газа (Северо-Западно-Германский бассейн) [222]

свободного от более высокомолекулярных углеводородов, окажется изотопно более тяжелым, чем метан жирного газа. Следовательно, должна получиться картина, обратная той, к которой мы пришли, применяя аналогичные рассуждения в отношении ранней стадии углефикации. Действительно, В. Шталь в работе, касающейся происхождения газовых месторождений северо-западной части ФРГ [222], получил зависимость (рис. 83) изотопного состава метана от соотношения C₂H₆/CH₄, носящую инверсионный характер по сравнению с зависимостью такого рода, установленной У. Коломбо с сотрудниками для природных газов Южной Италии или для газов, десорбированных из углей низких марок.

Таким образом, выясняется, что газы ранней и средней стадий преобразования органического вещества характеризуются прямой зависимостью типа $\delta C_{CH_4}^{13} = f\left(\frac{C_2H_6}{CH_4}\right)$ (см. рис. 82), для газов средней стадии метаморфизма зависимость подобного рода не характерна (см. рис. 81), газы поздней стадии метаморфизма характеризуются обратной зависимостью типа $\delta C_{CH_4}^{13} = f\left(\frac{C_2H_6}{CH_4}\right)$ (см. рис. 83). Проявление зависимости такого рода в попутных газах нефтей следует отнести за счет примеси в них газа, образовавшегося в неуглеводородную фазу. В частности, слабая корреляционная прямая связь, обнаруживаемая в попутных газах месторождений Пермской области (см. рис. 82), может служить указанием на примесь газов ранней стадии углефикации.

Кроме процессов газообразования, связанных с рассеянным органическим веществом и углем, механизм которых, по крайней мере с точки зрения формирования изотопного состава газов, представляется идентичным, следует рассмотреть возможность образования газа в результате деструкции нефтей. Некоторые исследователи придавали такому способу образования газа весьма большое значение. А. Ф. Добрянский, развивая концепцию метанизации нефтей как конечной стадии их превращения, полагал, что «...природный газ и жидкая нефть должны рассматриваться, как единый комплекс, и что за исключением явно биогенного метана природный газ имеет нефтяное происхождение» [55, с. 71]. В. А. Соколов

подверг критике эту точку зрения, «...отрицающую по существу возможность образования метана непосредственно из органического вещества пород» [110, с. 201], исходя прежде всего из количественных соотношений содержания в осадочных породах метана и нефтяных углеводородов.

Изотопные данные еще более определенно свидетельствуют о том, что природный газ, включая попутный нефтяной газ и газ газовых шапок нефтегазовых месторождений, в подавляющей части образовался не за счет нефти [28].

На рис. 84 сопоставлен изотопный состав нефтей ряда исследованных месторождений Пермского Приуралья с величиной их газового фактора. Корреляционная связь отсутствует, хотя заметное различие изотопного состава нефти и газа должно было бы привести к обогащению тяжелым изотопом углерода тех нефтей, которые содержат много газа, если последний действительно происходит из нефти. Кроме того, очевидно, наблюдалось бы повышенное содержание тяжелого изотопа углерода в более древних, более глубоко залегающих нефтях. На самом деле возрастная зависимость в изотопном составе нефтей отсутствует или, во всяком случае, не носит монотонного характера.

Таким образом, основная масса газа образуется непосредственно из органического вещества. На определенной стадии метан образуется вместе с другими углеводородами, т. е. вместе с нефтью, но не за счет нее. Однако, несмотря на ограниченный масштаб возможного газообразования из нефти, наличие деструктивных процессов, завершающихся образованием метана, вполне реально, особенно при залегании нефти в глубоко погруженных отложениях. Идентификация метана такого происхождения

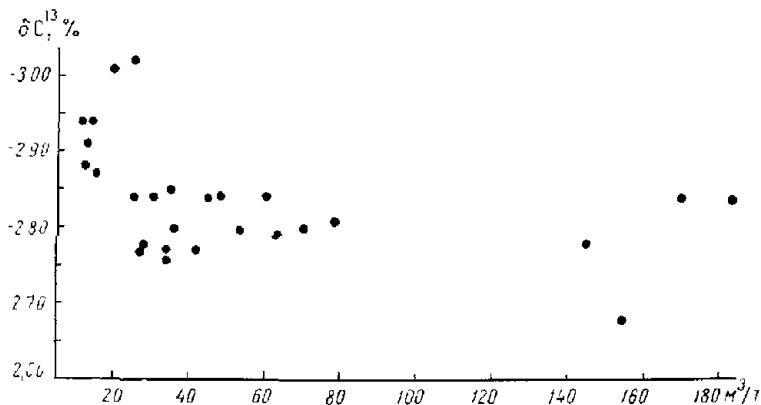


Рис. 84. Сопоставление изотопного состава (‰) углерода нефтей Пермского Приуралья с величиной газового фактора (M^3/t)

могла бы служить показателем определенного характера геохимических процессов, протекающих в недрах.

В этой связи следует вспомнить, что нефть как механическая смесь индивидуальных соединений должна в отличие от гумифицированного органического вещества производить в деструктивных процессах «нормальный» кинетический изотопный эффект. Изотопное смещение в метане, образующемся в процессе крекинга нефти, составляло при температуре 500° С —2,5%, в то время как в метане, полученном в процессе углефикации органического вещества, $\delta C^{13} = -0,7\%$ при температуре 275° С. Следовательно, при прочих равных условиях метан, образующийся в результате разложения углеводородов нефти, должен быть изотопно легче (δC^{13} от —5,0 до —6,0%) метана, образующегося на зрелой стадии превращения органического вещества (δC^{13} от —3,0 до —4,0%). Эта ситуация отражена на рис. 78 участком Д.

Примером реализации рассматриваемого процесса в природных условиях, вероятно, может служить формирование попутных газов нефтей из отложений терригенного девона месторождений Пермского Приуралья.

В табл. 73 приведены типичные величины изотопного состава индивидуальных углеводородов попутных газов из нефтей терригенного девона (пашийско-кыновские слои) и тульско-бобриковского (яснополянского) комплекса нижнего карбона.

То обстоятельство, что в пределах разреза одного месторождения или одного геологического региона газы из более погруженных отложений существенно обогащены легким изотопом по сравнению с вышезалегающими, само по себе необычно и заслуживает внимания.

Таблица 73

Сопоставление изотопного состава попутных нефтяных газов ряда яснополянских (C_{1jsp}) и пашийско-кыновских ($D_{3p} + kn$) залежей Пермского Приуралья

Месторождение, номер скважины	Глубина, м	δC^{13} , ‰			
		CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
Яснополянские отложения (C_{1jsp})					
Чутырское, 131	1279	—4,26	—3,22	—2,97	—2,65
Ножовское, 8	1438	—4,94	—3,97	—3,26	—2,93
Кузьминское, 85	1720	—4,84	—4,18	—3,26	—3,12
Аряжское, 57	1388	—3,91	—3,89	—3,56	—3,14
Пашийско-кыновские отложения ($D_{3p} + kn$)					
Тулвинское, 55	2108	—5,72	—4,30	—2,39	—3,15
» 68	2135	—5,43	—4,28	—2,37	—3,03
Кулигинское, 42	2305	—5,07	—4,33	—1,98	—2,84
» 42	2305	—4,86	—4,16	—2,18	—2,79

По содержанию изотопа C^{13} в метане ($\delta C^{13}_{\text{ср}} = -5,3\%$) попутные газы девонских нефтей находятся на уровне изотопно легких газов ранней стадии углефикации органического вещества. В то же время образование газов такого типа из обуглероженного органического вещества девонских пород, равно как и поступление их из покровных отложений, учитывая глубокое (свыше 2000 м) залегание терригенного девона, как будто бы исключено.

Как видно из табл. 73, попутные газы девонских нефтей Пермского Приуралья, кроме изотопически легкого метана, содержат обладающий

«аномальным» изотопным составом пропан. Последний отличается заметной обогащенностью изотопом C^{13} и выпадает из характерного для гомологов метана последовательного изотопического ряда (рис. 85, а). В этой связи следует вспомнить, что в наших опытах по изучению поведения нефтегазовой смеси при 500°C и давлении 200 кгс/см^2 также было обнаружено существенное обогащение пропана тяжелым изотопом углерода (рис. 85, а), более подробно — см. табл. 62. Механизм этого процесса не вполне ясен. Возможно, причиной аномалий является происходящий при определенных условиях распад углеводородов, содержащих 4—5 углеродных атома. При этом образующиеся метан и этан обогащаются легким изотопом, а в остаточной части молекулы происходит обратное накопление тяжелого изотопа. Во всяком случае, имеется аналогия между распространностью изотопов в газообразных углеводородах подвергавшейся крекингу нефтегазовой смеси и попутных газах девонской нефти Пермского Приуралья (следует, конечно, учитывать, что в природе процесс осуществляется при значительно меньших температурах, чем лабораторный крекинг). Есть основания считать, таким образом, что упомянутые девонские газы есть продукт деструкции нефтей. Обобщая это явление, мы приходим к заключению, что отличительная особенность газов, образовавшихся в результате превращения нефтей, состоит в том, что они содержат изотопно весьма легкий метан и аномально обогащенный тяжелым изотопом пропан.

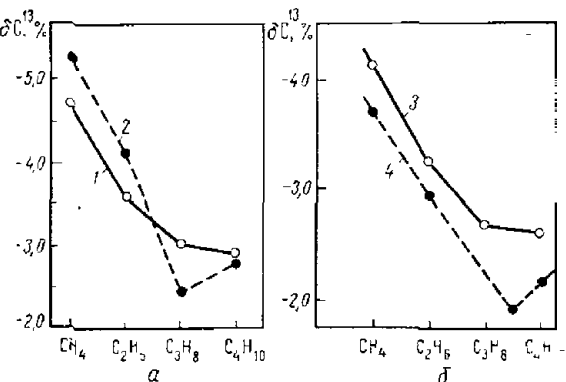


Рис. 85. Распределение изотопов углерода в индивидуальных углеводородах яснополянской (1) и девонской (2) нефти Пермского Приуралья (а), в исходной (3) и подвергавшейся крекингу при температуре 500°C и давлении 200 кгс/см^2 нефтегазовой смеси (4) (б)

Миграционные факторы
фракционирования изотопов
углерода в газах

*Диффузионное фракционирование изотопов углерода в «сухой»
и водонасыщенной породе*

Миграция газов в горных породах не только приводит к перераспределению газов различного изотопного состава, но и может быть причиной специфических изотопных эффектов.

В выражение для коэффициента диффузии входит масса. В частности, скорость диффузии газа в пористой среде пропорциональна средней тепловой скорости

$$c_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{3RT}{m}},$$

поэтому диффузионный коэффициент разделения изотопов определяется отношением корней квадратных из масс изотопных молекул:

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}.$$

Это соотношение, которым обычно пользуются в различных расчетах, достаточно строго только для случая самодиффузии и диффузии газа через «сухую» пористую среду, не взаимодействующую с газом. В естественных условиях диффузионное движение газа всегда происходит во влажной среде. В осадочной толще нет «сухих» пористых сред, за исключением коллекторов, содержащих газовые залежи или газовые шапки нефтяных месторождений, хотя и тогда в породах содержится значительное количество связанной воды. Молекулы газа, покидающие залежь, попадают в поры, заполненные водой. В сущности говоря, механизм диффузионного разделения в этом случае обеспечивается не пористым характером среды, а явлением переноса газа в жидкости.

Диффузия газа в жидкостях во многих отношениях отличается от диффузии газа в газе или так называемого молекулярного истечения газа (через диафрагмы, мембраны, пористые среды).

Коэффициент диффузии D в жидкости определяется соотношением

$$D = \frac{1}{6} \frac{\delta_{\text{ср}}^2}{\tau},$$

где $\delta_{\text{ср}}$ — среднее межмолекулярное расстояние в жидкости, имеющее порядок примерно $n \cdot 10^{-8}$ см и определяемое соотношением

$$\delta_{\text{ср}} = \sqrt[3]{\frac{u}{N_0 \sigma}}$$

(μ — молекулярный вес, σ — плотность жидкости, N_0 — число Авогадро); τ — так называемое время релаксации, экспоненциально зависящее от температуры:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta W}{kT}};$$

здесь τ_0 — период колебаний молекулы около положения равновесия в жидкости; ΔW — энергия активации перемещения молекулы на расстояние δ_{cp} ; k — постоянная Больцмана.

Величина τ_0 обратно пропорциональна частоте колебаний, а частоты колебаний изотопных молекул связаны с массой соотношением

$$\frac{v_1}{v_2} \approx \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}.$$

В конечном счете, отношение коэффициентов диффузии пропорционально корням квадратным из масс:

$$\frac{D_1}{D_2} \approx \sqrt{\frac{m_2}{m_1}},$$

но оно определяется не подвижностями (скоростями) изотопных форм молекул, как в случае газовой диффузии, а колебательными частотами молекул, которые зависят не только от массы. Находясь в жидкости, молекулы газа взаимодействуют с ней. В частности, в воде происходит сольватация молекул метана. Если это взаимодействие сильнее для легких молекул, то соотношение коэффициентов диффузий может существенно изменяться — в такой степени, что скорость переноса изотопически тяжелых молекул газа в жидкости может оказаться выше скорости переноса изотопно легких молекул.

Возможная роль диффузии в изотопном фракционировании газа наиболее подробно изучалась итальянскими исследователями У. Коломбо, Ф. Газзарини, Р. Гонфиантини и др. [135, 129]. Пропуская метан через колонку, наполненную сухой бентонитовой глиной, они наблюдали заметное обогащение его в передних фракциях легким изотопом углерода (рис. 86). Это дало им основание привлечь механизм диффузионного разделения изотопов для объяснения закономерностей распространенности изотопов углерода в газах некоторых газовых месторождений Италии.

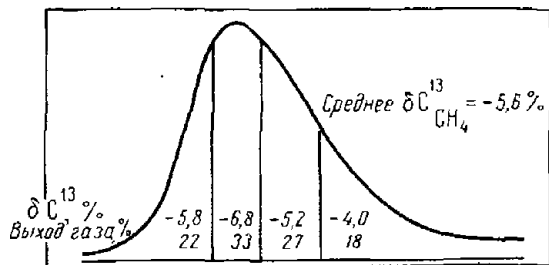


Рис. 86. Изотопное фракционирование метана при пропускании его через колонку, наполненную бентонитовой глиной (газ-носитель — гелий) [129]

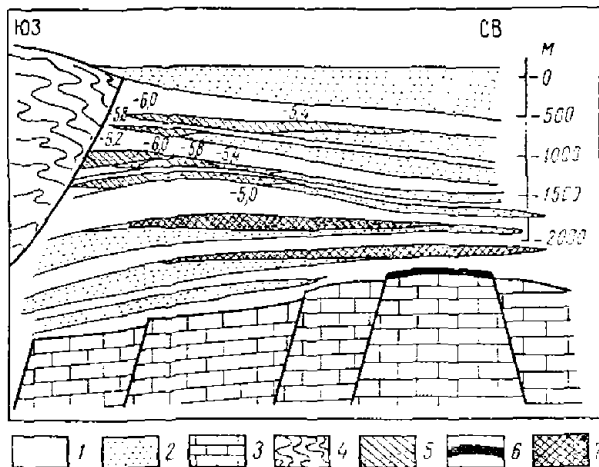


Рис. 87. Изотопный состав метана из различных участков залежи в плиоценовых газонесущих отложениях Южной Италии

1 — глина; 2 — песок; 3 — известняк; 4 — флиш; 5 — залежи метана; 6 — залежи нефти; 7 — угленосность с конденсатом [129]. Цифры на рис. — δC^{13} в ‰

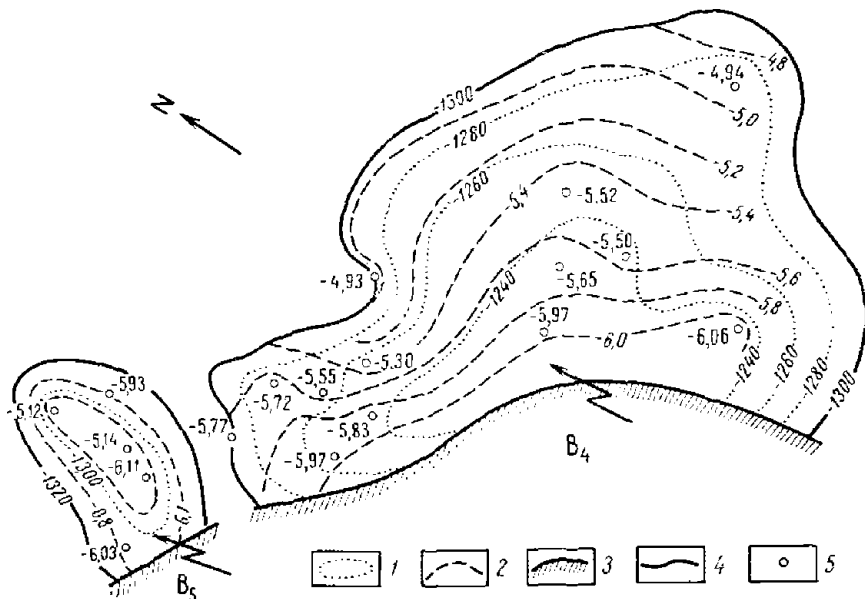


Рис. 88. Схема распределения δC^{13} (в ‰) метана по пластам B_4 и B_5 Южно-итальянского газового поля

1 — изобаты кровли пласта в м; 2 — изобаты δC^{13} (в ‰) метана; 3 — линия экранящего нарушения; 4 — контур газонесущести [129]; 5 — скважины

Было обнаружено, что имеет место последовательное изменение изотопного состава в пределах единой залежи от подошвенной части к сводовой и в различных газонесных горизонтах вверх по разрезу (рис. 87, 88).

У. Коломбо, Ф. Газзаррини и др. [127] были первыми, кто указал на имеющую место связь между изотопным составом метана и содержанием в газе более тяжелых углеводородов (этана, пропана). Как видно из рис. 89, построенного по данным анализа газов Южной Италии, чем выше концентрация этана в углеводородной части газа, тем изотопно более тяжелый метан он содержит — точно такой, как в каменноугольных газах западных районов ФРГ. Интерпретируя совместно эти зависимости, итальянские исследователи предположили, что они обусловлены либо смещением изотопно легкого бактериального метана с нефтяным газом, содержащим более тяжелый метан и высшие углеводороды, либо диффузионным эффектом миграции, в процессе которой происходит обеднение газа тяжелыми углеводородами и одновременно обогащение метана легким изотопом. Причем, У. Коломбо, Ф. Газзаррини и др. признают более существенной роль последнего процесса.

Диффузионное, или подобное ему, разделение изотопов в пределах единого газонесного коллектора вполне возможно. Дифференциацию изотопов углерода по восстанию газонесного пласта отмечали и другие исследователи. Румынский ученый Л. Блага (устное сообщение) считает возможным объяснить это явление наличием конвективных противотоков газа в пласте, вследствие чего возникают условия для термодиффузионного разделения изотопов.

В. Шталь [222] наблюдал последовательное изменение изотопного состава газа в толще песчаника Золлинген (Западная Германия) от величины $\delta C^{13} = -2,49\%$ на глубине 2670 м до величины $\delta C^{13} = -2,66\%$ на глубине 2190 м. Он попытался оценить возможную роль гравитационной дифференциации изотопов, воспользовавшись барометрической формулой

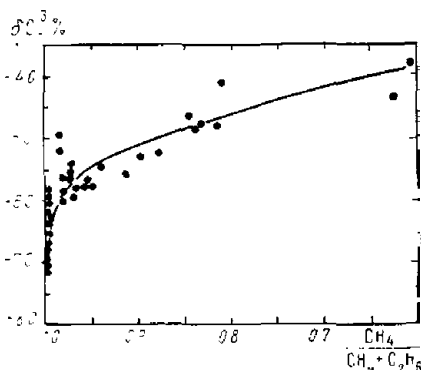


Рис. 89. Связь изотопного состава метана с углеводородным составом газа плещеновых газовых залежей Южной Италии [127]

$$\Delta C^{13} = \delta C_{CH_4}^{13} - \delta C_{CH_4}^{13} = \left[\left(1 + \frac{Gh}{T_0} \right)^{\frac{m_N g}{hG}} - 1 \right] 100,$$

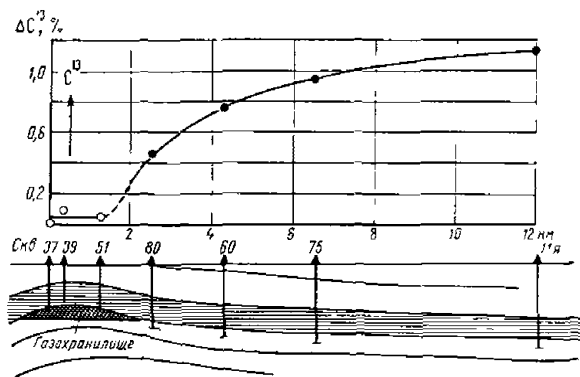


Рис. 90. Изменение изотопного состава метана, закачиваемого в газохранилище и фильтрующегося по пласту-коллектору, в зависимости от расстояния от центра закачки (скв. 37)

дится в хорошем согласии с наблюдаемой дифференциацией изотопов в песчанике Золлинген.

Таким образом, разделение изотопов в пределах газовой залежи, по-видимому, объясняется какой-то формой движения газа в коллекторе (диффузионной, конвективной, гравитационной) или их сочетанием.

Другое дело разделение изотопов между различными продуктивными горизонтами, разобщенными плохо проницаемыми водонасыщенными отложениями. Миграция газа из одного пласта в другой связана в этом случае с диффузионным проникновением газа через жидкость. При этом механизм разделения изотопов, как мы отмечали выше, может иметь существенно иной характер, чем при газовой диффузии.

Впервые изотопный эффект по углероду в метане в процессе его фильтрации через влажную среду был установлен при исследовании изотопного состава проб метана из ореола рассеяния подземного газохранилища [27]. На Калужском газохранилище газ из магистрального газопровода Дашава — Москва закачивается в песчаный пласт гдовского горизонта (девон), расположенный на глубине 800—900 м. Закачка производится через компрессорные скважины (рис. 90, скв. 37). Скважины 37, 39, 51 находятся в пределах основного газового тела хранилища, скв. 80, 60, 75, 11 являются контрольными и расположены на различном расстоянии от центра газохранилища. Из этих скважин был извлечен растворенный в пластовой воде газ, проникший из газового тела по гдовскому горизонту. Был исследован изотопный состав метана из всех указанных скважин.

По полученным данным построен график (см. рис. 90) изменения изо-

где h — глубина залегания газа, отсчитываемая от свода коллекторского горизонта ($h = 0$); $1/G$ — геотермическая ступень ($м/°C$); T_0 — температура в своде пласта-коллектора (K); m_H — масса нейтрона (иначе говоря, разница в массах молекул $C^{13}H_4$ и $C^{12}H_4$) ($кг$); g — ускорение силы тяжести ($м/с^2$); k — постоянная Больцмана ($Дж/°C$). Установленная расчетным путем величина возможной гравитационной дифференциации составляет приблизительно 0.03% на 100 м, что нахо-

точного состава газа (по отношению к закачиваемому в компрессорную скважину) с увеличением расстояния от центра газохранилища. Оказалось, что по мере удаления от места закачки углерод метана обогащается тяжелым изотопом C^{13} , т. е. имеет место эффект, противоположный тому, который можно ожидать при газовой диффузии.

В упомянутой работе было высказано предположение, что механизм разделения изотопов при фильтрации через влажную породу обусловлен преимущественным связыванием (растворением) изотопно легкого метана, вследствие чего изотопно тяжелый метан оказывается подвижнее. Сообщение об этом эффекте на VI симпозиуме по стабильным изотопам [152] вызвало дискуссию с итальянскими исследователями Ф. Газзаррини, Р. Гонфантини и др., которые, проводя опыты с пропусканием метана через сухой бентонит, обнаружили, напротив, обогащение передней порции метана изотопом C^{12} . в связи с чем Ф. Газзаррини в Италии был поставлен специальный опыт с целью определить влияние воды на величину и знак изотопного эффекта фильтрации метана. Метан пропусклся через трубу длиной 13 м, наполненную водой. Оказалось, что передняя порция метана действительно обогащается изотопом C^{13} , что подтвердило результаты экспериментов с газохранилищем и наши предположения в отношении природы наблюдавшегося изотопного эффекта.

В своем выступлении на Амстердамском конгрессе по органической геохимии Ф. Газзаррини по этому поводу сказал: «Мы выполнили в нашей лаборатории некоторые кинетические эксперименты по растворению метана в воде при низких давлениях и получили данные, согласующиеся с данными Э. М. Галимова. Обогащение $C^{13}H_4$ в газовой фазе обязано кинетическому изотопному эффекту, обусловленному более высокой скоростью растворения $C^{12}H_4$. Эти эксперименты имеют, однако, ограниченное значение, поскольку данные, полученные при равновесных условиях, в большей степени отвечают геологическим условиям. Наши полевые наблюдения вполне согласуются с предположением Мейншайна, что в природе $C^{12}H_4$ более мобилен, чем $C^{13}H_4$. Наша интерпретация, основанная на имеющихся сегодня сведениях, говорит в пользу диффузионного механизма, но мы не можем исключить того, что последующие исследования по равновесному растворению изотопных форм метана могут указать на определенный вклад этого механизма в сложный процесс, связанный с миграцией углеводородов» [129, с. 156].

Здесь надо отметить, что диффузионное разделение изотопов также имеет кинетическую природу, поэтому вопрос о равновесии в равной мере относится (или не относится) к обоим типам рассматриваемых изотопных эффектов. Что касается полевых наблюдений итальянских исследователей, то, как отмечалось выше, диффузионный механизм может иметь отношение к фракционированию изотопов в пределах данной газовой залежи, но изменение изотопного состава газа в различных продуктивных горизонтах

по разрезу (увеличение содержания тяжелого изотопа с глубиной) может быть объяснено другими причинами.

Интересно отметить, что Ф. Май и ряд других ученых из ГДР экспериментально обнаружили преимущественную адсорбцию $C^{12}H_4$ на сухом кварцевом песке и на этом основании также сделали вывод, что в природе должна происходить опережающая миграция метана, обогащенного изотопом C^{13} [192]. П. Мюллер и Р. Винхольд [197], исходя из этого эффекта, объяснили обогащенность изотопом C^{13} природного газа в триасовых отложениях (бундзонштайн) месторождения Лангельсальда миграцией газа через 300-метровую толщу из нижележащих пермских отложений (штасфурт-карбонат). Если даже такого рода изотопные эффекты имеют место в природных условиях, предпочтение следует все же отдать, по-видимому, механизму обогащения метана изотопом C^{13} в результате растворения газа в воде, а не адсорбции его сухой породой.

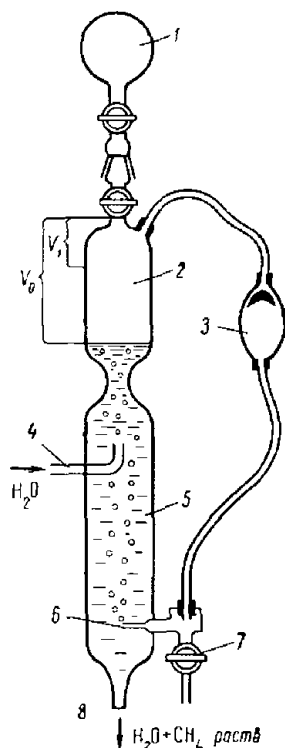


Рис. 91. Устройство для экспериментального определения коэффициентов фракционирования изотопов углерода метана между метаном в газовой фазе и метаном, растворенным в воде

1 — пробоборник; 2 — газосборник; 3 — резиновый циркуляционный насос «груша»; 4 — входной патрубок для воды; 5 — колонка; 6 — напильяр для впрыскивания метана в колонку; 7 — кран для введения метана в систему; 8 — сливной патрубок

Фракционирование изотопов углерода при растворении газа в воде

Для того чтобы оценить действительную роль изотопных эффектов, связанных с перемещением газа в водонасыщенной среде, необходимо установить коэффициент разделения изотопов в системе $CH_4(газ) - CH_4(раствор)$. С этой целью в нашей лаборатории был предпринят описанный ниже эксперимент.

В полностью заполненную водой систему (рис. 91) через кран 7 впускался метан до тех пор, пока он не занимал объем V_0 газосборника 2. Затем кран 7 перекрывался и включалась циркуляция воды. Вода под напором поступала через патрубок 4 и, двигаясь вниз по колонке, сливалась через патрубок 8. Одновременно при помощи резинового насоса 3 обеспечивалась циркуляция метана. Газ из газосборника перекачивался и впрыскивался через напильяр 6 в колонку 5. Здесь пузырьки газа

Экспериментальное определение коэффициента
разделения изотопов углерода в системе
 $\text{CH}_4(\text{газ}) - \text{CH}_4(\text{раствор})$

$\frac{V_0}{V_1}$	$\Delta C^{13}, \text{‰}$	α
1.25	0.01	1.0004
4	-0.03	1.00026
20	-0.11	1.0003
1000	-0.19	1.0003

поднимались навстречу потоку воды, часть газа при этом растворялась и уносилась вместе с водой через сливной патрубок. В результате объем газа в газосборнике постепенно уменьшался, достигая через несколько часов непрерывного перекачивания некоторого заданного объема V_1 .

Коэффициент разделения α , отвечающий фракционированию изотопов в системе $\text{CH}_4(\text{газ}) - \text{CH}_4(\text{раствор})$, можно определить по формуле релеевского истощения, преобразованной для данного случая к следующему виду:

$$\alpha = 1 - \frac{\lg(1 - \Delta C^{13} \cdot 10^{-2})}{\lg \frac{V_0}{V_1}}, \quad (\text{VI.14})$$

где ΔC^{13} — измеренная на масс-спектрометре разница изотопного состава между исходным метаном (занимавшим объем V_0) и метаном, оставшимся в газосборнике (в объеме V_1):

$$\Delta C^{13} = \delta C_{\text{CH}_4(1)}^{13} - \delta C_{\text{CH}_4(0)}^{13}.$$

Результаты эксперимента приведены в табл. 74.

Из табл. 74 прежде всего следует, что метан в газовой фазе ($\text{CH}_4(\text{газ})$) обогащается изотопом C^{13} по сравнению с метаном, растворенным в воде ($\text{CH}_4(\text{раствор})$); это подтверждает упомянутые выше наблюдения.

Величина коэффициентов разделения изотопов α , сопровождающего процессы растворения метана в воде и выделения его из воды в свободную фазу, оказывается равной 1,0003. Она отвечает изотопному смещению в газообразном метане $\Delta C^{13} = \pm 0,03\%$.

Рассмотрим возможную роль эффектов подобного рода в природных условиях на примере следующей модели (рис. 92). Пусть метан из газовой залежи в пласте *I* или метан, генерируемый в газоматеринской толще *Ia*, поступает в коллектор *II*, где имеет место движение пластовых вод. Часть метана при этом растворяется и выносится из газосборной для данной

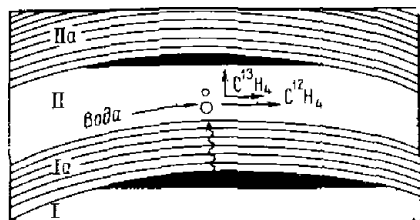


Рис. 92. Схема процесса разделения изотопов углерода метана при вертикальной миграции

I, Ia, II, IIa — пласты

рующего в единицу времени с единицы площади кровли пласта Ia, обозначим q .

Разрешив формулу (VI.11) в отношении ΔC^{13} и принимая во внимание, что в данном случае $V_0 = q$, а $V_1 = V_0 - vH\gamma$, получим:

$$\Delta C^{13} = 10^2 \left[\left(1 - \frac{vH\gamma}{q} \right)^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} - 1 \right]. \quad (\text{VI.12})$$

Если скорость воды велика, т. е. $vH\gamma \gg q$, весь выделяющийся метан практически будет растворяться и уноситься из газосборной зоны. Формирование залежи в пласте II не будет иметь места.

Если скорость воды очень мала, т. е. $vH\gamma \ll q$, то через определенное время произойдет насыщение ее метаном. Дальнейшее проникновение газа через толщу коллектора II не будет сопровождаться изотопным эффектом. В этом случае изотопный состав газа в залежи, формирующейся в пласте II, и газа, поступающего из нижележащих отложений, будет практически одинаковым (если пренебречь отличием, обусловленным пребыванием некоторой части газа в растворенном состоянии в воде). Это отличие практически неуловимо ввиду того, что масса газа в залежи значительно преобладает над массой газа, растворенного в воде.

С точки зрения возможного фракционирования изотопов представляет интерес только случай, когда скорость потока воды и скорость генерации газа соизмеримы.

В исследованных газах Пермского Приуралья метан в турнейских отложениях обогащен приблизительно на 0,2% относительно метана в нижележащих девонских отложениях. Можно подсчитать, при каких условиях произойдет подобное обогащение вследствие рассматриваемого изотопного эффекта, если иметь в виду вертикальную миграцию газа из девона. Приняв скорость движения пластовых вод примерно 10 см/с,

ловушки площади. Оставшийся метан скапливается в подошве покрывки II. Предполагается, что проницаемость покрывки IIa меньше, чем Ia. В противном случае накопление газа происходить не будет.

Количество растворенного газа, переносимого в пласте II единичным столбом воды мощностью H в единицу времени, равно $vH\gamma$, где v — скорость движения воды, γ — растворимость метана в воде при данных условиях. Количество метана, поступающего в этот единичный столб, т. е. генери-

мощность отложений между продуктивными горизонтами девона и турне около 100 м, растворимость метана в воде приблизительно 10^{-4} г/г, коэффициент разделения $\alpha = 1,0003$, получим величину углеводородного потока $q = 5 \cdot 10^{-8}$ г/см². Однако при этом оказывается, что меньше 1% газа, мигрировавшего из девона, достигнет ловушки в турнейских отложениях.

Ясно, что вертикальная миграция может быть эффективной (в смысле ее роли в формировании залежей) лишь при гораздо большей интенсивности перетока. Но это означает соответствующее уменьшение величины изотопических смещений. Следовательно, ни в случае газов Пермского Приуралья, ни в более общем случае — в рамках рассмотренной модели — изотопный эффект, связанный с преимущественным растворением в воде изотопически легкого метана, по-видимому, не оказывает существенного влияния на распространенность изотопов углерода в газах.

Фракционирование изотопов углерода в процессе дегазации нефти

В природных условиях нефть с растворенным в ней газом представляет весьма подвижную систему. При повышении пластового давления или понижения температуры в ходе геологической истории часть газа может перейти в свободное состояние и с течением времени покинуть залежь в результате диффузионного рассеяния. Напротив, если пластовое давление превышает давление насыщения нефти, то она может растворять дополнительные порции газообразных углеводородов, попадающих в ловушку. Поэтому весьма важно знать, сопровождаются ли процессы растворения газа в нефти и дегазации нефти какими-либо изотопными эффектами.

С этой целью был поставлен опыт по дифференциальной дегазации нефти. Нефть с растворенным газом в стандартном пробоотборнике помещалась в устройство для контактной дегазации. Давление в контейнере (пробоотборнике), первоначально поддерживаемое на уровне 150 кгс/см², снижалось несколько ниже давления насыщения, которое составляло для исследуемого образца нефти 89 кгс/см². Выделившиеся в газовую фазу углеводороды разделялись при помощи хроматографической колонки на индивидуальные углеводороды, и изотопный состав их анализировался. Объем первоначально выделившегося газа составлял около 5% общего газа растворенного в нефти. Затем давление в контейнере снижалось до 5 кгс/см². При этом выделялась основная масса растворенного газа. Наконец, при снижении давления до атмосферного отбиралась хвостовая проба растворенного газа, составлявшая по объему, так же как первоначальная, приблизительно 5—6% общего объема газа в нефти.

Как видно из табл. 75, никакого систематического изменения изотопного состава углеводородов, выделявшихся на различных стадиях

Результаты эксперимента по дифференциальной дегазации нефти
(давление насыщения 89 кгс/см²)

Исследуемые угле- водороды	δC^{13} , ‰		
	От 89 до 85 кгс/см ²	От 85 до 5 кгс/см ²	От 5 до 1 кгс/см ²
CH ₄	-4,14	-4,12	-4,10
C ₂ H ₆	-3,22	-3,17	-3,23
C ₃ H ₈	-2,70	-2,67	-2,71
C ₄ H ₁₀	-2,63	-2,61	-2,61

дегазации, не произошло, хотя для метана можно отметить небольшое обогащение изотопом C^{13} (на 0,04%) в той части газа, которая выделилась в последней порции.

Опыт проводился таким образом, что термодинамическое фазовое равновесие не достигалось и полученные результаты отражают не разделение изотопов в системе $CH_{4(газ)} - CH_{4(раствор)}$ или $C_2H_{6(газ)} - C_2H_{6(раствор)}$ и т. д., а изотопный эффект удаления газа с поверхности жидкой фазы.

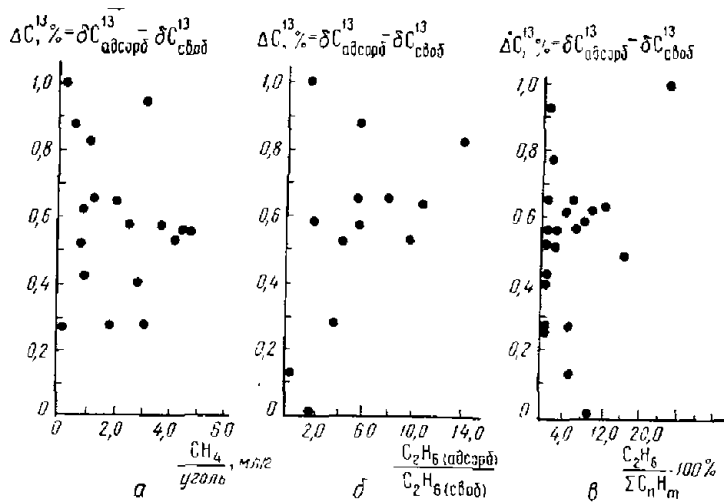
Результаты эксперимента дают основания полагать, что и в природных условиях аналогичные изотопные эффекты незначительны.

Разделение изотопов углерода в системе свободный газ — адсорбированный газ

Каменноугольный газ обычно подразделяют на две категории: свободный газ, образующий газовые скопления в пластах каменного угля, и адсорбированный газ, связанный с углем поверхностными силами. Свободный газ выделяют простым дроблением угля, адсорбированный — обычно при прогреве ($T \approx 120^\circ C$) размельченного угля в смеси с кварцевым песком в вакууме. Доля адсорбированного газа составляет 60—90% всего газа, присутствующего в каменном угле. В его составе обычно значительно выше, чем в составе свободного газа, содержание тяжелых гомологов метана.

Сравнительное изучение изотопного состава свободного и адсорбированного метана показало, что последний относительно обогащен тяжелым изотопом углерода. В углях Воркутинского бассейна это обогащение составляет 0,02—0,1% [28], в углях Рурского бассейна — 0,01—1,0% [128], в углях Довбасса — более 1% [76]. Таким образом, наблюдается устойчивое обогащение адсорбированного метана изотопом C^{13} , в среднем приблизительно на 0,5%.

Рис. 93. Составление величин ΔC^{13} , характеризующих различие изотопного состава углерода адсорбированного и свободного метана с величиной концентрации сорбированного метана в угле (а), отношения концентраций адсорбированного и свободного этана (б) относительного содержания этана в свободном газе (в),



Имеющиеся данные показывают, что величина изотопного эффекта, т. е. величина различия между изотопным составом адсорбированного и свободного метана, не зависит от содержания в угле метана (рис. 93, а) и этана (рис. 93, в), а также от отношения концентраций этана в составе адсорбированного и свободного газа (рис. 93, б), т. е. от параметров, характеризующих интенсивность соответственно газообразования и генерации тяжелых углеводородов, «поверхностную активность» угля. Нет также связи с возрастом и степенью метаморфизма угля. Таким образом, отсутствуют какие-либо зависимости, которые могли бы послужить ключом к пониманию причины наблюдаемого изотопного эффекта.

Предположительно обеднение адсорбированного метана изотопом C^{12} можно приписать эффекту десорбции. С кинетической точки зрения вполне приемлемо предположение, что процесс перехода метана с активной поверхности угля в свободную фазу совершается с некоторым преимуществом для $C^{12}H_4$ перед $C^{13}H_4$. Но следует иметь в виду, что при обратном процессе адсорбции изотопически легкий метан имеет те же кинетические преимущества, поэтому изотопный эффект десорбции практически должен быть полностью снят обменом. Лишь при быстром удалении газа из угля возможно заметное проявление эффекта десорбции. В геологических условиях скорость газоотдачи, очевидно, значительно ниже скорости адсорбционно-десорбционного обмена.

Изотопический эффект при регенерации углерода в твердой фазе из газа

Для объяснения различия изотопного состава свободного и адсорбированного угольного метана, а также некоторых других случаев обогащения тяжелым изотопом каменноугольного метана может быть привлечен механизм обнаруженного нами гетерогенного изотопного эффекта в системе $C-CH_4$ [31. 93]. Напомним, что этот эффект наблюдался при синтезе алмаза и графита из метана, причем алмаз обогащался в экспериментах приблизительно на 2,5% изотопом C^{13} , а графит (углерод сажи) — на 2,0—2,5% изотопом C^{12} относительно исходного метана.

При наращивании твердого углерода за счет углерода метана, если масса углерода в газовой фазе сопоставима с массой регенерирующегося в уголь метана, углерод метана может существенно обедняться изотопом C^{12} вследствие упомянутого гетерогенного изотопного эффекта. Обоснование такого механизма с количественной стороны не вызывает затруднений. Но в этом случае приходится принять, что в углефикациином процессе происходит не только генерация метана, но и обратный процесс осаждения углерода метана в уголь. Однако в этом предположении нет ничего, что противоречило бы установленным фактам. Скорее напротив. Известно, что метан быстро обменивает свой углерод с углем, что и означает в прямом процессе переход метана в уголь.

М. Б. Нейман [85] изучал обмен CH_4 и CO с углем, используя радиоизотоп C^{14} . При введении $C^{14}O$ в реакционный сосуд, содержащий угольную сажу, удельная активность угля после 2-часовой экспозиции равнялась 0,068 мккюри ммоль, а после 4-часовой возрастала до 0,1 мккюри ммоль (при первоначальной удельной активности CO — 7,2 мккюри/ммоль), что свидетельствовало о достаточно быстром обмене в реакции $C^{14}O + C \rightarrow C^{14} + CO$. Аналогичным образом было показано наличие обмена в реакции $C^{14} + CH_4 \rightarrow C^{14}H_4 + C$. Таким образом, вполне возможно химическое «наращивание» угля за счет углерода метана.

В природных условиях регенерация твердой фазы углерода за счет газообразной имеет место при образовании псевдоморфоз графита. Вероятно, определенная роль принадлежит этому процессу в образовании нацело замещенных углеродом ископаемых растительных остатков, а также в формировании бесструктурных ингридиентов каменных углей.

Таким образом, обогащение изотопом C^{13} адсорбированного метана и образование метана, изотопно более тяжелого, чем исходный уголь (например, в некоторых антрацитах), можно, по крайней мере отчасти, рассматривать, как результат химического перехода части адсорбированного метана в уголь. Вследствие гетерогенного изотопного эффекта в системе $C-CH_4$, который, как было показано, приводит к концентрированию изотопа C^{12} в твердой фазе, оставшийся в адсорбированном состоянии метан обогащается изотопом C^{13} . Конечно, не следует преувеличивать

геологическое значение процесса регенерации твердой фазы из газа; речь может идти лишь о некотором пространственном перераспределении углерода угля и увеличении степени его гомогенизации.

Диссипативное фракционирование изотопов

В осадочных породах происходит непрерывное рассеяние газов. Важно определить, в какой мере этот процесс способен оказать влияние на изотопный состав газа, остающегося в залежи. Решение этой задачи в общем виде на основе уравнения диффузии требует знания ряда параметров, которые нелегко оценить, и сопряжено с громоздкими выкладками. Однако необходимость в этом отпадает, если принять правдоподобное допущение, что скорость генерации газа в осадочных породах равна скорости его рассеяния, т. е. в течение определенных отрезков геологического времени среднее содержание газа в осадочном разрезе сохраняется на более или менее постоянном уровне.

Тогда, как легко заметить, рассматриваемый процесс становится аналогичным процессу фракционной «перегонки с постоянным уровнем», для которого известно уравнение:

$$\ln \frac{\alpha - 1}{\alpha - N/N_0} = \frac{V}{\alpha V_0},$$

где V_0 — содержание газа в осадочном разрезе; V — общее количество генерированного (рассеянного) газа за расчетный промежуток времени; α — коэффициент разделения изотопов; N/N_0 — соотношение изотопных составов газа в расчетный момент и первоначального газа, которое и представляет величину изотопного смещения ΔC^{13} .

Важное свойство этого выражения состоит в том, что изотопное смещение не может превысить коэффициент разделения изотопов и в пределе (при $V \rightarrow \infty$) стремится к нему. Таким образом, при помощи записанного выше уравнения можно независимо от реального механизма процесса, градиента распределения изотопов по разрезу, концентраций газов, скоростей их образования и течения оценить предельно возможное изотопическое смещение в газе в результате диссипативного процесса, если известен коэффициент разделения изотопов в элементарном процессе.

Поскольку процесс рассеяния носит диффузионный характер, то в качестве коэффициента разделения, очевидно, следует принять величину α , характеризующую диффузию газа в естественных условиях. Эта величина практически не измерена.

Если предположить, что фракционирование изотопов в процессе рассеяния близко по характеру к разделению изотопов при удалении метана водой (как в описанном выше опыте), то соответствующий коэффициент $\alpha = 1,0003$. В этом случае результирующее изотопическое смещение

стационарного диссипативного процесса имеет величину всего $-0,03\%$. Если ориентироваться на «сухую диффузию» и принять величину $\alpha \approx 0,997$, отвечающую изотопическому смещению метана при пропускании через сухой бентонит, то в соответствии с изложенным выше максимальное обогащение метана тяжелым изотопом по причине его рассеяния не превысит $+0,3\%$.

Таким образом, изменение изотопного состава газа в залежи в результате стационарного диссипативного процесса невелико.

Оценка условий образования и миграции газов по изотопному составу

Принципы генетической идентификации газов

Проведенные выше данные позволяют сделать заключение, что изотопические эффекты, обусловленные миграцией (диффузия, растворение в воде, дегазация), невелики по сравнению с изотопными смещениями, вызываемыми генетическими причинами. Это сужает возможности прямого использования изотопных эффектов, например для оценки направления миграции. Но, с другой стороны, именно незначительность изотопных эффектов, связанных с процессом перемещения газов, дает возможность широко использовать изотопные сведения для генетической идентификации газов, а значит, и для суждения о наличии и характере миграции.

На рис. 94 изображена схема распространенности изотопов углерода метана в газах различного происхождения. Во многих случаях диапазоны вариаций δC^{13} метана перекрываются. Однако, исходя из механизма образования метана, можно ввести в рассмотрение дополнительные признаки, которые в совокупности с данными об изотопном составе метана могут помочь более точно установить генезис газа. Газы микробиологического происхождения (область I распространенности изотопного состава метана) трудно отличить от газов, образующихся в результате химической деструкции слабоизмененного органического вещества (область II). В обоих случаях газы содержат изотопно весьма легкий метан. Более высокие гомологи метана отсутствуют. Однако изотопное смещение, обусловленное деятельностью бактерий, практически не зависит от состояния исходного субстрата, поэтому изотопно легкий метан микробиологического происхождения может генерироваться в породах, содержащих сильно углефицированное вещество. Подобная ситуация возникает при выходе на поверхность древних отложений. Примеры такого рода рассматривались выше. К категории биохимических следует относить также газы, содержащие метан, особо обогащенный изотопом C^{12} ($\delta C^{13} \approx -7,0\%$ и меньше).

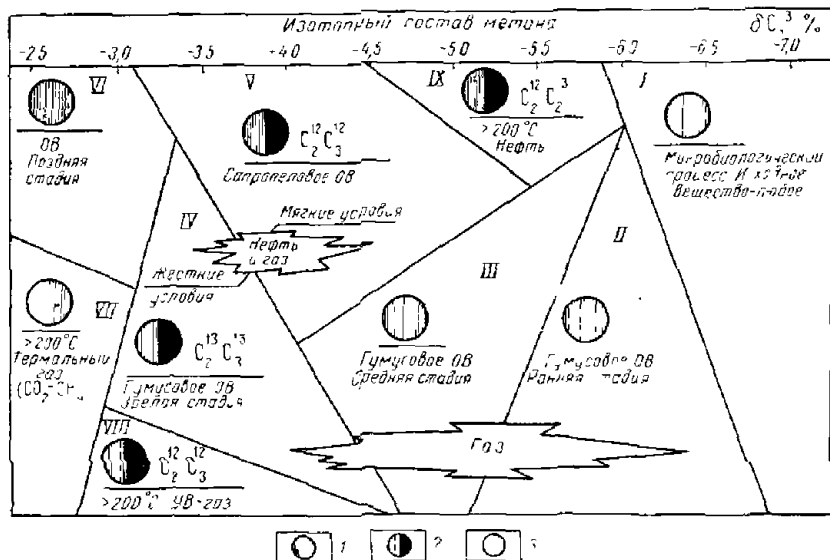


Рис. 94. Схема генетической идентификации газа по данным его изотопного и химического состава (I—IX — области, отвечающие различным генетическим категориям газа).

1 — $\text{CH}_4 > 90\%$; 2 — $\text{C}_2 - \text{C}_4 > 10\%$; 3 — $\text{CO}_2 > 50\%$; C_2^{12} и C_2^{13} , C_3^{12} и C_3^{13} — относительное обогащение легким или тяжелым изотопом углерода соответственно этана и пропана

В зависимости от стадии утлефикации, с которой связана степень внутримолекулярной неоднородности органического вещества, может образовываться метан весьма различного изотопного состава: от изотопно легкого (область II) до изотопно наиболее тяжелого (область VI).

Обогащенность тяжелым изотопом углерода метана, образующегося на зрелой стадии катагенеза органического вещества, обусловлена включением радикального механизма. Радикально-сопряженный характер реакций присущ нефтеобразовательному процессу, поэтому изотопно тяжелый метан в этом случае получается вместе с более высокомолекулярными углеводородами. Такой метан можно считать сингенетичным нефти. Изотопы углерода в этане, пропане, бутане распределяются с нормальной последовательностью. Можно лишь ожидать, что углеводороды более ранней стадии процесса окажутся в среднем изотопически легче. Поэтому этан и пропан, генерируемые органическим веществом сапропелевого типа (область V), должны быть несколько богаче изотопом C^{12} , чем те же углеводороды, генерируемые органическим веществом гумусового

типа (область IV), для которого этап развития радикальных реакций наступает несколько позже — на более высокой стадии зрелости, чем для обогащенных липидами сапропелей. На рис. 94 это отражено в формулах распределения изотопов углерода в этане и пропане — $C_2^{12}C_3^{12}$ (V категория) и $C_2^{13}C_3^{13}$ (IV категория).

Если акцентировать внимание на характере органического вещества, а на условиях его превращения, то можно сказать, что газы, относимые к категории V, образуются в более мягких температурных условиях, чем газы категории IV.

Изотопно легкий метан получается в результате деструкции углеводородов нефти (область IX). Этот процесс реализуется, если нефтяная залежь подвергается термальному метаморфизму. Причиной высоких изотопных смещений в этом случае является кинетический изотопный эффект. Углеводороды нефти в отличие от обладающего полимерной структурой органического вещества образуют продукты диссоциативных реакций с «нормальным» кинетическим изотопным эффектом. Газ такого происхождения в отличие от других изотопно легких газов содержит высокомолекулярные углеводороды, характеризующиеся дополнительной особенностью — обогащенностью тяжелым изотопом пропана (формула распределения $C_2^{12}C_3^{13}$). Последнее отличает этот газ от углеводородных газов, генерируемых сапропелевым органическим веществом на ранней стадии углефикации (область V).

Метан, генетически связанный с углями высокой степени метаморфизма (антрацитовой стадии), обогащен тяжелым изотопом вследствие достижения органическим веществом изотопной однородности (сводится к нулю изотопное смещение, обусловленное внутримолекулярным распределением изотопов), а также благодаря низким значениям кинетических изотопных эффектов, обусловленных механизмом газоотделения «слоя за слоем». Газ такого происхождения (область VI) в отличие от изотопно тяжелого метана, сингенетичного с нефтью, обеднен высшими гомологами.

Метан, относящийся к термальным газам (область VII), обогащен тяжелым изотопом в результате постгенетических процессов. Изотопный состав его обусловлен обменом в системе CO_2-CH_4 . Первоначально этот метан мог быть любого происхождения и любого изотопного состава. При изотопном составе CO_2 , оцениваемом в среднем величиной $\delta C^{13} = -0,7\%$, в условиях равновесного обмена при температуре $>200^\circ C$ метан приобретает изотопный состав, характеризующийся $\delta C^{13} = -2,5\%$. Для того чтобы вторичный термодинамический изотопный эффект мог существенно сказаться на изотопном составе метана, необходимо большое количество углекислоты. Поэтому метан, обогащенность которого тяжелым изотопом обусловлена обменом в термальных условиях, должен отличаться присутствием в составе газа заметного количества углекислоты.

Своеобразный изотопный состав должны иметь углеводороды газовой

залежи, подвергшейся термальному метаморфизму (область VIII). В результате изотопного обмена в системе $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_{10}$, который при температуре 150—200° С совершается в геологически короткое время, изотопный состав всех углеводородов окажется сближен. Контролирующим будет изотопный состав наиболее распространенного гомолога. В частности, если в составе газа преобладает метан, возможно образование изотопически весьма легких этана и пропана ($\text{C}_2^{12}\text{C}_3^{12}$).

Приведенная схема распространенности δC^{13} метана в газах различного генезиса [см. рис. 94] представляет собой в некотором роде палетку, которой можно воспользоваться для генетической идентификации газа. Допустим, например, что анализ изотопного состава метана дал $\delta\text{C}^{13} = -5,0\%$. Такой метан может образоваться за счет органического вещества гумусового типа на средней стадии его углефикации (область III), за счет сапропелевого органического вещества более ранней стадии углефикации (V) или в результате термальной деструкции углеводородов нефти (IX).

Далее следует обратиться к углеводородному составу газа. Если в составе газа этан и другие более высокомолекулярные углеводороды отсутствуют или содержание их мало, можно сделать вывод о происхождении газа путем (III), если же содержание этих углеводородов значительно ($\geq 10\%$), предпочтение следует отдать случаям (V) и (IX). Для того чтобы в свою очередь выделить один из последних, необходимо исследовать изотопный состав этана и пропана. Как видно из палетки для газа, образовавшегося в результате термального метаморфизма нефтяной залежи или битуминозных сланцев, характерен изотопно тяжелый пропан.

Рассмотренные случаи, конечно, далеко не охватывают всего многообразия геологических ситуаций. Но в целом, очевидно, можно согласиться, что изотопные данные позволяют получить определенную информацию о происхождении газов, если исходить из понимания причин и механизмов, лежащих в основе формирования изотопного состава газа.

Следует подчеркнуть, что поскольку изотопный состав газа контролируется прежде всего первичными (генетическими) факторами при значительно меньшей роли таких вторичных факторов, как взаимодействие (обмен) со средой или условия залегания, правильно ставить вопрос именно о генетической, а не морфологической идентификации газов. Имя в распоряжении изотопный анализ пробы газа, нельзя в общем случае определить, к какого типа залежи принадлежит этот газ (газовой, газонефтяной или нефтяной), в каком состоянии он находится — растворенном или в свободном.

Как видно из рис. 64, диапазоны вариаций изотопного состава метана в морфологически различных газах в значительной степени совмещены. Легко привести и конкретные примеры. Так, метан из газовых залежей Южной Италии имеет δC^{13} от $-5,5$ до $-6,5\%$, в то время как метан из

газовых залежей северо-западных районов ФРГ характеризуется в среднем величиной $\delta C^{13} = -2,5\%$. Точно так же метан в составе попутного газа только в исследованных нами нефтяных залежах Пермского Приуралья имеет изотопный состав, изменяющийся от $-3,2$ до $-5,8\%$. В связи с этим нельзя не отметить, что несколько упрощенный подход некоторых исследователей, например Ф. А. Алексеева, рекомендуя изотопный анализ метана в качестве критерия для выделения газовых, газонефтяных и нефтяных залежей, чреват ошибками.

Определение миграционного происхождения газов

Различные по условиям образования (а следовательно, отличные по изотопному составу) газы могут относиться к одному морфологическому типу. Не менее существенно и то, что совместно образовавшиеся углеводороды нефти и газа могут быть в ходе геологической истории разобщены.

В результате миграционных и диссипативных процессов нефтяная залежь может потерять первичный, генетически связанный с нефтью газ (с изотопно тяжелым метаном, свойственным нефтеобразовательному процессу), и приобрести газ другого происхождения, например с изотопно легким метаном ранней стадии метаморфизма органического вещества.

Сказанное в предыдущей главе относительно роли сейсмического фактора в механизме миграции и аккумуляции углеводородов, а также вытекающее, в частности из изотопных данных, представление о значительной роли диссипативных процессов, позволяют наметить следующие существенные типы пространственной дифференциации нефти и газа:

1) генетическая, вызванная тем, что в зависимости от стадии метаморфизма органического вещества и внешних условий этапы преимущественного нефтеобразования и газообразования смещены во времени;

2) эмиграционная, обусловленная тем, что осуществление первичной миграции и аккумуляции газов требует менее жестких условий сейсмичности, вследствие чего при развитии бассейна в относительно спокойной тектонической обстановке процесс накопления углеводородов может ограничиться образованием только газовых залежей;

3) миграционная, связанная с различием физических свойств нефти и газа, приводящим при миграции к разобщению фаз, в частности по принципу дифференциального улавливания Максимова — Гассоу;

4) диссипативная, обусловленная различной скоростью рассеяния жидких и газообразных углеводородов, что в случае первоначально нефтегазовой залежи рано или поздно приводит (в зависимости от свойств покрышек или, применяя более общий термин, предложенный Робертсом, от компетентности ловушек) к полной потере газовой фазы и образованию остаточных нефтяных залежей.

Вследствие существенно различной диффузионной подвижности газообразных углеводородов и высокомолекулярных углеводородов нефти

она может сохраняться в коллекторе в течение длительного геологического времени, в то время как газ сравнительно быстро будет утерян. Судя по результатам подсчета, основанного на скорости диффузионного рассеяния газов, а также результатах изотопного анализа углерода газов, большая часть газа, образовавшегося в допалеогеновое время, вероятно, была утеряна осадочными породами. Иначе говоря, древним нефтям, например палеозойского возраста, по-видимому, сопутствует несингенетичный газ, а регенерированный в более позднее время. Отсюда следует, что лишь нефтегазоносные территории, приуроченные к сейсмически активным зонам молодой складчатости или новейших подвижек фундамента, могут содержать сингенетичные залежи нефти и газа. Нефтеносные бассейны древних платформ, время нефтегазоаккумуляции в которых связано с ранним тектогенезом, содержат только нефтяные месторождения либо газовые скопления, являющиеся результатом наложения более позднего процесса газообразования. Этим, возможно, объясняется различное распределение нефтяных и газовых месторождений на молодых и древних платформах: увеличение газоносности от краевого прогиба к платформе на первых, уменьшение газоносности в этом направлении — на вторых.

Рассмотренная выше генетическая схема формирования газов ставит в прямое соответствие изотопный состав их с характером исходного вещества, степенью его превращенности, условиями газогенерации. Однако картина в значительной степени осложняется последующими миграционными и диссипативными явлениями. В результате газы могут оказаться в условиях, сильно отличающихся от обстановки их образования, и, как следствие, изотопный состав их будет находиться в контрасте с характеристикой вмещающих отложений. Именно такая контрастность может служить основой для суждения о миграции газа.

В верхней зоне осадочных пород генерируется метан, обогащенный легким изотопом углерода. Появление изотопно тяжелого метана в поверхностных отложениях могло бы свидетельствовать о наличии продуктивных горизонтов на больших глубинах. Однако на этот признак не приходится особенно рассчитывать. Для того чтобы возникло ярко выраженное смещение изотопного состава газа в покровных отложениях, подток изотопно тяжелого метана из глубины должен быть настолько значительным, что залежь истощилась бы в геологически короткое время.

С большим успехом различие изотопного состава поверхностных газов и газов более глубокого залегания можно использовать в технических целях, например для контроля за герметичностью покрышек подземных газохранилищ. Совместно с В. Н. Дахновым мы разработали способ обнаружения утечек из газохранилищ, сущность которого видна из следующего примера его применения.

На Колпинском хранилище газа после пробной закачки были обнаружены газопроявления в четвертичных покровных отложениях.

Коллектором газохранилища здесь служит песчаный пласт, точнее три пласта гдовского горизонта, залегающего на глубине 270—290 м. Необходимо было выяснить, являются ли указанные газопроявления следствием перетока газа из пласта-коллектора или это природный газ, генерируемый непосредственно в четвертичных отложениях. Как известно, при небольшой утечке не всегда удастся выяснить, имеет газ, фиксируемый в контрольных скважинах, местное происхождение или он поступает из газохранилища. Иногда в таких случаях прибегают к использованию радиоактивных изотопов, т. е. к методу меченых атомов. Этот метод дает надежные результаты, но имеет и существенные недостатки: требуется закачка в пласт в больших количествах дорогостоящего радиоактивного препарата, применение радиоактивных изотопов бывает нежелательным из санитарно-гигиенических соображений. Изотопный состав метана из покровных отложений составлял $-4,08\%$, что выходит далеко за пределы величин δC^{13} , характеризующих метан, сингенетичный покровным отложениям (δC^{13} от $-5,0$ до $-7,5\%$). Продуктивные горизонты крупных газонефтяных месторождений, поставляющих природный газ в промышленные центры, т. е. тот газ, который закачивается в подземные газохранилища, залегают, как правило, на глубине значительно больше 500 м, и метан в них имеет δC^{13} от $-3,4$ до $-5,0\%$ при средней величине $-4,2\%$. Контрольный анализ газа из газохранилища дал для изотопного состава метана величину $\delta C^{13} = -4,19\%$. В результате был сделан вывод об аллохтонном происхождении газа в исследованных газопоявлениях и утечке его из газохранилища.

Обнаружение изотопически тяжелого метана в отложениях, где органическое вещество отвечает относительно низкой степени углефикации, может свидетельствовать о миграционном происхождении этого газа. Газ подобного изотопного состава может быть генетически связан с нефтями, углями высокой степени метаморфизма или относиться к термальным газам. Пользуясь палеткой [см. рис. 94], можно произвести более детальное распределение. Газ, сингенетичный с нефтью, помимо обогащенного тяжелым изотопом метана, содержит повышенное количество этана и пропана. Газ, генетически связанный с углями высокой степени метаморфизма (антрацитовый стадии), характеризуется изотопно тяжелым метаном, но обеднен высшими гомологами его. Термальные газы обогащены двуокисью углерода.

Выяснив генезис газа, можно, сообразуясь с геологическим строением района и фациальным составом отложений, указать его конкретный источник, а следовательно, в значительной мере определить направление, а иногда время миграции.

Обнаружение изотопически легкого газа в отложениях, где органическое вещество находится на сравнительно поздней стадии углефикации, может свидетельствовать о существовании латеральной миграции из зоны,

где органическое вещество подверглось менее длительному и менее интенсивному метаморфизму, если, конечно, такое предположение допустимо из геологических соображений.

Изотопно легкий метан может образовываться в породах, содержащих глубокометаморфизованное органическое вещество, если эти породы оказались приподняты и характеризуются относительно раскрытым гидродинамическим режимом. В этом случае источником газа могут быть не углефицированные остатки органического вещества пород, а менее измененные компоненты «молодого» органического вещества, поступающие с пластовыми водами. Если такие породы залегают на глубине, достигаемой для микрофлоры, независимо от характера исходного углерода, образуется изотопно легкий метан биохимического происхождения.

Изотопно относительно легкий метан получается в результате деградации углеводородов нефти. Метан, являющийся продуктом превращения нефти, в общем балансе газов играет незначительную роль. Но обнаружение такого метана может служить указанием на наличие нефтяных залежей в глубоко погруженных отложениях. В отличие от других изотопно легких газов газ такого происхождения содержит много этана и пропана. По-видимому, характерным свойством газа, образующегося как продукт природного крекинга нефтей, является также аномальная обогащенность изотопом C^{13} пропана. Может встречаться пропан изотопно тяжелее бутана и тяжелее углеводородов нефти в среднем.

Кроме нефти, газ, содержащий изотопно легкий метан, с аналогичной характеристикой содержания и изотопного состава этана, пропана, и бутана, может генерироваться битуминозными сланцами в тех же условиях, в которых протекает природный крекинг нефтей.

Распределение изотопов углерода в газах по площади нефтегазоносной области. Реконструкция процессов формирования залежей на территории Пермского Приуралья

На рис. 95 приведены таблички с характеристикой попутных газов нефтяных месторождений Пермского Приуралья, проставленные в соответствии с расположением этих месторождений на исследованной территории. Схема составлена для газов яснополянского подъяруса по результатам анализов, включенных в табл. 6, к которой следует обращаться за дополнительными сведениями.

Обратимся прежде всего к величинам δC^{13} , характеризующим изотопный состав метана. Никакой закономерности в распределении по площади этих величин, взятых в отдельности, обнаружить нельзя. Для яснополянских нефтей Пермской области, как было показано в гл. IV, существует четкая дифференциация на северо-западное поле распространенности изотопно легких нефтей и юго-восточное поле — изотопно тяжелых нефтей

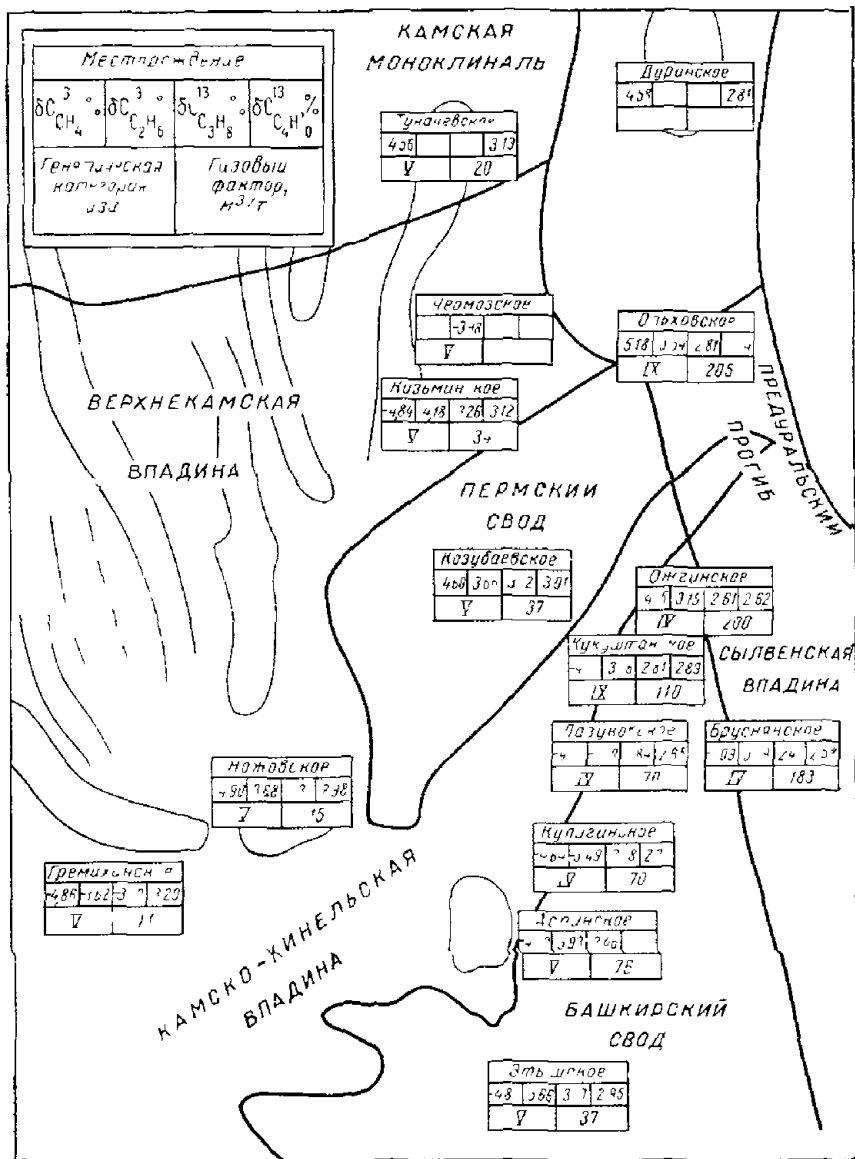


Рис 95. Выделение генетических типов газов яснополянского продуктивного комплекса на территории Пермского Приуралья путем комплексной интерпретации данных на основе предложенной схемы генетической идентификации газов (см. рис. 94)

с границей, проходящей приблизительно по южному борту Камско-Кинельской системы прогибов [см. рис. 33 и 34]. В данном случае как в той, так и в другой части области имеются изотопно легкие и изотопно тяжелые газы (по метану). В районе Предуральского прогиба, например, тоже имеются газы, содержащие как изотопно легкий метан (Ольховское месторождение, $\delta C^{13} = -5,18\%$), так и изотопически тяжелый метан (Бруснянское месторождение, $\delta C^{13} = -4,09\%$).

Попробуем теперь произвести интерпретацию изотопных данных на основе генетической схемы, представленной на рис. 94. Ольховская нефть содержит газ, который по изотопному составу метана ($\delta C^{13} = -5,18\%$) может быть отнесен к генетической категории IX, V или III. Из табл. 60 видно, что в составе газа обильно представлены углеводороды C_2-C_4 . Следовательно, вариантность генетической принадлежности газа следует сузить до категорий IX и V.

Обратимся к изотопному составу углерода более высоких гомологов метана. Этан обогащен легким изотопом ($\delta C^{13} = -3,54\%$). В качестве разграничивающей изотопно тяжелый и легкий этан можно принять величину $\delta C^{13} = -3,30\%$. Пропан обогащен тяжелым изотопом ($\delta C^{13} = 2,81\%$). В качестве разграничительной для пропана примем величину $\delta C^{13} = -3,00$. Таким образом, распределение изотопов в этих углеводородах отвечает формуле $C_2^{12}C_3^{13}$, характеризующей газ категории IX.

Недалеко от Ольховского месторождения (в пределах Васильевского вала, примыкающего к зоне Предуральского прогиба) находится Кузьминское месторождение, яснополянская залежь которого содержит, так же как и на Ольховском месторождении, относительно изотопно легкий метан ($\delta C^{13} = -4,84\%$). Этан в составе газа Кузьминского месторождения характеризуется величиной $\delta C^{13} = -4,18\%$, пропан — величиной $\delta C^{13} = -3,26\%$, бутан — величиной $\delta C^{13} = -3,12\%$. Таким образом, все углеводороды изотопно легкие. Распределение изотопов в углеводородах отвечает формуле $C_2^{12}C_3^{12}$, характеризующей газ категории V. В составе попутного газа Бруснянского месторождения метан изотопно тяжелый ($\delta C^{13} = -4,09\%$). В соответствии с рис. 94 он может быть отнесен к категориям V, IV, VIII. Этан ($\delta C^{13} = -3,09\%$), пропан ($\delta C^{13} = -2,45\%$) и бутан ($\delta C^{13} = -2,58\%$) явно обогащены тяжелым изотопом углерода, что позволяет охарактеризовать распределение изотопов углерода в индивидуальных углеводородах этого газа формулой $C_2^{13}C_3^{13}$ и, следовательно, отнести его к генетической категории IV.

Интерпретируя аналогичным образом данные о составе газов месторождений, указанных на рис. 95, можно отнести эти газы к той или иной генетической категории в соответствии с классификацией по схеме рис. 94. Для яснополянских газов большинства месторождений Пермского Приуралья, расположенных к западу от Предуральского прогиба, несмотря на значительный диапазон вариаций изотопного состава газообразных

углеводородов, характерна одна и та же генетическая категория V. В пределах Предуральского прогиба, по крайней мере исследованных его частей — Сылвенской депрессии и Косьюинско-Чусовской седловины, а также на северо-восточном склоне Башкирского свода, непосредственно примыкающего к Предуральскому прогибу, газы относятся к категориям IV и IX.

Газы категории V, причем с изотопным составом метана δC^{13} от -4.5 до -4.9% , образуются на сравнительно ранних стадиях метаморфизма органического вещества, обогащенного липидным материалом. Генерация углеводородов происходит в сравнительно мягких условиях. Газы, относимые по изотопному составу к категории IV, получаются на более поздних стадиях метаморфизма органического вещества (отвечающего маркам углей Г, Ж) и в более жестких температурных условиях. Наконец, газы категории IX — это газы, образующиеся в результате превращения углеводородов нефти, например при термальном метаморфизме нефтяной валежи.

Таким образом, газы категорий IV и IX, распространенные в пределах Предуральского прогиба в зоне, примыкающей к нему, в генетическом отношении объединены тем, что формируются в жестких температурных условиях и этим отличаются от образующихся в мягких условиях газов (категория V), распространенных в пределах платформенной части территории.

Если обратиться к современным условиям залегания соответствующих залежей, имея в виду глубину погружения отложений и температурные условия в недрах, то можно убедиться, что эти условия в среднем одинаковы для залежей, газ которых отнесен к различным генетическим категориям. Так, нефтяная залежь в яснополянских отложениях Ольховского месторождения находится на глубине 1840 м, Кукуштанского — 1700 м (газы категории IX), Ожгинского — 1620 м, Кулдинского — 1610 м, Бруснянского — 1610 м (газы категории IV). Залежи, в которых были встречены газы, отнесенные к категории V, находятся приблизительно на таких же глубинах, например Тукачевское месторождение — 1720 м, Кузьминское — 1730 м, Чермозское — 1810 м, Козубаевское — 1580 м, Аспинское — 1520 м и т. д. Следовательно, генетическое различие газов в пределах рассматриваемой территории обусловлено миграционным происхождением, по крайней мере газов некоторых генетических категорий.

Очевидно, что газы категории V, образующиеся в относительно мягких условиях (которым соответствуют и современные условия их залегания), являются, так сказать, автохтонными, возможно, сингенетическими тем нефтям, в которых они пребывают. Вероятно, большая часть их в течение геологического времени рассеялась. Что касается газов категорий IV и IX, образующихся в жестких температурных условиях, то логично предположить, что они мигрировали из глубоко погруженных отложений Предуральского прогиба, где указанные условия имеются.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что для нефтей, попутные газы которых отнесены к категориям IV и IX, характерны весьма высокие значения газовых факторов (см. рис. 96). В совокупности со сказанным выше это позволяет представить следующую картину формирования газов по площади. Очевидно, свободный газ, образовавшийся вместе с углеводородами нефти в период формирования нефтегазоносности Пермского Приуралья, в последующее время был почти полностью утерян. (Напомним, что в гл. IV мы пришли к выводу, что формирование нефтяных залежей на территории Пермского Приуралья было связано с сейсмической активностью, сопровождавшей герцинской тектогенез.) Этот позднепалеозойский газ сохранился лишь в растворенном состоянии в нефти, обуславливая характерные для нефтей платформенной части территории небольшие значения газового фактора ($10-30 \text{ м}^3/\text{т}$). Принадлежность газа к генетической категории V свидетельствует о том, что образование нефти и газа происходило в относительно мягких условиях из органического вещества сапропелевого типа.

В Предуральском прогибе под мощной толщей пермских солевых отложений газ накапливался в более позднее время, уже после консолидации земной коры на этом участке. Он мог здесь образовываться как за счет органического вещества, находящегося в это время и в этих условиях на стадии более глубокого метаморфизма (газ категории IV), так и вследствие метаморфизма нефтей, оказавшихся на значительных глубинах (газ категории IX). В результате миграции газов в нефтяные месторождения, расположенные в пределах прогиба и примыкающих к нему территорий, произошла смена их генетических типов в нефтях соответствующих месторождений. Одновременно благодаря поступлению газа более молодой генерации произошло существенное увеличение газового фактора нефтей в месторождениях восточной части области, что привело также к некоторому изменению свойств нефтей, главным образом уменьшению их плотности, вязкости, удалению части асфальтово-смолистых компонентов, не способных удерживаться в нефти, сильно обогащенной легкими метановыми углеводородами, и, как следствие этого, к уменьшению содержания серы, потери порфиринов, т. е. как раз к тем качественным изменениям нефтей Пермского Приуралья, которые отмечают Н. Я. Пьянковым и другими исследователями.

В гл. IV были рассмотрены вопросы формирования нефтяных залежей и миграции нефти в пределах Пермского Приуралья. При этом выявилась пространственная дифференциация яснополянских нефтей на нефти, относящиеся к месторождениям северо-западного (изотопно легкие) и юго-восточного (изотопно тяжелые) полей. Предполагалось, что формирование залежей нефти юго-восточного поля происходило путем миграции ее в направлении с юго-востока на северо-запад из погруженных отложений Юрезано-Сылвенской депрессии и восточного склона Башкирского свода

вплоть до юго-восточной границы Камско-Кинельской впадины, преградившей путь миграционному потоку в пределах нижнекаменноугольных отложений. Ловушки в пределах северо-западного поля, включающего месторождения самой Камско-Кинельской впадины и частично ее юго-восточного борта, Пермского свода, Вятско-Камской впадины, зацелились иным путем и из другого источника, именно — в результате разнонаправленной локальной миграции из нефтематеринских отложений, развитых в самой зоне нефтегазоаккумуляции.

Распределение газов по изотопному составу (по генетическим категориям), как мы видим, совершенно отлично от распределения нефтей. Большинство газов платформенной части Предуральского прогиба относится к категории V независимо от генетической принадлежности соответствующих нефтей. В то же время нефть Ольховского месторождения, расположенного в прогибе, содержащая весьма специфический по своим свойствам газ (категория IX), не отличается по изотопному составу от нефтей других яснополянских залежей северо-западного поля. Точно так же Ожгинское, Кулигинское, и другие месторождения, газ которых отнесен к генетической категории IV, по изотопному составу нефти относятся к типичным месторождениям юго-восточного поля.

Таким образом, газы Пермского Приуралья, как показывают результаты изотопных исследований, имеют свою, отличную от нефтей, геологическую историю. Становление газонасыщенности происходило путем наложения на древнее (позднепалеозойское), в значительной степени исчерпавшее себя в результате диссипативных процессов, газовое поле газов более молодой генерации, образующихся в погруженных отложениях Предуральского прогиба. В направлении с запада на восток наблюдается смена генетических типов газа (см. рис. 95), а также увеличение газонасыщенности нефтей, т. е. возрастание влияния наложенного газового потока.

На основе полученной картины формирования залежей Пермского Приуралья можно сделать некоторые прогнозы. Устанавливаемый по изотопному составу углерода факт миграции газов из Предуральского прогиба делает перспективным расширение геологопоисковых работ на этой территории.

Существенно, что поступающие из погруженных отложений Предуральского прогиба газы относятся не к VI или VII категории (см. рис. 94) газов — бесперспективных в отношении нефтяных углеводородов. Газы категории IV — это газы, формирующиеся вместе с нефтями, а газы IX категории образуются за счет нефтей. Поэтому можно ожидать, что в отложениях Предуральского прогиба, являющихся источником мигрирующих газов, имеются и нефтяные залежи. Судя по распределению изотопов углерода в газах, перспективными на нефть и газ являются отложения Сылвейской депрессии и погруженные отложения Косьвинско-Чусовской седловины.

VII

ЭНДОГЕННЫЙ УГЛЕРОД

Исходный углерод мантии

Характерной чертой распределения изотопов углерода в эндогенных минералах является наличие двух отличающихся по изотопному составу групп углеродистых веществ. Первую составляют минералы, генетически связанные с концентрированной формой углерода мантии и продуктами ее дегазации (это углекислота, метан, алмазы, карбонаты, некоторые графиты и гидротермальные карбонаты), вторую — минералы, генетически связанные с рассеянной формой углерода мантии. Первые содержат изотопно тяжелый углерод ($\delta C_{\text{ср}}^{13} - 0,7\%$), вторые — легкий ($\delta C_{\text{ср}}^{13} - 2,5\%$).

В 1966 г. на I Всесоюзном симпозиуме по стабильным изотопам автор выступил с гипотезой об особой роли вещества типа углистых хондритов в формировании мантии Земли [35]. Основанием для этого послужили данные о распределении изотопов углерода в эндогенных минералах, а также расчеты среднего изотопного состава углерода земной коры. Последний, как было показано, характеризуется величиной δC^{13} от $-0,5$ до $-0,8\%$ [26]. В то же время обычные каменные метеориты (обычные хондриты), которые считались основным прототипом вещества мантии, имеют существенно иной изотопный состав углерода ($\delta C_{\text{ср}}^{13} \approx -2,2\%$). Вопрос о том, какой именно тип вещества (соответствующий

какому типу метеоритов) послужил исходным в момент образования Земли, имеет принципиальное значение, так как химический состав первичной мантии в конечном счете определяет геологическую и химическую историю Земли.

Углистые хондриты содержат до 2—4% углерода (тип I), обычные хондриты — 0,04%, а железные метеориты — 0,08% [15]. Углерод в углистых хондритах большей частью присутствует в виде высокоуглеродистых ароматических полимеров. Был обнаружен и выделен ряд индивидуальных органических соединений: аминокислот, фениолов, углеводов, в том числе изопреноидных [157, 164, 190]. Измерения изотопного состава углерода, произведенные А. П. Виноградовым с сотрудниками [61], а также зарубежными исследователями [119, 121, 132, 181 и др.], показали, что изотопный состав углерода отдельных компонентов варьирует в весьма широком диапазоне значений δC^{13} — от $-6,0\%$, характеризующих карбонаты, до $(-1,5) - (-3,0\%)$, свойственных экстрагируемым органическим соединениям углерода. Изотопный состав углеродистой массы метеорита в целом отвечает величине δC^{13} , равной приблизительно $-0,7\%$ [119, 121] (для углистых хондритов I и II типов). Это как раз величина среднего изотопного состава земной коры [26].

Помимо высоких концентраций углерода, углистые хондриты содержат много воды, в то время как в обычных хондритах ее очень мало. Возможно, поэтому особенностями геологического облика, в частности наличием океанов, а также углеродно-водного типа жизни, Земля обязана тому, что ее мантия или какая-то ее часть в процессе образования планеты унаследовала материал типа вещества углистых хондритов, чего не случилось, например, при образовании Луны или Марса. Не только углерод, но и другие элементы Земли и углистых хондритов обнаруживают подобие изотопного состава. Это касается прежде всего тех элементов, которые поступили в земную кору в процессе дегазации мантии. Так, изотопный состав водорода D/H океанической воды $154 \cdot 10^{-6}$, углистых хондритов — $159 \cdot 10^{-6}$, а обычных каменных метеоритов — $135 \cdot 10^{-6}$; изотопный состав неона (Ne^{20}/Ne^{21}) для земной коры, углистых хондритов и обычных хондритов характеризуются величинами соответственно 0,002; 0,004 и 1, величины Ar^{36}/Ar^{38} в соответствующих объектах составляют 5,35; 5,1 и 2,0, а He^{129}/He^{131} — 1,24; 1,28 и 1,79.

Более подробное обсуждение возможной генетической общности вещества мантии и вещества типа углистых хондритов проводится в работах автора [26, 29]. Здесь этот вопрос затронут постольку, поскольку характер исходного вещества мантии определяет изотопный состав глубинного ювенильного углерода, а следовательно, ту начальную точку отсчета, по отношению к которой надо оценивать величину фракционирования изотопов углерода в эндогенных процессах.

На рис. 9б представлены данные по изотопному составу различных

форм углерода из изверженных и метаморфических горных пород. Следует отметить, что изотопный состав газов и битумов в изверженных породах наиболее подробно изучен советскими исследователями. В работах зарубежных исследователей имеются данные по изотопному составу ряда эндогенных форм углерода: алмазов [68, 234], карбонатов [160, 226], травертинов [159], гидротермальных карбонатов [153, 141, 142], графитов [187, 188, 154, 209, 165], газов термальных районов [68, 170, 147, 162], битумов [169, 183]. Большая часть этих данных приведена в обобщающих работах автора [26, 29].

На рис. 97 показана общая схема фракционирования изотопов углерода в эндогенном процессе. Углерод мантии, унаследованный от углистых хондритов, находясь в концентрированной форме, в среде, богатой водородом, а также окислами железа, оказывается наиболее реакционноспособным и выносится в земную кору в виде газообразных соединений CO , CH_4 , CO_2 . Углерод, принадлежащий этой линии (первая линия эволюции углерода мантии) [26], имеет изотопный состав, аналогичный изотопному составу суммарного углерода углистых хондритов ($\delta\text{C}^{13} = -0,7\%$). Именно этим путем поступала из мантии в земную кору подавляющую часть ее углерода (около 95% по А. П. Виноградову) [14], чем объясняется тот факт, что углерод коры относительно тяжелый.

Минералы, генетически связанные с эндогенной углекислотой и образующиеся при высокой температуре, имеют изотопный состав, как правило, близкий к $-0,7\%$. Изотопный состав большинства алмазов из различных районов мира около $-0,6\%$. На рис. 96 показаны полученные вами с В. В. Ковальским [66] результаты изотопного анализа окрашенных разновидностей якутских алмазов, составляющих исключение из общего правила (обогащенность их изотопом C^{12} достигает величины $\delta\text{C}^{13} = -2,2\%$, а в одном образце $\delta\text{C}^{13} = -3,2\%$). Причины, которые могли обусловить появление алмазов необычного изотопного состава, были рассмотрены ранее [33]. В целом алмазы, относящиеся к первой линии эволюции углерода мантии, имеют δC^{13} от $-0,3$ до $-0,8\%$. В этот же диапазон попадают карбонатиты. Карбонатиты образуются в результате воздействия богатых углекислотой постмагматических растворов на силикатные минералы. Совместно с Ю. А. Багдасаровым и В. С. Прохоровым [2] мы исследовали изотопный состав анкеритовых (железистых) карбонатитов (Восточная Сибирь). Оказалось, что они обеднены изотопом C^{12} (δC^{13} от $-0,92$ до $-0,45\%$) в отличие от большинства исследованных ранее образцов (рис. 96). Это явление связано с особенностями изотопного обмена в системах, содержащих ионы железа. В целом изотопный состав карбонатитов составляет от $-0,6$ до $-0,7\%$, что характерно для минералов первой линии эволюции углерода мантии.

Газообразные соединения углерода, формирующиеся в мантии в условиях высоких температур, непосредственно наследуют изотопный состав

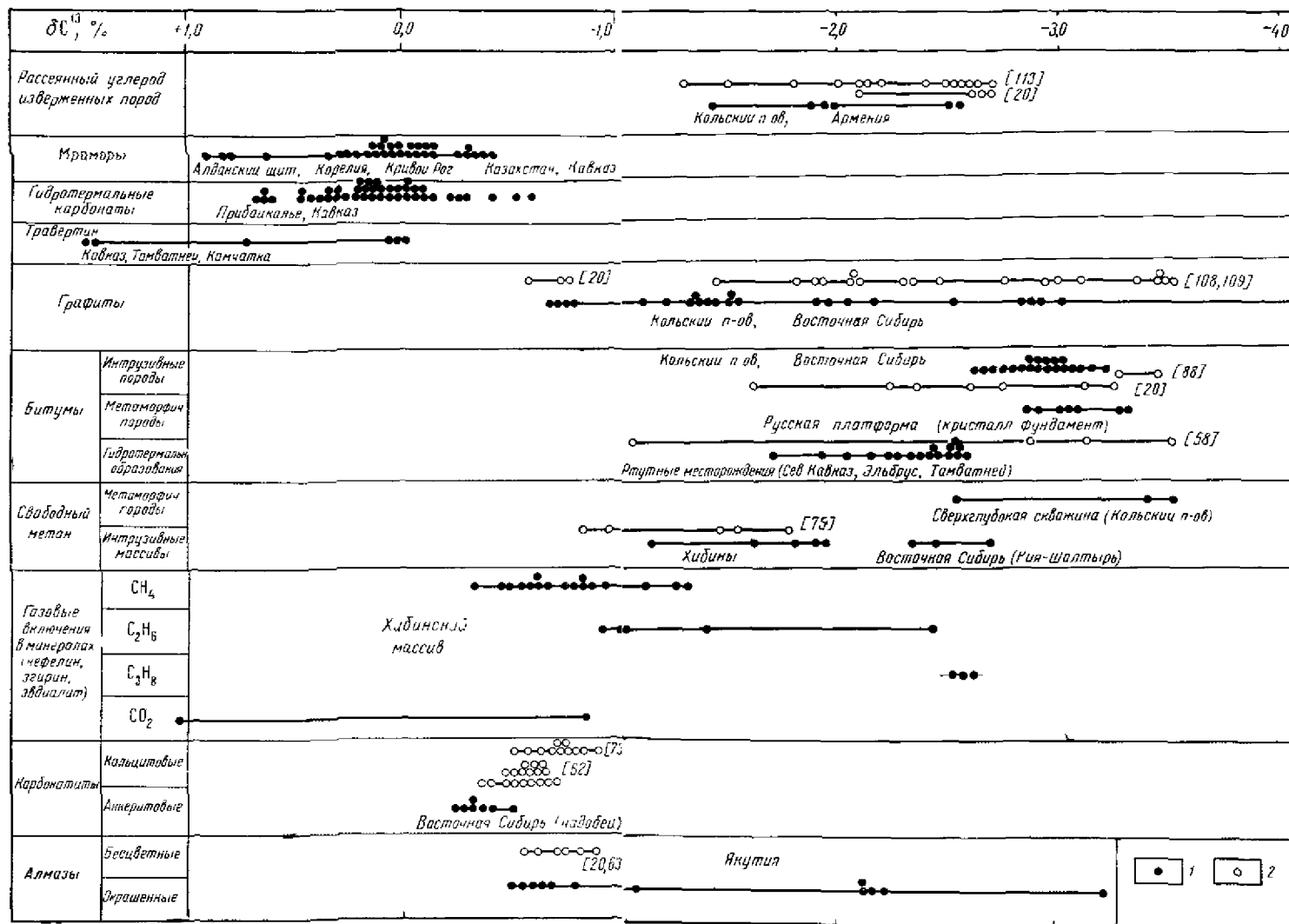


Рис. 96. Изотопный состав эндогенных форм углерода, исследованных на территории СССР

1 — данные автора (табл. 78—84); 2 — данные других исследователей

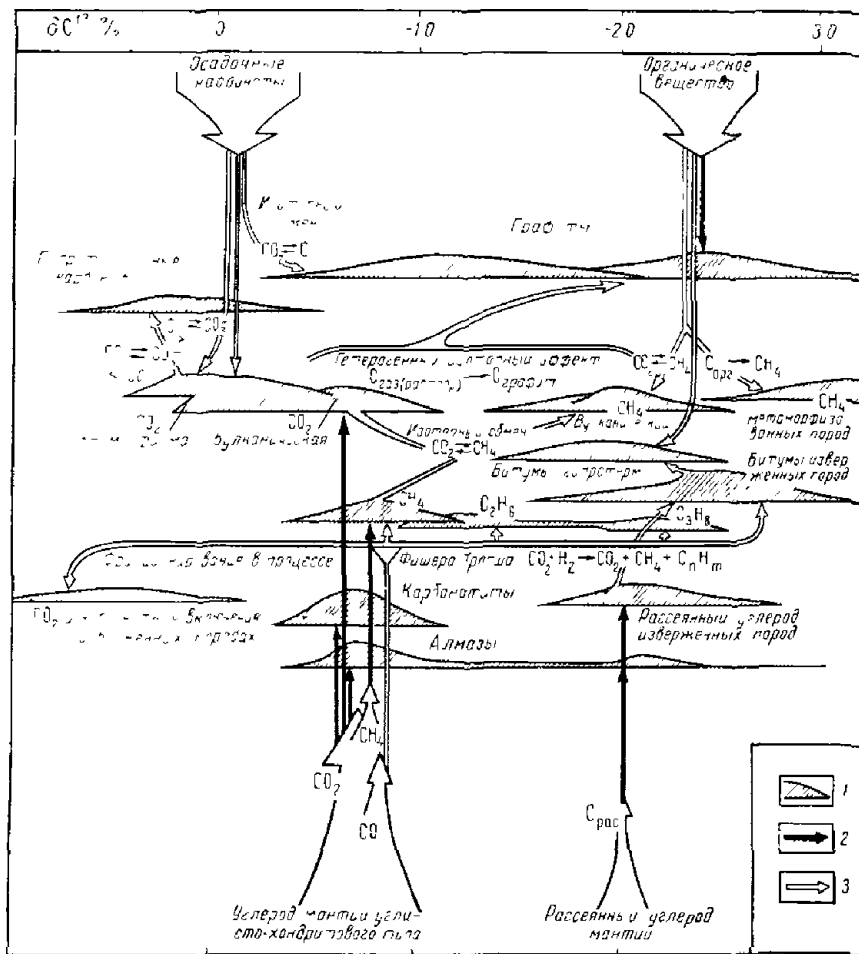


Рис. 97. Схема формирования изотопного состава эндогенных форм углерода
 1 — распространяемость величин δC^{13} , характеризующих данное соединение в эндогенных условиях; 2 — процессы, совершающиеся с унаследованием изотопного состава исходного вещества; 3 — процессы, сопровождающиеся фракционированием изотопов (тип реакции разделения указан рядом со стрелкой)

первичного углерода. Вулканическая углекислота характеризуется величиной $\delta C^{13} = -0,8\%$, отвечающей изотопному составу углисто-хондритового вещества. Эндогенный метан также относится к числу подвижных соединений углерода, выносящихся из мантии совместно с углекислотой. Однако определение изотопного состава метана в вулканических газах и термальных водах показало, что он обогащен изотопом C^{12} (δC^{13} от $-2,1$ до $-2,9\%$) [68, 147, 162, 170]. Этот эффект вторичен. Он обусловлен изотопным обменом в системе CO_2-CH_4 , который для условий отбора исследованных вулканических газов ($300-500^\circ C$) характеризуется ощутимой величиной коэффициента разделения ($\alpha = 1,016$ при $400^\circ C$). Количество CO_2 , как показывают анализы вулканических и термальных газов, превышает количество CH_4 в 10—100 раз, поэтому в результате разделения изотопов в системе CO_2-CH_4 изменится практически только изотопный состав CH_4 (на всю величину, определяемую коэффициентом разделения), а изотопный состав CO_2 сохранится практически неизменным. Для того чтобы определить первичный изотопный состав эндогенного метана, его необходимо было искать в условиях, где он не контактирует с углекислотой. Поэтому мы с И. А. Петерсилье исследовали газовые включения в минералах изверженных пород преимущественно метанового состава, в которых действительно был установлен тяжелый метан с изотопным составом, характеризующимся δC^{13} от $-0,28$ до $-1,3\%$ [47].

Вторая линия эволюции углерода восходит к рассеянному веществу мантии и метеоритов. Если концентрированный углерод мантии углисто-хондритового типа легко образует выносящиеся из мантии газообразные соединения, то углерод в рассеянной форме, как было показано экспериментально [26], устойчив и составляет ту остаточную фазу углерода, которая поступает в земную кору только в составе интрузии. Рассеянный углерод мантии соответствует рассеянной форме углерода в каменных метеоритах, который характеризуется относительной обогащенностью легким изотопом ($\delta C^{13} = -2,2\%$). В изверженных породах, в том числе ультраосновных и основных, рассеянный углерод присутствует приблизительно в тех же концентрациях (по А. П. Виноградову — $0,04\%$), что и в обычных каменных метеоритах.

Изотопный состав углерода ряда дунитов и базальтов, определенный В. С. Прохоровым, колеблется от $-2,3$ до $-2,6\%$, что находится в пределах диапазона δC^{13} , установленного ранее [14, 113, 68] для этой формы углерода. Средняя величина δC^{13} рассеянного углерода изверженных пород составляет $-2,27\%$.

Фракционирование изотопов углерода в высокотемпературных процессах

Разделение изотопов в равновесных системах

Участие первичного углерода мантии в эндогенном процессе составляет одну из характерных особенностей геохимии эндогенного углерода. Вторая особенность состоит в отсутствии биологического фактора. Отсутствуют, следовательно, биогенные внутримолекулярные изотопные эффекты, которые, как мы видели, играют столь значительную роль в геохимии изотопов экзогенных форм углерода. Зато существенное значение приобретают термодинамические изотопные эффекты второго рода (см. гл. II), поскольку высокие температуры открывают возможность непосредственного изотопного обмена между различными соединениями углерода. Если при температурах, характерных для нормального разреза осадочных пород (до 100° С), можно было пренебречь возможностью вторичного изотопного обмена в системе $\text{CO}_2\text{—CH}_4$, то уже в мезотермальных водах, вулканических газах и пнтрузиях изотопный обмен в этой системе достаточно быстро достигает равновесия. Изотопный обмен между компонентами углеводородного газа $\text{CH}_4\text{—C}_2\text{H}_6\text{—C}_3\text{H}_8\text{—C}_4\text{H}_{10}$, как было показано в гл. IV, при температуре 50—100° С практически не идет, но при температуре свыше 300° С равновесие может установиться за геологически весьма короткий промежуток времени.

В настоящее время вычислены β -факторы для всех основных соединений углерода, участвующих в высокотемпературных процессах. В табл. 76 приведены величины изотопных смещений, характеризующих разделение изотопов углерода в наиболее типичных для эндогенных условий системах. Изотопное смещение при данной температуре определяет обогащенность изотопом C^{13} (в ‰) первого члена системы по сравнению со вторым, например $\Delta(\text{CO}_2 - \text{CH}_4) = \delta\text{C}_{\text{CO}_2}^{13} - \delta\text{C}_{\text{CH}_4}^{13} = \left(\frac{\beta_{\text{CO}_2}}{\beta_{\text{CH}_4}}\right) - 1 \cdot 10^2 = 10^2 \ln \alpha$.

Следует указать на возможные особенности установления равновесия изотопного обмена в системах многоатомных соединений, обусловленные наличием неэквивалентных атомов.

При изотопном обмене между соединениями, содержащими один обменивающийся атом или эквивалентные атомы, коэффициент распределения в ходе установления равновесия меняется монотонно от $\Delta(t_0) = 1$ (имеется в виду, что первоначальный состав реагирующих соединений одинаков) до $\Delta(t_\infty) = \alpha$. В многоатомных соединениях с неэквивалентными атомами обменивающегося элемента характер изменения коэффициента распределения в ходе установления равновесия может быть иным. Здесь величина $\Delta(t)$ зависит от скоростей обмена атомов в соответствующих по-

ложениях. Например, для уксусного альдегида при 300 К $\beta_{\Sigma} = 1,151$, $\beta_I = 1,160$ и $\beta_{II} = 1,141$, где индексами I и II обозначены β -факторы по углероду альдегидной группы и радикала соответственно. Для пропинала при 300 К — $\beta_{\Sigma} = 1,154$, $\beta_I = 1,196$, $\beta_{II} = \beta_{III} = 1,132$, индекс I относится к альдегидной группе, а II и III — к атомам радикала.

Очевидно, что в состоянии равновесия

$$\alpha_{300^{\circ}\text{К}} = \frac{\beta_{\Sigma\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}}}{\beta_{\Sigma\text{CH}_3\text{CHO}}} = 1,003.$$

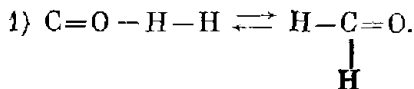
Однако если скорость обмена углерода альдегидных групп этих соединений больше скорости обмена углерода радикалов, то текущий коэффициент распределения будет определяться главным образом отношением β -факторов, характеризующих замещение углерода в альдегидной группе, т. е.

$$\Delta(t) = \frac{\beta_{I\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}}}{\beta_{I\text{CH}_3\text{CHO}}}.$$

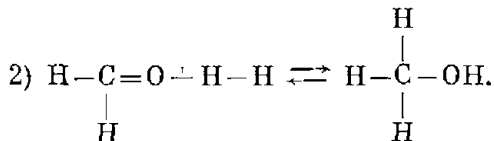
Эта величина при 300 К равна 1,039, т. е. значительно превышает равновесное значение.

Подобные инверсионные положения возможны и в проявлениях кинетического изотопного эффекта, который обычно рассматривают как следствие преимущественного разрыва $\text{C}^{12}\text{—C}^{12}$ -связей по сравнению с $\text{C}^{12}\text{—C}^{13}$ -связями. Рассмотрим, например, реакцию $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Кинетический изотопный эффект этой реакции определяется неодинаковой скоростью гидрирования C^{12}O и C^{13}O , что должно приводить к образованию изотопно легкого метана. Но сказать определенно, является ли разрыв связей C—O лимитирующей стадией подобной реакции, нельзя.

Реакция может протекать, например, по такому механизму:

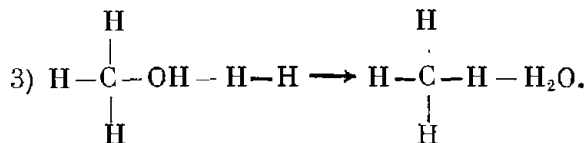


Если на этой стадии достигается равновесие, изотопный эффект определяется термодинамическим изотопным эффектом в системе CO—HCOH . В этой системе HCOH обогащается изотопом C^{13} (см. табл. 26):



Изотопный состав CH_3OH зависит от относительных скоростей первой и второй реакций. Если и на этой стадии достигается равновесие, то результирующий изотопный эффект определяется термодинамическим изотопным эффектом в системе $\text{CO}-\text{CH}_3\text{OH}$.

В этой системе, как следует из табл. 26 термодинамических изотопных факторов, спирт обогащается изотопом C^{13} относительно CO , но в меньшей степени, чем альдегид:



На этой стадии имеет место разрыв связи $\text{C}-\text{O}$. За счет преимущественного разрыва связей $\text{C}^{12}-\text{O}$ образующийся метан должен обогащаться изотопом C^{12} . Но если при этом спирт находится в равновесии с CO и обогащен изотопом C^{13} , метан может оказаться изотопно тяжелее исходного соединения вопреки общим соображениям о преимущественной реакционной способности молекул C^{12}O .

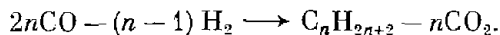
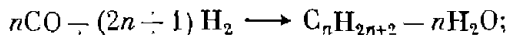
Возможность подобных аномалий следует иметь в виду, рассматривая высокотемпературные процессы фракционирования изотопов, где на первый план выдвигаются вторичные реакции изотопного обмена (термодинамические изотопные эффекты второго рода). В низкотемпературных условиях такие реакции сильно заторможены, и там главную роль играют изотопные смещения, обусловленные внутримолекулярной изотопной неоднородностью биогенных соединений. Вторичные эффекты в большинстве случаев таковы, что ими можно пренебречь.

Процесс Фишера—Тропша

Процесс Фишера—Тропша рассматривается обычно как наиболее вероятная химическая модель абиогенного синтеза органических соединений в природе. Это касается как возможного образования органических соединений в космических условиях, например присутствующих в углистых хондритах, так и углеводородов и битумов, встречающихся в изверженных породах. Существует, как известно, представление и о более широком значении неорганического синтеза углеводородов, связывающее с этим процессом генезис нефти и природного газа.

Фракционирование изотопов углерода в процессе Фишера—Тропша было исследовано М. Лансетом и Э. Андерсом [185]. Опыт производился при 400 К, давлении 1 кгс/см², с эквимолярными объемами CO и H_2 в присутствии кобальтового катализатора.

В ходе реакции образуются как окисленные, так и восстановительные продукты:



Большая часть кислорода СО переходит в H_2O , но некоторая часть входит в двуокись углерода, содержание которой в продуктах реакции составляет несколько десятых долей процента. Среди восстановленных продуктов преобладает метан (69–88% к концу реакции). Содержание углеводородов, летучих при 400 К (C_{2+}), достигает к концу эксперимента приблизительно 3%. Часть полимеризованных органических соединений (около 1,5%), не возгорающихся при температуре 400 К, остается на катализаторе (кокс). Результаты изотопного анализа углерода продуктов реакции в опытах М. Лансета и Э. Андерса приведены на рис. 98.

Двуокись углерода, образующаяся в процессе Фишера — Тропша, приблизительно на 3,5% обогащена изотопом C^{13} относительно углерода исходной СО. При этом это различие остается более или менее постоянным в ходе реакции. Углерод фракции C_{2+} , напротив, обогащен легким изотопом приблизительно на 1,9%. Высокомолекулярный продукт, остающийся на катализаторе, характеризуется еще большим обогащением легким изотопом — на 3,3% относительно углерода СО. Максимально обогащен легким изотопом углерод метана, образующегося в начале реакции. В этот момент различие между изотопным составом углерода CO_2 и CH_4 достигает 10%, а углерода СО и CH_4 — 6%. По мере развития реакции метан быстро обедняется легким изотопом. Поскольку метан — преобладающий продукт реакции, изотопный состав его начинает приближаться к изотопному составу исходной СО. Кроме того, очевидно, играет роль изотопный обмен в системе $\text{CO} - \text{CH}_4$, вследствие чего метан на последних стадиях процесса становится тяжелее СО, как следует из константы равновесия изотопного обмена этой системы (см. например, табл. 76). Здесь, однако, следует иметь в виду, что скорость изотопного обмена между

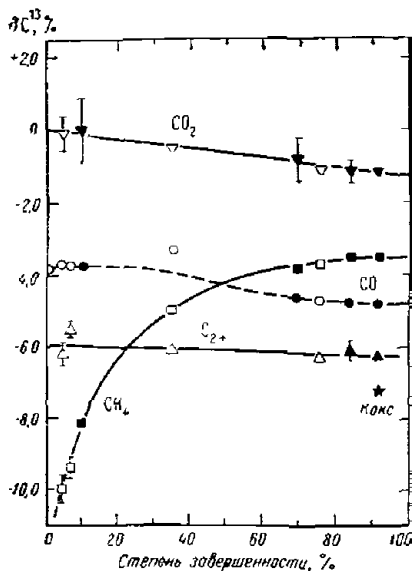


Рис. 98. Фракционирование изотопов углерода на различных стадиях реакции Фишера — Тропша (по М. Лансету и Э. Андерсу) [185]. Светлые и темные символы соответствуют двум параллельным опытам

Изотопные смещения ΔC^{13} (‰) $\approx 10^2 \ln \alpha$, характеризующие разделение изотопов углерода в изотопно-обменных системах при различных температурах

Изотопно-обменная система	Температура, К				
	300	400	600	800	1000
$CO_2 - CH_4$	6.79	4.38	2.30	1.40	0.96
$CO_2 - C_{\text{графит}}$	1.46	1.50	1.27	0.98	0.74
$CO_2 - CO$	8.30	5.39	2.80	1.79	1.19
$CH_4 - C_2H_6$	-1.62	-0.89	-0.32	-0.14	-0.06
$CH_4 - C_3H_8$					
$CH_4 - C_6H_6$ (бензол)	-3.43	-1.95	-0.71	-0.32	-0.10
$CH_4 - C_6H_{12}$ (циклогексан)	-3.66	-2.02	-0.77	-0.34	-0.18
$CH_4 - C_{\text{графит}}$	-5.33	-2.88	-1.03	-0.42	-0.22
$CH_4 - CO$	1.51	1.01	0.50	0.39	0.23

CO и CH_4 , по всей видимости, довольно низка. М. Б. Нейман с сотрудниками исследовал изотопный обмен в этой системе, используя окись углерода, меченную радиоизотопом углерода C^{14} . Смесь $C^{14}O + CH_4$ выдерживалась в течение 4—10 ч при 700—800° С. После этого в метане оказалось только 0,003—0,006% активности окиси углерода [85].

Эпитаксиальное наращивание алмаза и графита

Изотопный эффект нового типа был обнаружен в процессе эпитаксиального наращивания алмаза и графита [31, 93].

Синтез алмаза и графита осуществлялся из метана при температуре 1000—1050° С и давлении метана 0,2—0,5 мм рт. ст. по способу, описанному в работе Б. В. Дерягина и Д. В. Федосеева [54]. Осаждение велось на алмазную подложку. Рост алмаза сопровождается синхронным образованием неалмазного углерода (графита или аморфного углерода), который периодически удалялся. Наращивание алмаза осуществлялось путем многократного повторения циклов синтеза и очистки. Если не производить очистки, наращивание алмаза прекращается и происходит только наращивание графитного углерода.

Изотопный анализ выявил обогащение новообразованного алмаза тяжелым изотопом углерода. При изотопном составе исходного метана, характеризующемся $\delta C^{13} = -4,62\%$, синтезированный алмаз имел в серии опытов δC^{13} от $-2,01$ до $-2,65\%$, т. е. в среднем обогащение изотопом C^{13} составляло 2,3% (рис. 99).

Измеренный изотопный состав графита, образующегося совместно с алмазом, составил $-6,75\%$, значит, графитный углерод, напротив, обо-

гащается легким изотопом. Синтез графита производился также независимо от алмаза с использованием в качестве подложки сажи. Синтезированный графит имел $\delta C^{13} = -6,58\%$, следовательно, в этом случае также происходит обогащение графита изотопом C^{12} приблизительно на 2,0%. Поражают высокая степень фракционирования при столь высоких температурах синтеза, а также различный знак изотопного эффекта для графита и алмаза. Напомним, что β -факторы графита и алмаза, как было установлено Г. Юри [229] и Я. Боттинга [123] и как следует из подсчета изотопных чисел связей (см. табл. 27), приблизительно одинаковы. Кроме того, величина коэффициента разделения в системе $CN_4 - C_{алмаз}$ при температуре $1050^\circ C$. при которой ведется синтез, становится пренебрежимо малой (уже при $325^\circ C$ она равна 1,006 и продолжает уменьшаться с увеличением температуры, в то время как наблюдаемый на опыте коэффициент разделения равен приблизительно 1,025). К тому же при синтезе из метана термодинамические изотопные эффекты для алмаза и графита должны иметь одинаковый знак.

В работе [31] производится более подробное рассмотрение возможного механизма наблюдаемого изотопного фракционирования, которое, по нашему мнению, связано с конкуренцией скоростей и изотопных эффектов ван-дер-ваальсовской и активированной адсорбции. Из обсуждения предложенной нами модели [31] делается вывод, что изотопный эффект на алмазе (обогащение изотопом C^{13}) должен увеличиваться с повышением температуры. Изотопный эффект на графите должен иметь максимум при определенной температуре и уменьшаться с отклонением температуры от оптимальной. Увеличение давления в общем случае действует противоположно росту температуры.

Гетерогенный изотопный эффект описанного здесь вида, по-видимому, играет заметную роль в формировании изотопного состава гидротермальных графитов.

Окисление углеводородов

При окислении углеводородов в лабораторной установке для подготовке проб к масс-спектрометрическому анализу наблюдалось фракционирование изотопов. В табл. 77 приведены результаты исследования этого

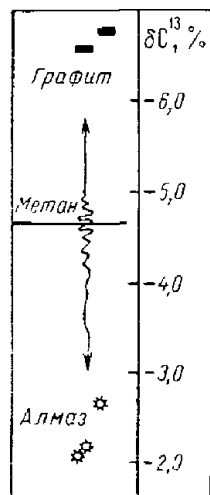


Рис. 99. Диапазон фракционирования изотопов углерода в процессе синтеза алмаза и графита из метана

Зависимость изотопного состава углерода CO_2 от ее выхода в процессе окисления метана

Температура в реакторе, °C	Время окисления, мин	Выход CO_2 , %	δC^{13} , ‰	ΔC^{13} , ‰
600	120	100	-4,87	+0,01
700	60	100	-4,88	0,00
800	40	100	-4,88	0,00
800	30	100	-4,89	-0,01
800	20	100	-4,88	0,00
900	10	100	-4,91	-0,03
700	20	79	-4,63	+0,25
800	10	87	-4,82	+0,06
800	5	68	-4,52	+0,36
700	5	35	-3,94	+0,94
600	5	10	-3,11	+1,97
800	0,5	24	-3,92	+0,96

явления. Окисление газообразных углеводородов осуществлялось в замкнутой системе, где газ циркулирует через реактор, заполненный окисью меди. Последняя служит единственным окислителем. Опыт производился при разных температурах.

Анализ изотопного состава CO_2 полученной при различной степени завершенности процесса, показывает, что окисленный углерод обогащается тяжелым изотопом.

Величины ΔC^{13} вычислены, исходя из предположения, что газовая смесь состоит только из CO_2 и CH_4 . На самом же деле в продуктах окисления заметное место занимает CO.

Опыты с более тяжелыми углеводородами, вплоть до бутана, дают аналогичные результаты. Но при окислении жидких углеводородов изотопные эффекты такого рода практически не возникают. Это обстоятельство, а также знак изотопного эффекта, согласующийся со знаком термодинамического изотопного эффекта, дают основание полагать, что в процессе окисления происходит изотопный обмен углерода CO_2 либо непосредственно с углеводородами, либо через форму CO.

Механизм фракционирования изотопов требует дальнейшего изучения, но уже можно сделать вывод, что когда в природе при высоких температурах (600—900° C) создаются условия для частичного окисления газообразных углеводородов, образующаяся CO_2 обогащается тяжелым изотопом углерода.

В эксперименте, проводившемся С. В. Икорским, природный битум выделялся из эвдиалита при температуре 680—720° С. Нагревание производилось в пирексовой ампуле с отводом, из которой был предварительно откачан воздух. Вскрытие включений, содержащих битум, началось при 500° С, выделяющиеся пары конденсировались на холодных стенках трубки-отвода. В ультрафиолетовом свете заметна была дифференциация: ближе к нагревателю конденсировались погоны, люминесцирующие коричневым цветом, далее желтоватым и, наконец, конденсат, дававший голубоватое свечение. Изотопный состав последнего проанализировать не удалось. Измерение изотопного состава двух первых фракций показало заметное фракционирование изотопов. «Высококипящий» битумный погон имел $\delta C^{13} = -3,53\%$, а относительно «низкокипящий» (отвечающий участку с желтым свечением) имел $\delta C^{13} = -2,88\%$. Отмеченный изотопный эффект зависит как от различий в изотопном составе фракций исходного битумоида, так и от фракционирования, проявившегося в результате крекинга битума, а возможно, и гетерогенных изотопных эффектов. В целом можно прийти к заключению, что суммарный изотопный эффект возгонки битумов приводит к обеднению тяжелым изотопом наименее летучих фракций.

Углеродистое вещество
в эндогенных условиях

Графиты

Образование графита в результате глубокого метаморфизма органического вещества, как правило, не сопровождается фракционированием изотопов. В этом случае графит можно рассматривать как крайний член углефикационного ряда. Исследования показали, что в процессе метаморфизма углей заметного изменения изотопного состава углерода не происходит. В соответствии с этим графиты из кристаллических сланцев чаще всего изотопно легкие, по изотопному составу совпадающие с органическим веществом осадочных пород [29, 154, 188].

Наряду с графитом, обогащенным легким изотопом, встречается графит относительно тяжелого изотопного состава. Графит, ассоциирующий с известняками, обычно обеднен легким изотопом по сравнению с графитом кристаллических сланцев. Предполагается, что в таких случаях исходным углеродом графита служил углерод осадочных карбонатов, подвергшихся контактному метаморфизму [65, 188, 209].

В табл. 78 приведены примеры графитов, углерод которых по изотопному составу занимает промежуточное положение между изотопно легким

Изотопный состав некоторых исследованных графитов

Место отбора	Характеристика образца	δC_{13}^{13} , ‰
Кия-Шалтырский массив уртитов (Восточная Сибирь)	Графит из измененного уртита центральной части массива	-1,54
	Графит из измененного уртита вблизи контакта с вмещающими породами (мраморизованными известняками кондомской свиты)	-1,37
Хибинь, гора Кукисвумчорр, зона рисчоррптов	Карбопер из натролитизированной полевошпатово-нефелиновой пегматитовой жилы	-2,56
Хибинь, гора Юксюр	Графит, образующий псевдоморфозу по эгирину в эгирин-апатит-натролитовой жиле. Содержание углерода в смеси с эгиринном превышает 50%	-1,52
	Графитовые прожилки из трещиноватой зоны измененных уртитов	-1,40
	То же	-1,37
	Углеродистое вещество из известняков кондомской свиты в 1,5 км от тела уртитов	-2,07
Сахарлоковский щелочной массив сиенитов и нефелиновых сиенитов (Кольский полуостров)	Графит в микроклине из контакта плагиогранита в микските	-0,76
	То же	-0,74
Хибинь, хр. Тахтарвумчорр, центральная зона пегматита, рудное тело молибденового рудника (Кольский полуостров)	Мелкозернистая порода с графитом (полевоый шпат с нефелином, молибденитом и 4—6% тонкодисперсного графита)	-1,43
Хибинь, ущелье Гакмана	Графит в пегматите	-1,37
Центральные Кейвы, гора Теш-Матон	Мелкоконкреционный кварцевый сланец	-2,92
Центральные Кейвы, гора Шууртурга	Сноповидно-волокнистый кварцевый сланец	-4,70
Печенга, оз. Пороярви (Кольский полуостров)	Углистый филлит из вулканогенно-осадочной толщи (средний протерозой, печенгская серия)	-2,94
	Мелкоплотчатый черный сульфидный сланец с углистым (пунгитовым) веществом: пунгит—82,9%, сульфид—6,1%, кварц—11%	-2,89

углеродом графитов «органической линии» и изотопно тяжелым углеродом «карбонатной линии».

Описанные выше эксперименты с синтезом графита и алмаза из метана показали наличие гетерогенного фракционирования изотопов в процессе эпитаксиального наращивания твердой фазы. Это позволяет ввести в рассмотрение еще один важный механизм природного разделения изотопов углерода.

Графит и некристаллический углерод могут осаждаться практически на любой поверхности. Несомненно, этот процесс широко распространен в природе. Осаждение графита, например из гидротермальных растворов, содержащих низкие концентрации соединений углерода в виде CO_2 и CH_4 или другие, вполне аналогично осаждению графита из газовой фазы при низком давлении.

У нас изучался изотопный состав некоторых графитов из гидротермально измененных уртитов Кня-Шалтырского щелочно-основного массива (Кузнецкий Алатау). Согласно полевым наблюдениям С. В. Икорского, графитовая минерализация приурочена к зонам трещиноватости и катаклаза, по которым порода подвергалась интенсивной гидротермальной переработке. Графит образует тонкие прожилки, иногда секущие отдельные зерна измененного нефелина. Изотопный состав такого графита в различных образцах колеблется от $-1,37$ до $-1,54\%$. Между тем источником углерода гидротермальных растворов, по всей вероятности, были карбонаты осадочно-эффузивной кондомской свиты и сложенной мраморизованными известняками усинской (Ст.) свиты, к контакту которых приурочен массив изверженных пород, т. е. исходный углерод был изотопно тяжелым. Определение его изотопного состава дало величину $\delta\text{C}^{13} = -0,34\%$. Вероятно, имело место фракционирование изотопов приблизительно по тому же механизму, что и в лабораторном эксперименте с синтезом графита из газовой фазы.

Другим примером может служить образец графита из апатит-натролитовой жилы горы Юкспор в Хибинах, представляющий собой весьма совершенную псевдоморфозу по эгирину (образец И. А. Петерсилье). Изотопный состав этого графита характеризовался $\delta\text{C}^{13} = -1,52\%$. Можно предположить, что в процессе замещения эгирина имело место гетерогенное фракционирование изотопов углерода, приведшее к некоторому обогащению его изотопом C^{12} по сравнению с более тяжелым углеродом эндогенной CO_2 , CO или CH_4 .

В сноповидно-волокнистом киванитовом сланце из Шуурурта (Центральные Кейвы) был обнаружен графит, имевший весьма необычный изотопный состав — $\delta\text{C}^{13} = -4,70\%$. Такой изотопный состав характерен лишь для углеводородных газов верхней зоны осадочных пород, которые вряд ли могли иметь отношение к формированию исследованного графита. Однако в породах достаточно много материала, имеющего изотопный

состав в диапазоне от $-2,0$ до $-3,2\%$ (битумы, рассеянный углерод, свободный метан), который, учитывая дополнительное обогащение легким изотопом в процессе гетерогенного фракционирования, мог послужить исходным для упомянутого графита.

Изотопные эффекты, сводящиеся по своей сути к эффектам в системе газ — твердое тело, могут обусловить изменение изотопного состава графита в процессе его перерождения. Речь идет о возможном разделении изотопов в ходе транспортных реакций. Сущность транспортных реакций заключается в том, что твердое вещество, взаимодействуя по обратимой реакции с каким-либо газообразным веществом, образует подвижные продукты, которые после переноса в другую часть системы при изменении условий равновесия разлагаются с выделением исходного вещества.

Типичной транспортной реакцией, в ходе которой осуществляется перенос углерода, является реакция Будуара: $C + CO_2 = 2CO$.

Исходя из представления о механизме гетерогенного фракционирования изотопов, мы вправе ожидать, что перерожденный графит окажется изотопно легче исходного.

В геохимии эндогенного углерода, как мы стремились показать [26, 29], существует явное подразделение минералов по изотопному составу на две группы: изотопно тяжелые — $\delta C_{\text{ср}}^{13} = -0,7\%$ (вулканическая углекислота, алмазы, карбонаты, ювенильный метан) и изотопно легкие (рассеянный углерод, битумы изверженных пород); каждая группа связана с одной из двух линий эволюции углерода мантии. Графиты, однако, выпадали из этой схемы, характеризуясь почти непрерывным и весьма широким интервалом значений δC^{13} . Возможность гетерогенного фракционирования изотопов при образовании графита, по-видимому, позволяет объяснить причину этого явления (см. рис. 97). Не исключено, что и некоторые другие изотопно легкие формы углерода изверженных и гидротермально измененных пород могут иметь своим источником тяжелый углерод, аналогичный углероду эндогенной CO_2 , а легким изотопным составом обязаны рассмотренному механизму фракционирования.

Следует подчеркнуть, что упомянутый механизм фракционирования имеет кинетическую природу и может проявляться в отличие от термодинамических изотопных эффектов при весьма высоких температурах (например, $1050^\circ C$, что имело место в эксперименте). Поэтому он может иметь особое значение для понимания фракционирования изотопов в эндогенных процессах.

Предстоит еще изучить зависимость направления и величины рассмотренного эффекта от температуры, скорости кристаллизации, характера подложки, концентрирования химического состава свободной фазы и т. д. что, вероятно, обещает в конечном счете возможность использования гетерогенного фракционирования изотопов углерода для изучения широкого круга геологических процессов. Но в то же время именно наличие

тонких и многообразных изотопных эффектов в процессе формирования графитов заставляет предостеречь от излишне прямолинейных выводов о генезисе графита на основании измерений его изотопного состава.

Газовые включения в минералах изверженных пород

Газообразные соединения углерода, связанные с магматическими очагами, могут быть двойного происхождения. С одной стороны, это продукты дегазации мантии, поступающие в литосферу с летучими компонентами магматического расплава, с другой — газы метаморфизма, возникающие в процессе термального разложения углеродсодержащих минералов осадочного комплекса (см. рис. 97).

Первые определения изотопного состава углерода газов термальных источников показали, что изотопный состав CO_2 колеблется от $-0,1$ до $-1,0\%$, а CH_4 — от $-1,9$ до $-2,9\%$. Приблизительно такой же изотопный состав имел метан в свободных газовыделениях, наблюдаемых в массивах изверженных пород [47, 75].

В условиях повышенных температур ($300-500^\circ\text{C}$) в системе CO_2-CH_4 достаточно быстро устанавливается равновесие изотопного обмена. Вследствие этого, как мы отмечали ранее, в термальном поясе Земли газы независимо от происхождения приобретают путем вторичного обмена изотопный состав, определяющийся только местными температурными условиями и относительными концентрациями CH_4 и CO_2 [29, 116]. Первоначально изотопно легкий метан (образовавшийся из органического вещества) обогатится здесь изотопом C^{13} , а ювенильный, изотопно тяжелый метан — изотопом C^{12} до значений δC^{13} , определяемых равновесием с CO_2 (приблизительно от $-2,0$ до $-2,8\%$), при условии, что CO_2 преобладает в системе. Если CO_2 отсутствует, то метан, являющийся результатом термального метаморфизма органического вещества, содержит изотопно более легкий углерод (δC^{13} от $-2,5$ до $-3,3\%$), хотя и существенно утяжеленный по сравнению с нормальным катагенным метаном (см. рис. 97).

С целью изучить изотопный состав углерода эндогенных газов, по возможности не измененный процессами вторичного обмена, мы с И. А. Петерсилье обратились к анализу газов в закрытых порах изверженных пород и породообразующих минералов. Основным объектом исследования явились плутоны ультраосновных щелочных изверженных пород Кольского полуострова (Хибинский, Ловозерский, Ковдорский, Мончегорский). Хибинский массив, как известно, представляет собой крупнейшую в мире интрузию щелочных пород. Он сложен комплексами нефелиновых сиенитов, гранитоидных и трахитоидных хибинитов, рихторитов (пойкелитовых нефелиновых сиенитов) и ийолит-уртитов, луявритов и фойяитов. Близок к Хибинскому по составу и строению Ловозерский массив щелочных пород. Центральную часть Ковдорского массива составляют оливиниты,

пироксениты и перидотиты. Ультраосновные породы несут магнетитовое оруденение. Щелочные породы, развитые в периферической части, представлены ийолитами, мельтейгитами и ийолит-уртитам. Полагают, что щелочные породы возникли за счет метасоматического изменения пироксенитов центрального ядра под воздействием высокотемпературных эндогенных растворов. Мончегорский массив сложен ультраосновными и основными породами — перидотитами, пироксенитами и норитами.

Присутствие газов обнаружено во всех типах изверженных пород. Особенно значительны содержания газов в щелочных породах Хибинского и Ловозерского массивов — от 12,5 до 82,5 см³ на 1 кг породы [95]. Преобладающим компонентом является метан (86—93%). Присутствуют также этан, пропан и бутан. Непредельные углеводороды не были найдены. Отмечается зависимость концентрации углеводородных газов от количества Al_2O_3 , т. е. по существу от содержания в породе нефелина.

В породах других массивов (Ковдорского, Африкандского, Мончегорского) в среднем содержится существенно меньше газов. В отличие от Хибинского и Ловозерского массивов, содержание метана здесь незначительно (в среднем 2,4%), более тяжелых углеводородов — следы. Основные компоненты газов — окись углерода (в среднем 58,3%) и водород (в среднем 19,8%).

Помимо газов из изверженных пород Кольского полуострова, исследовался также газ из науайита (Иллимауссакский массив, Гренландия), а также из пород Кия-Шалтырского ультраосновного щелочного массива.

Результаты изотопных анализов [47] показали, что для метана, заключенного в порах изверженных пород, типично существенное обогащение тяжелым изотопом углерода. Величины δC^{13} , характеризующие изотопный состав углерода метана из хибинитов, ийолит-уртитов, фойяитов, а также науайита, составляли ряд от $-0,32$ до $-1,28$ ‰; эти цифры находятся в диапазоне, свойственном продуктам дегазации мантии, т. е. соединениям углерода, связанным с концентрированной формой углерода мантии, берущей начало от космического углерода углисто-хондритового типа. Заметим, кстати, что эндогенный углерод мог поступать в магматический расплав не обязательно в форме CH_4 . Не исключено, что первичной была окись углерода. В присутствии водорода и вследствие каталитического действия богатых Al_2O_3 пород, углерод CO мог перейти в форму CH_4 в процессе, аналогичном процессу Фишера — Тропша. Поскольку в этом процессе основным продуктом преобразования окиси углерода является метан, последний приобрел изотопный состав первичного углерода (см. рис. 97).

Несколько менее обогащены тяжелым изотопом свободные газы из изверженных пород. Они отбирались из газовыделений в шурфах Кировского рудника (Хибины). Для этих газов характерны величины δC^{13} от $-1,3$ до $-1,9$ ‰. Изотопный состав свободных газов изменен вторичными

процессам, поэтому он отличается от изотопного состава газа, изолированного в порах пород, хотя и продолжает оставаться несравненно более тяжелым, чем состав газов осадочных пород.

Детальные исследования газов изверженных пород были продолжены В. С. Прохоровым и С. В. Икорским, изучавшими изотопный состав углерода газов в газовых включениях индивидуальных минералов из различных пегматоидных образований Хибинского массива, крупная зернистость которых позволяла отобрать мономинеральную фракцию. Результаты химического и изотопного анализов исследованных газов приведены в табл. 79. Изотопный состав углерода метана варьирует в пределах от $-0,43$ до $-1,14\%$. Следовательно, изотопный состав углерода газа из газовых пузырьков в кристаллах индивидуальных минералов и газа, получаемого при дроблении породы (содержащегося в закрытых порах), одинаков. В обоих случаях, вероятно, был один и тот же газ. Общее содержание и химический состав газов, как показали исследования И. А. Петерсилье и С. В. Икорского, контролируются минералогическим составом пород. Наиболее высокие концентрации метана связаны с нефелином и калиевыми полевыми шпатами.

Изотопный состав метана, насколько можно судить по данным табл. 80, не зависит от свойств минерала, в котором он встречается. Нет также связи между изотопным составом метана и его содержанием в газовом включении или содержанием других компонентов.

Анализы показывают (табл. 80), что углерод CO_2 из газовых включений заметно обогащен изотопом C^{13} по сравнению с сопутствующим метаном. Очевидно, фракционирование произошло при охлаждении интрузии в результате изотопного обмена в системе $\text{CO}_2\text{—CH}_4$. При этом в соответствии с термодинамическими изотопным эффектом этой системы CO_2 обогатилась изотопом C^{13} , CH_4 — изотопом C^{12} . Поскольку в отличие от вулканических газов CO_2 в газовых включениях занимает подчиненное положение, заметно изменяется только ее изотопный состав. Метан почти без изменения наследует изотопный состав исходного углерода.

Существенно тяжелый углерод имеет CO_2 которая получается в процессе Фипера — Троппа. Возможно, иногда обогащение тяжелым изотопом углекислоты в газовых включениях, а также образование изотопически тяжелых карбонатов, что наблюдал, например, П. Динс [141] (карбонатные включения и жилы мощностью 1—2 мм в перидотитовых дайках, принадлежащих к поясу ультраосновных пород Северной Америки имели δC^{13} от $-1,2$ до $+2,48\%$), обусловлены процессами подобного типа.

Сравнение величин δC^{13} эндогенных углеводородов и нефтей и газов осадочных пород показывает, что метан в осадочных породах (δC^{13} от $-3,2$ до $-7,2\%$ при средней величине $\delta\text{C}^{13} = -4,2\%$) резко отличается по изотопному составу от метана изверженных пород.

Изотопный состав углерода метана из газовых включений в минералах изверженных пород (Хибинский массив)

Порода	Минерал	Химический состав, %											δC^{13} , ‰
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	$\frac{i}{n}$ C ₄ H ₁₀	$\frac{i}{n}$ C ₅ H ₁₂	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	
Пегматит в трахитовых хибинитах	Нефелин	77,50	3,744	0,408	$\frac{0,085}{0,105}$	$\frac{0,0172}{0,0057}$	Следы	1,36	3,17	10,94	He опр.	0,00	—0,79
	»	84,25	3,609	0,378	$\frac{0,029}{0,082}$	$\frac{0,0126}{0,0052}$	0,011	2,94	1,66	5,95	0,00	0,00	—0,81
Пегматит в среднезернистых эгириновых нефелиновых сиенитах	Эвдиалит	50,03	11,232	2,115	$\frac{0,229}{0,376}$	$\frac{0,0439}{0,0110}$	0,102	30,08	1,20	4,87	He опр.	0,00	—0,46
	Нефелин	83,88	3,609	0,512	$\frac{0,050}{0,120}$	$\frac{0,0232}{0,0083}$	0,00	1,91	1,63	5,05	»	0,00	—0,43
	Энигматит	88,57	1,308	0,124	$\frac{0,008}{0,018}$	$\frac{0,0035}{0,0019}$	0,023	2,89	2,06	6,67	»	Следы	—0,61
Пегматит в среднезернистых нефелиновых, эгириновых сиенитах	Нефелин с эгирином	89,84	2,391	0,226	$\frac{0,021}{0,054}$	$\frac{0,0077}{0,0028}$	0,006	3,705	1,18	4,54	He опр.	0,19	—1,14
	Эвдиалит	54,10	8,48	1,610	$\frac{0,166}{0,069}$	$\frac{0,0690}{0,0260}$	0,039	29,30	2,205	7,85	»	Следы	—0,81
Пегматит в сфеновых фойитах	Эвклит	76,84	3,564	0,352	$\frac{0,027}{0,081}$	$\frac{0,0132}{0,0033}$	0,00	3,84	1,40	9,12	He опр.	0,00	—0,53
Пегматит в рихторитах	Нефелин	27,24	1,850	0,164	$\frac{0,011}{0,039}$	$\frac{0,0061}{0,0026}$	0,017	4,43	13,47	52,11	He опр.	He опр.	—0,92
Пегматит в ийолит-уртитах	Нефелин	89,42	3,519	0,373	$\frac{0,035}{0,077}$	$\frac{0,0152}{0,0048}$	0,031	3,32	1,63	5,22	0,00	1,46	—0,62

**Изотопный состав углерода углекислоты из газовых включений
в минералах изверженных пород (Хибинский массив)**

Минерал	Химический состав, %										δC^{13} , ‰	
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CO ₂	CH ₄
Полевой шпат	89,04	3,003	0,541	—	0,00	0,92	1,22	2,03	0,36	7,68	-0,85	-1,46
Эвдиалит	57,79	7,462	0,962	—	0,25	27,75	0,88	3,06	0,78	0,26	+1,06	-0,84

Как уже отмечалось, CH₄, имеющий в условиях магматического расплава такой же изотопный состав, как углекислота ($\delta C^{13} = -0,7\%$) и углеродное вещество мантии, при попадании в зону более умеренных температур за счет обмена с CO₂ начинает обогащаться изотопом C¹³ до значений, фиксируемых в вулканических газах и выделениях термальных источников, т. е. до $-2,4\%$. Чем ниже температура среды, тем больше константа равновесия изотопного обмена в системе CO₂—CH₄, тем легче становится углерод метана. Однако обогащение эндогенного метана изотопом C¹² имеет предел. При снижении температуры до 150° С и ниже скорость изотопного обмена падает настолько, что равновесие в системе CO₂—CH₄ не наступает даже в течение геологического времени, что было показано опытным путем. Поэтому тяжелый эндогенный метан не может обогатиться легким изотопом больше, чем до величины δC^{13} приблизительно от $-2,5$ до $-3,0\%$, этим он значительно отличается от изотопного состава метана осадочных пород (как рассеянного, так и в залежах).

Таким образом, сопоставление изотопного состава эндогенного метана и метана осадочных пород вполне доказывает, что метан осадочных пород не мог иметь своим источником метан глубинного происхождения.

Еще более показательно различие газов осадочных и изверженных пород по характеру распределения изотопов углерода в системе CH₄—C₂H₆—C₃H₈.

Индивидуальные углеводороды (метан, этан, пропан)

Изотопный анализ тяжелых гомологов метана, содержащихся в газовых включениях изверженных пород, сопряжен с большими трудностями ввиду ничтожных их количеств.

В газе, выделенном из уртита [табл. 81] этан имеет $\delta C^{13} = -2,45\%$, пропан — $\delta C^{13} = -2,60\%$, т. е. изотопные составы этих углеводородов находятся в инверсионных соотношениях по сравнению с углеводородами газонефтяных залежей. Метан в этом образце не был проанализирован, но в аналогичных образцах он характеризуется $\delta C^{13} = -0,8\%$. Этан,

извлеченный из эвдиалита, дал в двух образцах несколько различные, но в обоих случаях отвечающие изотопно тяжелому углероду значения δC^{13} ($-1,42$ и $-1,00\%$). Метан из того же образца содержал еще более тяжелый углерод ($\delta C^{13} = -0,79\%$), пропан не был проанализирован. В трахитовидном хибините были проанализированы все три углеводорода. В этом образце были установлены наиболее обогащенные тяжелым изотопом углерода метан ($\delta C^{13} = -0,32\%$) и этан ($\delta C^{13} = -0,91\%$). Легко видеть, что характер распределения изотопов углерода в индивидуальных компонентах исследованных газов изверженных пород совершенно отличен от распределения их в любых изученных газах осадочных пород (рис. 100).

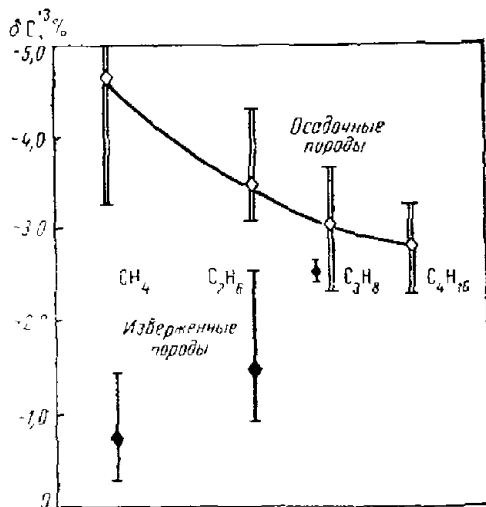


Рис. 100. Сопоставление характера распределения изотопов углерода в газообразных углеводородах осадочных и изверженных пород

Этот признак был использован для определения генезиса углеводородного газа в свободных выделениях, наблюдавшихся в горных выработках рудника Сопча (Мончегорский массив). Газ был отобран И. А. Петерсилье на устье скважин, которые пробурены из штолен, имеющих отметки минус 150—191 м (отметка поверхности примерно -300 м). Вода и газ поступали на глубине приблизительно -300 м из пироксенит-перидотитов. Как видно из табл. 81, изотопный состав метана, этана и пропана в этом газе находятся в соотношениях, характерных для газов осадочных пород, образующихся при умеренном метаморфизме органического вещества, и отличны от изотопного состава соответствующих компонентов газовых включений в минералах изверженных пород.

Увеличение концентрации изотопа C^{13} в ряду $CH_4 - C_2H_6 - C_3H_8$, свойственное газам осадочных пород, связано, как было показано выше, с кинетическим и внутримолекулярным изотопным эффектом, проявляющимся при распаде сложного органического соединения. Обратный характер распределения изотопов в индивидуальных углеводородах из газовых включений свидетельствует о том, что здесь скорее имеет место синтез высокомолекулярных компонентов из простых соединений, например с участием свободных радикалов; $CH_4 + CH_3 \rightarrow C_2H_6 + H\cdot$;

Изотопный состав углерода индивидуальных углеводородов в газах изверженных пород

Минерал	Химический состав, %											δC^{13} , ‰		
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
Уртит *	61.64	1.68	0.147	0.014	—	0.12	2.75	—	—	Сл.	—	—1.28	—2.45	—2.60
Хибинит *	76.64	3.16	0.253	0.100	0.019	0.005	5.60	0.8	8.0	0.00	0.05	—0.32	—0.91	—2.57
Эвдиалит **	45.7	9.00	2.28	0.370	0.180	—	34.4	2.1	10.5	Отсут.	0.5	—0.79	—1.42	—
Перидотит ***	65.55	0.57	0.031	0.001	0.001	2.31	0.15	0.26	31.0	Отсут.	0.5	—4.80	—3.61	—2.62

* Газ в закрытых порах пород (Хибинский массив).

** Газовое включение в минерале (Хибинский массив).

*** Свободное газовыделение в перидотитах (Мончегорский массив).

$C_2H_6 + CH_4 \rightarrow C_3H_8 + H_2$. Если CH_3 образуется по схеме $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$, то отщепление водорода дает кинетический изотопный эффект по углероду, который при $T \rightarrow \infty$ (практически для 600—800 К) с хорошим приближением оценивается отношением приведенных масс, т. е. составляет приблизительно 1,002. Это соответствует обогащению углерода CH_3 легким изотопом относительно углерода метана на 0,2%.

Заметную величину имеет термодинамический изотопный эффект. В табл. 82 приведены β -факторы CH_3 для различных температур, вычисленные методом изотопических чисел связей. Сопоставление их с β -факторами CH_4 показывает, что при 1000 К обогащение углерода метильного радикала легким изотопом составляет приблизительно 0,5%. При меньших температурах изотопный эффект увеличивается.

Таким образом, образование этана и пропана из метана в реакциях с участием свободных радикалов в принципе может объяснить обогащение

высокомолекулярных углеводородов легким изотопом, если исходить из первичности изотопно тяжелого метана или окиси углерода, т. е. первичности изотопно тяжелого углерода мантии углисто-хондритового типа.

Битумоиды изверженных пород и их фракции

Полимерные соединения углерода типа битумов широко распространены в изверженных породах, хотя концентрации их обычно не выходят за пределы тысячных долей процента. В периодической литературе систематически появляются сообщения о находках и результатах исследований подобных образований.

У нас был изучен довольно широкий ряд битумов из изверженных и метаморфических пород (см. рис. 96). Более подробные сведения имеются в работе [48]. Диапазон вариаций изотопного состава углерода исследованных битумов характеризуется δC^{13} от -2,67 до -3,23‰ при средней величине $\delta C^{13} = -2,95$ ‰. Таким образом, битумы изверженных пород принадлежат к группе соединений углерода, относительно обогащенных изотопом C^{13} .

Средний изотопный состав углерода битумов в различных интрузивах очень близок: Ловозерский массив — $\delta C_{ср}^{13} = -2,96$ ‰, Хибинский массив — $\delta C_{ср}^{13} = -2,91$ ‰, Ковдорский массив — $\delta C_{ср}^{13} = -2,97$ ‰, Средне-татарский массив — $\delta C_{ср}^{13} = -2,94$ ‰, Кия-Шалтырский массив — $\delta C_{ср}^{13} = -2,95$ ‰ и т. д.

По поводу дисперсных битумов было высказано предположение, что образование их связано с процессами гидрогенизации рассеянного углерода изверженных пород. В этом случае изотопная легкость битумов объясняется их принадлежностью ко второй линии эволюции углерода мантии, берущей начало от рассеянной формы космического (метеоритного) углерода [26].

Таблица 82

Термодинамические изотопные факторы CH_4 и CH_3 и величины изотопических смещений в системе $CH_4 \rightleftharpoons CH_3$

T, K	300	400	600	800	1000	1200	1300	1500
CH ₄	1.1136	1.0765	1.0421	1.0267	1.0184	1.0134	1.0115	1.0089
CH ₃	1.0855	1.0573	1.315	1.0198	1.0138	1.0102	1.0087	1.0066
ΔC^{13} , ‰	-2.81	-1.92	-1.05	-0.69	-0.46	-0.32	-0.28	-0.23

$$\Delta C^{13} = 10^3 \ln \beta_{CH_3} / \beta_{CH_4}$$

Изотопный состав (δC^{13} , ‰) различных форм углерода в трахитоидном хибините (Хибинский массив, Кольский полуостров)

Хлороформенный битумоид	Остаточный углерод после экстрагирования битумоида	Остаточный углерод после прокаливания при 800° С	Газ, выпелившийся при прокаливании	Фракция битумоида						Газ, извлеченный из породы		
				твердый парафин	метаново-нафтяная	ароматическая	бензолные смолы	спирто-бензолные смолы	асфальтены	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
-2,70	-3,41	-1,96	-2,57	-2,87	-2,80	-2,63	-2,70	-2,77	-2,74	-0,32	-0,91	-2,57

Изотопные эффекты, наблюдаемые в процессе Фишера — Тропша, позволяют в принципе считать возможным образование изотопно легких битумов изверженных пород из изотопно тяжелого исходного углерода, находящегося в форме CH₄ или CO. Предполагается, что в этом случае, так же как и при синтезе этана и пропана, имеет место свободнорадикальная полимеризация.

В табл. 83 приведены результаты изучения различных форм углерода, присутствующих в одном и том же образце изверженной породы. Исследовался трахитоидный хибинит — характерная порода Хибинского интрузивного массива, представляющая собой разновидность нефелинового сиенита трахитоидной структуры, обычно с эвдиалитом.

В составе выделенного из породы газа преобладающим компонентом является метан. Как и в других изверженных породах Хибинского массива, углерод метана изотопно тяжелый. Распределение изотопов углерода в метане, этане, пропане образует инверсионную картину, если сравнивать ее с картиной распределения изотопов в одноименных компонентах нефтей и газов осадочных отложений. В то же время соотношение изотопных составов углерода углеводородных фракций исследованного битумоида напоминает соотношение изотопных составов углерода соответствующих классов углеводородов нефти. Наиболее обогащены изотопом C¹² твердые парафины ($\delta C^{13} = -2,87\%$). Метаново-нафтяная фракция ($\delta C^{13} = -2,80\%$) изотопно легче ароматической ($\delta C^{13} = -2,63\%$). Промежуточный изотопный состав, так же как и в нефтях, имеют асфальтеново-смолистые компоненты. Наблюдаемое в нефтях распределение изотопов углерода, как было показано выше, в значительной степени является следствием изотопного равновесия в исходных биологических системах.

Отмеченное здесь подобие изотопного состава фракций нефтей и извлеченного из изверженной породы битумоида должно означать, что в процессе abiогенного синтеза также имеет место равновесный изотопный обмен углерода. Наблюдаемое распределение может быть обусловлено термодинамическими изотопными эффектами, если образование битумоида происходило при температуре не выше 500° С. Но при этих или более низких температурах достижение изотопного равновесия в высокомолекулярных (abiогенных) системах кажется проблематичным.

Весьма важным было бы исследование отдельно нафтенной фракции. В любых abiогенных системах синтезированные нафтенные и ароматические углеводороды должны иметь приблизительно одинаковый изотопный состав (в соответствии с величинами их β -факторов). Это действительно наблюдается, например в продуктах термokatалитического синтеза углеводородов (см. гл. IV). В нефтях нафтенные углеводороды изотопно легче ароматических.

Хлороформенный битумоид оказался изотопно не самой легкой формой в породе, так как остаточный углерод после экстрагирования имел $\delta C^{13} = -3,41\%$ по сравнению с $\delta C^{13} = -2,71\%$ и $\delta C^{13} = -2,68\%$, установленными для битумоидов. В то же время углерод, остающийся в породе после отгонки всех фракций, летучих до 600° С, несколько обеднен изотопом C¹² ($\delta C^{13} = 1,93$ и $-1,99\%$).

Гидротермальные образования

Битумы, связанные с гидротермальным оруденением, были изучены на ряде ртутных месторождений Северо-западного и Центрального Кавказа, а также в пределах Тамватнейского массива в Восточной Сибири.

На месторождениях Северо-западного Кавказа руда встречается в осадочных отложениях нижнего мела, как правило, в тектонических брекчиях — в тех участках, где крупные нарушения пересекают наиболее поднятые части антиклиналей (месторождения Перевальное, Белокаменное и др.). Подстилающие рудоносный горизонт верхнеюрские отложения представлены битуминозными известняками, мергелями и сланцами. По описанию А. И. Германова и Л. А. Банниковой, для зоны сульфидной минерализации, непосредственно примыкающей к разлому, характерен твердый битум типа кертезита, отложение которого происходило в пострудную стадию. В зоне, внешней по отношению к сульфидной, развиты многочисленные прожилки кальцита, с которым ассоциирует вещество типа керита. Кериты встречаются как на периферии кальцитовых зон, так и на границе с сульфидной, где они пересекаются прожилками киновари, что позволяет отнести их к досульфидным образованиям. Керит имеет довольно выдержанный изотопный состав, характеризующийся средней величиной $\delta C^{13} = -2,32\%$ (от $-2,17$ до $-2,37\%$), т. е. углерод

гидротермальных керитов изотопно тяжелее углерода рассеянных битумов неизмененных осадочных пород, для которых типичны значения $\delta C^{13} = -2,8\%$. Углерод кертезита из рудоносной брекчии в еще большей степени обогащен тяжелым изотопом ($\delta C^{13} = -2,06\%$).

Вероятнее всего, гидротермальный битум является продуктом переотложения битумов осадочных пород, мобилизованных горячими восходящими растворами. Измерение изотопного состава органического вещества из рудовмещающих глин дало величину $\delta C^{13} = -2,55\%$. Возможно, в процессе переотложения происходит фракционирование изотопов подобное тому, которое наблюдается в опытах с возгонкой битумов (см. выше). В результате гидротермальный битум, представляющий собой наиболее подвижную фракцию исходного осадочного битума, оказывается несколько обогащенным тяжелым изотопом углерода.

Изотопный состав углерода кальцитовых пленок, находящихся в ассоциации с битумами, не несет никаких следов влияния изотопно более легкого углерода битума. Кальцитовые прожилки имеют изотопный состав от $+0,19$ до $-0,23\%$ ($\delta C^{13}_p = +0,04\%$), т. е. практически совпадающий с изотопным составом карбонатного материала рудовмещающих осадочных отложений, который, очевидно, и служил исходным для гидротермального кальцита. Отсюда можно заключить, что формирование гидротермального битума и соответствующие изменения изотопного состава его углерода были завершены к моменту отложения битума.

Иной характер носит распределение форм углерода в рассмотренном нами совместно с А. И. Германовым и О. В. Николаевой случае ртутного оруденения в пределах Эльбрусского полиметаллического месторождения. В отличие от ртутных месторождений Северо-западного Кавказа, приуроченных к осадочным породам, здесь рудные тела залегают в интрузивах (кварцевых порфирах) и кристаллических сланцах. Непосредственный контакт с карбонатными и битуминозными породами, как на северокавказских месторождениях, здесь отсутствуют. Вдоль основного тектонического нарушения типа надвига («пологая зона»), висячем боку которого расположены рудные жилы, развита богатая графитовая минерализация, но битумы отсутствуют, графитоподобный материал играет роль цемента в зоне дробления. Изотопный состав графита заметно варьирует — от $-0,73$ до $-3,05\%$. Чаше других встречаются образцы, изотопный состав которых от $-1,9$ до $-2,0\%$. Гидротермальный кальцит, сопутствующий сульфидам, в среднем на $0,2\%$, а в некоторых случаях на $0,5-0,6\%$ богаче изотопом C^{13} , чем типичные осадочные карбонаты, и соответственно изотопно тяжелее гидротермальных кальцитов из ртутных месторождений Северо-западного Кавказа. На участке Центральный кальцит имеет δC^{13} от $+0,18$ до $+0,65\%$, на участке Худес — от $+0,08$ до $+0,16\%$, на участке Даут — от $+0,29$ до $-0,66\%$. Здесь изотопно наиболее тяже-

лый кальцит ассоциирует с изотопно тяжелым графитом (δC^{13} от $-0,73$ до $-1,13\%$).

Обогащенность гидротермальных кальцитов тяжелым изотопом не редкость [29, 52]. Наиболее простым и, вероятно, отвечающим самому распространенному случаю, объяснением является инверсия термодинамического изотопного эффекта в системе $CO_2 \rightleftharpoons CO_3^{2-}$. При низких температурах обменная реакция сдвинута в сторону C^{13} в карбонате, но при $T > 130^\circ$ С тяжелый изотоп начинает концентрироваться в двуокиси углерода. Инверсионный эффект достигает максимума при 425° С. Таким образом, углекислота, поступающая в раствор при выщелачивании карбонатных пород высокотемпературными водами, в равновесии обогащается на $0,2-0,4\%$ изотопом C^{13} . Когда за счет этой углекислоты происходит осаждение кальцита из охлажденного раствора в зонах разгрузки, разделение в обменной системе направлено уже в сторону обеднения углекислоты изотопом C^{13} . Таким образом, изотопные эффекты складываются и образующийся гидротермальный кальцит может существенно обогатиться тяжелым изотопом (см. рис. 97). Важно только, чтобы в промежутке между высокотемпературным выщелачиванием и низкотемпературным осаждением кальцита гидротермальный раствор был изолирован от карбонатных пород. Непрерывный обмен с карбонатами приведет к перманентному изменению изотопного состава углекислоты в растворе по мере изменения условий. Тогда кальцит по изотопному составу не будет отличаться от исходного карбоната. Последнему случаю, очевидно, отвечают условия образования кальцитовой минерализации Северного Кавказа, в то время как геологические условия Эльбурского месторождения вполне могли обусловить инверсионное обогащение кальцита тяжелым изотопом.

При прочих равных условиях изотопная утяжеленность гидротермального кальцита, связанного с изверженными (бескарбонатными) породами, должна быть тем больше, чем выше температура, при которой происходила первичная мобилизация карбонатного углерода гидротермальным раствором, и чем ниже температура его осаждения. На участке Даут Эльбурского месторождения, где кальцит ассоциирован с баритом и, по-видимому, отвечает более низкотемпературной стадии ($80-100^\circ$ С) гидротермального процесса, изотопный состав кальцита характеризуется наиболее высокими значениями δC^{13} (в среднем около $-0,60\%$).

Из сопоставления двух типов ртутных месторождений, одно из которых приурочено к осадочной толще, а другое — к изверженным породам, выявляется характерное различие в форме нахождения и изотопном составе углерода. В первом случае при наличии карбонатно-битуминозных осадочных отложений в гидротермальных образованиях встречаются битум и кальцит, изотопный состав которого совпадает с изотопным составом осадочных карбонатов. Во втором случае, когда гидротермальный процесс развивается преимущественно в породах, свободных от первичной

карбонатности и битуминозности, наблюдается графитовая минерализация и отлагается кальцит, обогащенный тяжелым изотопом. Существенное влияние, которое оказывает вещество осадочных пород на характер гидротермального процесса, дает основание полагать, что появление битумов в гидротермальных образованиях северокавказских месторождений связано с процессами гидротермального перестроения вещества, замещенного из битуминозных карбонатных пород, подстилающих рудовмещающие отложения.

Но, очевидно, не всегда гидротермальные битумы происходят от битумов осадочных пород. На образцах, представленных Ю. А. Колесниковым, был изучен изотопный состав углерода ряда гидротермальных образований Тамватнейского массива перидотитов и Тамватнейского ртутного месторождения лиственинового типа. Массив расположен в зоне сочленения структур Корякского нагорья и Анадырской впадины. С северо-запада он контактирует с осадочными породами мезозойского возраста. Зона контакта осложнена серией сбросов, контролирующих, в частности, ртутное оруденение. В блоках перидотитов широко развиты штоки и дайки пегматоидных габбро. На контактах с габбро, а также в рудоконтролирующих сбросах перидотиты серпентинизированы, причем появляется весьма характерная разновидность так называемых черных серпентинитов. Черный цвет обусловлен наличием тонкодисперсной пыли (размер частиц меньше 10^{-2} мм), которая, по мнению геологов (П. В. Бабкина, Ю. А. Колесникова), представлена какой-то формой углерода, возможно, ассоциированного с железом. Черный серпентинит обладает необычно низкой магнитной восприимчивостью (540 ед. СГС против 7180 ед. СГС у нормального серпентинита по данным Ю. А. Колесникова), т. е. железо-силиката в процессе серпентинизации выделялось в нем не в виде магнетита, как обычно бывает.

Процессы лиственизации и окварцевания серпентинитов в результате их последующей гидротермальной переработки приводят к замещению «пыли» тонкодисперсным марказитом-пиритом. Одновременно появляются битумы, образование которых, как полагают, связано с мобилизацией рассеянного углерода «черных серпентинитов». Битум с сульфидами (киноварью) встречается в виде включений в лиственитах и кварцитах.

В породах осадочной толщи, ограничивающей перидотитовый массив с севера, присутствие углеродистых веществ (антраксолитов) отмечено в зоне, захваченной интенсивным гидротермальным процессом. В неизмененных породах той же толщи концентрация углеродсодержащих веществ весьма низка.

Измерение изотопного состава рассеянного углерода «черного серпентинита» дало величину $\delta C^{13} = -1,43\%$ (табл. 84). Она относится к тому разряду значений δC^{13} , которые характерны для графитов, образовавшихся с гетерогенным изотопным эффектом из изотопно тяжелой углекислоты.

**Изотопный состав углерода гидротермальных образований Тамватейского
периidotитового массива и Тамватейского ртутного месторождения**

Описание образца	δC^{13} , ‰
«Черный серпентинит»	—1,43
Битум в кварцевом прожилке из лиственитизированного серпентинита в глубине массива перидотитов	—1,96
Битум в друзовидном кварце из кварцитов в глубине массивов перидотитов (приблизительно там же, где и предыдущий образец)	—2,43
Битум в кварце из лиственитизированного серпентинита в зоне приконтактного гидротермального изменения	—2,57
Битум в рудопоявлении ртуты лиственитового типа	—2,57
Угlistое вещество в гидротермально измененном перидотите	—1,72
Антракослит из зоны максимальной концентрации битумов в измененных осадочных породах на контакте с перидотитом (листвинитами)	—2,55
Антракослит из приконтактной зоны гидротермально измененных осадочных пород	—2,54
Угlistое вещество типа антракослита, но без блеска (там же, где предыдущий образец)	—2,45
Антракослит в кварц-халцедоновых жилах из рудопоявления в тамватейской свите (песчано-сланцевая толща) на западе массива перидотитов	—2,52
Арагонит из грифона в зоне серпентинизации в глубине массива перидотитов	—0,01
Травертин (магнезит и доломит с халцедоном) в зоне гидротермального изменения перидотитов	+0,71

Эндогенная углекислота участвовала в процессах серпентинизации и лиственитизации. Анализ образца арагонита из грифона в зоне серпентинизации в глубине перидотитового массива дал величину $\delta C^{13} = -0,01\%$. Карбонатный травертин (магнезит — доломит с халцедоном) на том же участке имел величину $\delta C^{13} = +0,71\%$. Обогащенность тяжелым изотопом углерода характерна для травертинов. Мы наблюдали это ранее на примере камчатских и кавказских травертинов, где встречались образцы с $\delta C^{13} = +1,46\%$. Таким образом, в гидротермально измененных перидотитах встречаются формы углерода, которые могут иметь своим источником эндогенную углекислоту ($\delta C^{13} = -0,7\%$) и отличаются от нее по изотопному составу на величину, ожидаемую и объяснимую известными изотопными эффектами.

Битумоиды, содержащиеся в кварцевых прожилках лиственитизированного серпентинита, характеризовались различным изотопным составом — от $-1,72$ до $-2,57\%$. Если они образовались за счет гидрогенизации рассеянного углерода серпентинитов, чему изотопные анализы битумов

в общем не противоречат, то следует принять, что имел место наложенный процесс фракционирования изотопов, приведший к обеднению углерода битумов изотопом C^{13} и более широкому ряду вариаций величины δC^{13} . Таким процессом могла быть вторичная возгонка битумов, в ходе которой возможно изотопное разделение, наблюдавшееся нами при лабораторной возгонке битума. Н. Т. Соколова и др. [100] описали близкий к рассматриваемому случай осветления черных сланцев вблизи гидротермальной урановой минерализации. Черный цвет был обусловлен присутствием рассеянных чешуек графита (0,01 мм), который был идентифицирован по отражательной способности. Заметим, что в черном серпентините размер частичек на два порядка меньше, поэтому невозможно оценить величину отражательной способности. Авторы упомянутой работы полагают, что осветление происходило за счет окисления графита до CO и CO₂, которые переходили в гидротермальный раствор.

Если в нашем случае предположить нечто подобное, то логично было бы связать образование битумов на более поздней стадии с реакциями Фишера — Тропша. Углеродистое полимерное вещество в результате фракционирования в процессе Фишера — Тропша обогащается изотопом C^{12} относительно исходной CO. Это могло бы объяснить различие между изотопным составом углерода черных серпентинитов и изотопным составом углерода битумов. Следует учесть, что процесс окисления графита, как показали опыты А. П. Виноградова и его сотрудников [19], протекает в определенных случаях с фракционированием изотопов и может привести к обогащению изотопом C^{12} газообразных продуктов окисления.

Принципы идентификации биогенных и абиогенных органических соединений

Из изложенного видно, что битумы, извлеченные из различных магматических пород и гидротермальных образований, в целом изотопно легкие. Для них характерны значения δC^{13} от $-2,0$ до $-3,0\%$.

Приблизительно такой же диапазон значений δC^{13} дают и другие исследователи, изучавшие гидротермальные битуминозные вещества. И. Хофс и М. Шидловски [169] для семи образцов тухолита из золотоносных конгломератов Витватерсранда (Южная Африка) установили δC^{13} от $-2,24$ до $-3,28\%$. Анализ спирто-бензольного битумоида из кварцевой жилы в гидротермально измененных породах докембрия Юго-западной Африки, произведенный К. Квенволденом и Э. Редером [183], дал в двух определениях $\delta C^{13} = -1,98\%$ и $\delta C^{13} = -2,01\%$. Р. В. Зезин и др. [58], исследовавшие ряд асфальтитовых минералов, получили значения δC^{13} от $-1,08$ до $-3,55\%$.

Рассматривая имеющиеся данные по изотопному составу углерода гидротермальных битумов в сравнении с битумами и нефтями осадочных

пород, можно сделать вывод, что в среднем те и другие имеют близкие значения δC^{13} . В связи с этим вопрос о характере исходного вещества для гидротермальных битумов — биогенном или эндогенном — нелегко решить на основе анализа только суммарного углерода, поскольку известны биологические и небιологические механизмы формирования углерода подобного изотопного состава, так же как известны органические и неорганические вещества, которые по своему изотопному составу могли бы рассматриваться, как предшественники гидротермальных битумов.

Таким образом, определения и сравнения средних изотопных составов нефти, органического вещества или битумов изверженных пород, которыми до сих пор ограничивались исследования, не дают возможности сделать однозначные выводы.

Новые перспективы открывает в этом смысле использование явления внутримолекулярной изотопной неоднородности биогенных соединений. На рис. 101 показано распределение изотопов углерода в аминокислоте. В случае биологического синтеза аминокислоты изотопы углерода распределены неравномерно в соответствии с внутримолекулярными термодинамическими изотопными факторами (β_i -факторами). Иначе говоря, изотопный состав углерода, занимающего различное положение в аминокислоте, различен. Это иллюстрируется различием размера кружков, диаметр которых пропорционален величине β_i -факторов атомов углерода.

Точно такая же аминокислота, ничем химически не отличающаяся от первой, но синтезированная абиогенным путем, например из смесей NH_3 , CH_4 , H_2O и т. д., будет иметь в свете развитых нами в этой книге представлений совсем иное внутримолекулярное распределение изотопов, которое окажется практически равномерным или, во всяком случае, если иметь в виду возможность абиогенных термодинамических изотопных эффектов I рода (см. гл. II), изотопная неоднородность будет значительно меньше, чем в такой же биогенной аминокислоте.

Если подходящим образом дезинтегрировать эту аминокислоту, то по величине изотопных смещений, наблюдаемых в образовавшихся фрагментах, можно установить происхождение этого соединения — биологическое

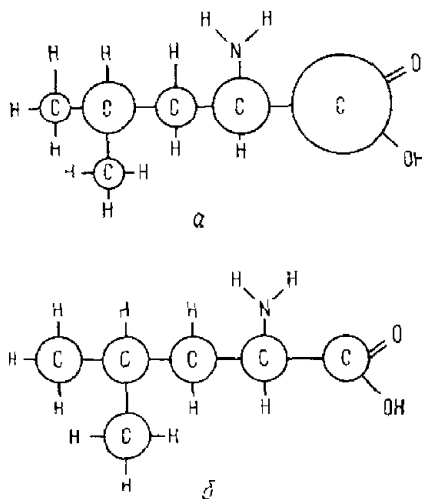


Рис. 101. Пример внутримолекулярного распределения изотопов углерода в биогенном (а) и абиогенном (б) органических соединениях (молекула аминокислоты лейцина)

или небиологическое. При этом не только химический, но и средний изотопный состав (усредненный размер кружков) того и другого может оказаться одинаковым. Решает только внутримолекулярное распределение. В более строгих терминах об этом говорится в гл. II.

Проблема идентификации природы органических соединений имеет известное значение в нефтегазовой геологии. Долгое время дискутировался вопрос о так называемом неорганическом происхождении нефти. Сейчас в связи с получением большого объема новых данных эта проблема теряет свою остроту. Но если бы понадобились дополнительные доказательства, то в качестве одного из наиболее убедительных можно было бы привести изотопную неоднородность углеводородов нефти — прямое свидетельство их биологического происхождения. Эта изотопная неоднородность устанавливается непосредственными измерениями изотопного состава различных структурных групп углеводородов нефти. Из приведенного в гл. IV рис. 51 видно, в какой мере совпадают экспериментальные и расчетные величины изотопных смещений в нефтяных ароматических углеводородах различного строения.

Но сегодня еще более актуальна проблема происхождения органических соединений, встречаемых в ситуациях, когда явные указания на их возможную биологическую историю совершенно отсутствуют. Эти органические соединения представляют особый интерес с точки зрения экзобиологии (нового направления, рассматривающего возможности существования внеземных форм жизни) и с точки зрения выяснения условий происхождения жизни на Земле. Вопрос состоит в том, как далеко могло продвинуться усложнение органических соединений абиогенным путем и, следовательно, где та минимальная степень организации, по которой происходит разграничительная линия между живым и неживым.

Достаточно сложные органические соединения обнаружены в настоящее время во многих магматических породах, а также в метеоритах, особенно в одной из разновидностей каменных метеоритов — углистых хондритах, об особой роли которых в формировании вещества Земли мы говорили в начале этой главы. Но для того чтобы рассматривать их, как свидетельство абиогенного синтеза органических соединений, нужно доказать, что они абиогенны.

Используются обычно три подхода: измерение изотопного состава, исследование оптической активности, установление типоморфных структур и соединений.

Измерение изотопного состава соединения в целом, нужно в этом признаться, ничего не дает. О причинах этого речь шла выше. Оптическая активность является сильным признаком органических соединений, но далеко не всегда вещества биологического происхождения оптически активны. Многообещающим подходом, так же как и при исследовании нефтей, является покомпонентный анализ возможно более индивидуализи-

рованных фракций и отдельных соединений. Активные попытки такого рода в химико-аналитическом смысле, но без измерения изотопного состава в последнее время предпринимались американскими исследователями. Г. Гиббс [158], например, исследовал органическое вещество, экстрагированное из хризотилowych асбестов серпентинитового пояса Квебека, которое оказалось представлено в значительной части нормальными алканами $C_{16}-C_{26}$. К. Квенволден и Э. Редер [183], изучавшие состав включений в кварцевых кристаллах из кальцитовых жил, в докембрийских породах Юго-Западной Африки, обнаружили, что высокотемпературные компоненты включений состоят в основном из n-алканов $C_{10}-C_{33}$. Кроме того, были обнаружены изопреноидные соединения: фитан, пристан, 2,6,10-триметилпентадекан, 2,6,10-триметилтетрадекан, 2,6,10-триметилундекан, 2,6-диметилнонан. Однако типоморфность нормальных алканов и даже изопреноидов, до недавнего времени считавшаяся стопроцентным признаком биологического происхождения органического соединения, поставлена под сомнение благодаря новым экспериментам по их синтезу [225].

В связи с этим изотопные исследования, основанные на принципиальных различиях внутримолекулярного распределения в биогенных и абиогенных органических соединениях, могут быть особо полезными.

Между прочим, изотопный анализ углерода изопреноидов, вероятно даже без процедуры дезинтеграции молекул, позволил бы отличить биогенные и синтезированные изопреноиды. В самом деле, величины β -фактора, образованные суммой изотопных чисел связей звена изопреноидной цепочки и соответствующего звена нормальной цепочки углеводородных атомов, практически одинаковы.

Это значит, что в органическом веществе изотопный состав углерода соответствующих структур, например фитолов, и радикалов насыщенных жирных кислот должен быть одинаков. Следовательно, изопреноидные углеводороды, коль скоро структура их прямо унаследована от структуры фитола, должны наряду с нормальными алканами относиться к числу изотопно наиболее легких соединений в нефтях, в то время как другие углеводороды изостроения, образующиеся в ходе вторичных реакций, заметно обогащены тяжелым изотопом углерода (см. гл. IV). Отсюда ясен принцип идентификации: биогенные изопреноиды в нефтях должны быть изотопно легче любых других углеводородов изостроения. Что касается возможных абиогенных изопреноидов, то нет оснований ожидать, что они по изотопному составу будут отличаться от других разветвленных углеводородов близкого молекулярного веса.

Это рассуждение намечает лишь один из возможных подходов, основанных на анализе внутримолекулярных изотопных эффектов, которые на наш взгляд, открывают новые перспективы в познании генезиса вещества, в частности определения биогенных и абиогенных форм углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрикосов И. Х. Нефтегазоносность Пермской области. М., Гостехиздат, 1963.
2. Багдасаров Ю. А., Галимов Э. М., Прохоров В. С. Об изотопном составе углерода анкеритовых карбонатитов и источнике углерода карбонатитов, формировавшихся в осадочных породах. Докл. АН СССР, т. 188, № 6, 1969.
3. Богомолов А. И., Хотынцева Л. И., Панина К. И. Превращение стеариновой кислоты. Геохимический сборник Всесоюз. науч.-исслед. геол. развед. пн-та, № 6. М., Гостехиздат, 1960.
4. Ботнева Т. А., Мюллер П., Маас И. Об изотопном составе углерода нефтей и их фракций. — «Геология нефти и газа», 1969, № 7.
5. Бродский А. И. Химия изотопов. М., изд-во АН СССР, 1957.
6. Варшавский Я. М., Вайсберг С. Э. Термодинамические и кинетические особенности реакции изотопного обмена. — «Успехи химии», т. XXVI, вып. 12, 1957.
7. Вассоевич Н. Б. Микронефть. — «Труды Всесоюзн. научн.-исслед. геол.-разв. пн-та», вып. 132, 1959.
8. Вассоевич Н. Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1967, № 11.
9. Вассоевич Н. Б., Амосов Г. А. Геологические и геохимические улики образования нефти за счет живого вещества. В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967.
10. Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Высоцкий И. В. Главная фаза нефтеобразования. — «Вестник МГУ, сер. геол.», 1969, № 6.
11. Вернадский В. И. Химическое строение биосферы и ее окружения. М., «Наука», 1965.
12. Вдовыкин Г. А., Дуров Ю. И., Маров И. И. Свободные радикалы в нефтях Северо-Западного Предкавказья. — «Геохимия», 1967, № 7.
13. Вильсон Е., Дешпус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М., ИЛ, 1960.
14. Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. М., АН СССР, 1959.
15. Виноградов А. П. Атомные распространяемости химических элементов Солнца и каменных метеоритов. — «Геохимия», 1962, № 4.
16. Виноградов А. П. Газовый режим Земли. В кн.: Химия земной коры. Т. II. М., «Наука», 1964.
17. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967.
18. Виноградов А. П., Галимов Э. М. Изотопия углерода и проблема происхождения нефти. — «Геохимия», 1970, № 3.
19. Виноградов А. П., Кропотова О. И., Малинин С. Д. Экспериментальное изучение изотопного разделения углерода в системе углерод — вода. Тезисы докл. III Всесоюз. симпози. по стаб. изотопам. М., ГЕОХИ, 1970.
20. Виноградов А. П., Кропотова О. И., Устинов В. И. Возможные источники углерода природных алмазов по изотопным данным C^{12}/C^{13} — «Геохимия», 1965, № 6, с. 643—651.

21. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. Т. I. М., ГИТТЛ, 1949.

22. Вышемирский В. С., Дольниции Е. Ф. Изотопный состав углерода нефтей бобриковского горизонта Саратовского Поволжья. — «Докл. АН СССР», т. 178, № 1, 1968.

23. Вышемирский В. С., Дольниции Е. Ф., Шорин В. П. Изотопный состав углерода углей и их битумов. — «Докл. АН СССР», т. 183, сер. геол., № 5, 1968.

24. Гаджп-Касумов А. С. О характере распределения нормальных метановых и изометановых углеводородов в бензиновых фракциях нефтей Азербайджана. — «Геология нефти и газа», 1968, № 4.

25. Галимов Э. М. Изотопный состав углерода почвенной CO_2 . — «Геохимия», 1966, № 9.

26. Галимов Э. М. Об эволюции углерода Земли. — «Геохимия», 1967, № 5.

27. Галимов Э. М. Эффект обогатения изотопом C^{13} углерода метана в процессе фильтрации его в горных породах. — «Геохимия», 1967, № 12.

28. Галимов Э. М. Изотопный состав углерода газов земной коры. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1968, № 5.

29. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М., «Недра», 1968.

30. Галимов Э. М. О связи коэффициента разделения изотопов с константами равновесия реакций изотопного обмена углерода в углеводородных системах. — «Журнал физической химии», 1971, № 5.

31. Галимов Э. М., Прохоров В. С., Федосеев Д. В., Варнин В. П. Гетерогенные изотопные эффекты по углероду при синтезе алмаза и графита из газа. — «Геохимия», 1973, № 3.

32. Галимов Э. М. Об оценке кинетического изотопного эффекта радикальных реакций. — «Журнал физической химии», 1972, № 11.

33. Галимов Э. М. О происхождении окрашенных алмазов. В кн.: Проблемы геохимии и аналитической химии, посвящ. 75-летию акад. А. П. Виноградова. М., «Наука», 1972.

34. Галимов Э. М. Корректное выражение для расчета величины δ при прецизионном масс-спектрометрическом анализе изотопного состава элементов. — «Труды Моск. ин-та нефтехим. и газовой пром.», вып. 102, М., «Недра», 1974.

35. Галимов Э. М. Изотопы углерода в геологии. I Всесоюз. симпозиум по применению стабильных изотопов в геологии. М., ГЕОХИ, 1966.

36. Галимов Э. М., Багиров В. И., Кузнецова Н. Г. Изотопный состав углерода органического вещества дольных осадков Среднего Каспия. — «Геохимия», 1974, № 5.

37. Галимов Э. М., Гирин Ю. П. Изменение изотопного состава углерода в процессе образования карбонатных конкреций. — «Геохимия», 1968, № 2.

38. Галимов Э. М., Гриненко В. А. Изменение изотопного состава углерода карбонатов под влиянием процессов поверхностного выщелачивания. — «Геохимия», 1965, № 1.

39. Галимов Э. М., Гриненко В. А. Возрастной эффект в изотопном составе углерода колец роста сталактитов Горного Крыма. — «Геохимия», 1965, № 6.

40. Галимов Э. М., Гриненко В. А., Устинов В. И. О выборе параметров системы напуска прецизионного масс-спектрометра. — «Приборы и техника эксперимента», 1965, № 3.

41. Галимов Э. М., Гриненко В. А., Устинов В. И. К вопросу об анализе инструментальных ошибок при прецизионном определении изотопного состава элементов. — «Журнал аналитической химии», 1965, № 5.

42. Галимов Э. М., Ивлев А. А. Термодинамические изотопные эффекты органических соединений. I. Парафиновые углеводороды: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 ,

н-С₄H₁₀, н-С₅H₁₂. II. Ароматические углеводороды: бензол, толуол. III. Нафтеновые углеводороды: циклогексан. — «Журнал физической химии», 1973, т. 47.

43. Галимов Э. М., Ивлеев А. А., Кузнецова Н. Г. Изотопный состав углерода газобразных углеводородов в нефтях и некоторые вопросы их генезиса. — «Геохимия», 1970, № 7.

44. Галимов Э. М., Кузнецова Н. Г., Прохоров В. С. К вопросу о составе древней атмосферы Земли в связи с результатами изотопного анализа углерода докембрийских карбонатов. — «Геохимия», 1968, № 11.

45. Галимов Э. М., Мазур В. М. Связь изотопного состава углерода сидеритов с литолого-фациальной характеристикой отложений и условиями существования фауны — «Изв. вузов. Геология и разведка», 1972, № 10.

46. Галимов Э. М., Мамчур Г. П., Кузнецова Н. Г. C¹³/C¹² углерода рассеянных битумов из осадочных пород месторождений самородной серы Предкавказья. — «Геохимия», 1968, № 6.

47. Галимов Э. М., Петерсилье И. А. Изотопный состав углерода метана, изолированного в порах и полостях некоторых изверженных минералов. — «Докл. АН СССР», т. 176, № 4, 1967.

48. Галимов Э. М., Петерсилье И. А. Изотопный состав углерода битумов изверженных и метаморфических пород. — «Докл. АН СССР», т. 182, № 1, 1968.

49. Гевецикские типы нефтей Пермского Прикамья. — «Геология нефти и газа», № 1, с. 33, 1972. Авт.: Э. М. Галимов, С. А. Винниковский, Н. А. Пьянков, Н. Г. Кузнецова.

50. Гоготова Г. П., Галимов Э. М., Иванов М. В. Фракционирование изотопов углерода в процессе роста *Ectothiorodospira shapashnikovi* — «Докл. АН СССР», т. 208, № 5, 1973.

51. Грибов Л. А. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Л., Ленингр. гос. ун-т, 1965.

52. Дахнов В. Н., Галимов Э. М. Применение масс-спектрометрии к изучению карбонатных коллекторов. — «Советская геология», 1966, № 3.

53. Дахнов В. Н., Галимов Э. М. Установление карстового типа коллекторов по относительному содержанию изотопов углерода C¹³/C¹² в известняке и во вторичном кальците. — «Геология нефти и газа», 1966, № 6.

54. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Эпитаксиальный синтез алмаза в метастабильной области. — «Успехи химии», т. 39, вып. 9, 1970.

55. Добрянский А. Ф. Химия нефти. Л., Гостехиздат, 1961.

56. Дуброва И. В., Несметова З. И. Изотопный состав углерода природного метана. «Геохимия», 1968, № 9.

57. Закономерности изменения состава попутных газов по стратиграфическому разрезу. — «Геология нефти и газа», 1959, № 1. Авт.: С. П. Максимов, Н. А. Еремевко, А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Т. А. Ботнева, Р. Г. Панкина.

58. Зезин Р. Б., Лебедев В. С., Сынгаевский Е. Д. Изотопный состав углеродистых веществ Хибинского щелочного массива. — «Докл. АН СССР», т. 177, № 2, 1968.

59. Изотопный состав углерода природных углеводородов и некоторые вопросы их генезиса. М., ОНТИ ВНИИЯГГ, 1967. Авт.: Ф. А. Алексеев, В. С. Лебедев, Т. А. Крылова, В. М. Овсянников, А. В. Грачев.

60. Изотопный состав углерода, водорода и других элементов в решении некоторых проблем геологии и гидрогеологии. В кн.: Проблемы геохимии и космохимии. Междунар. геол. конгресс, XXIII сессия. Докл. сов. геологов. М., «Наука», 1968.

61. Изотопный состав различных фаз углерода высокоуглистых хондритов. — «Геохимия», 1967, № 3. Авт.: А. П. Виноградов, О. И. Кронотова, Г. П. Вдовыкин, В. А. Гриненко.

62. Изотопный состав углерода кальцитов различных стадий карбонати-

тового процесса в связи с вопросами генезиса карбонатитов. — «Геохимия», 1967, № 5. Авт.: А. П. Виноградов, О. И. Кропотова, Е. М. Эпштейн, В. А. Гриненко.

63. Изотопный состав кристаллов алмаза и карбонадо. — «Геохимия», 1966, № 12. Авт.: А. П. Виноградов, О. И. Кропотова, Ю. Л. Орлов, В. А. Гриненко.

64. Историко-геолого-геохимический метод оценки перспектив нефтегазоносности осадочных бассейнов. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1971, № 11. Авт.: Н. Б. Вассоевич, И. В. Висоцкий, Ю. И. Корягина, Б. А. Соколов.

65. Катченков С. М. О возможности использования изотопного состава углерода битуминоидов и органического вещества осадочных пород для выявления газопродвижающих свит. — «Докл. АН БССР», т. 14, № 9, 1970.

66. Ковальский В. В., Галимов Э. М., Прохоров В. С. Изотопный состав углерода окрашенных разновидностей якутских алмазов. — «Докл. АН СССР», т. 203, № 2, 1972.

67. Котов А. В., Грибов Л. А. Интерпретация колебательного спектра уксусной кислоты и ее иона. — «Журнал прикл. спектр.», т. 9, 1968, с. 849.

68. Крейг Г. Геохимия стабильных изотопов углерода. В кн.: «Изотопы в геологии». М., ИЛ, 1954.

69. Кропотова О. И., Кравцов А. И., Федоренко Г. В. Изотопный состав углерода газов действующих вулканов и термальных источников Курило-Камчатской вулканической дуги. Тезисы докл. III Всесоюз. симпозиума по стабильным изотопам. М., ГЕОХИ, 1970.

70. Кротова В. А. О теоретических вопросах нефтяной геологии и гидрогеологии и путей их исследования. В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их промышленных залежей. Киев, «Наукова Думка», 1971.

71. Кудрявцев Н. А. Состояние вопроса о генезисе нефти на 1966 г. В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967.

72. Кулябакина И. Б. К вопросу о соотношении изо- и нормальных соединений метановых углеводородов в бензиновых фракциях нефтей верхнепротерозойских и кембрийских отложений Сибири и Южной Прибалтики. — «Докл. АН СССР», т. 196, № 6, 1971.

73. Кухаренко А. А., Донцова Е. И. К проблеме генезиса карбонатитов. — «Геология рудных месторождений». 1962, № 2.

74. Лебедев В. С. Изотопный состав нефти и природного газа. — «Геохимия», 1964, № 11.

75. Лебедев В. С., Петерсилье И. А. Об изотопном составе углерода углеводородных газов и битумов изверженных пород Кольского полуострова. — «Докл. АН СССР», т. 5, № 5, 1964.

76. Лебедев В. С., Сынгаевский Е. Д. Разделение изотопов углерода при сорбционных процессах. — «Геохимия», № 5, 1971.

77. Левин Л. Э., Ханн В. Е. Тектонические предпосылки и особенности нефтегазоаккумуляции в системе Мирового океана. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1971, № 3.

78. Леворсен А. Л. Геология нефти и газа. М., «Мир», 1970.

79. Лопатин Н. В. Температура в геологическое время как факторы углефикации. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1971, № 3.

80. Маллин С. Д., Кропотова О. И., Гриненко В. А. Экспериментальное определение констант изотопного обмена углерода в системе CO_2 (газ) HCO_3^- (раствор) при гидротермальных условиях. — «Геохимия», 1967, № 8.

81. Манская С. М. Ископаемое органическое вещество и нефть. — «Геохимия», 1970, № 3.

82. Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.

83. Маянц Л. С. Теория и расчет колебательных молекул. М., изд-во АН СССР, 1960.

84. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координацион-

ных соединений. М., «Мир», 1966.

85. Нейман М. Б., Гал Д. Применение радиоактивных изотопов в химической кинетике. М., «Наука», 1970.

86. Несмелова З. Н., Дуброва Н. В. Метод приготовления препаратов углерода природных газов для изотопного анализа. — «Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. развед. ин-та, Геохимический сборник». Л.: Гостоптехиздат, 1965.

87. Розанов Л. Н. и др. Новейшие тектонические движения и распространение газонефтяных месторождений Волго-Уральской области. В кн.: Тектонические движения и новейшие структуры Земной коры. М., «Наука», 1967.

88. Об органической природе битумов, связанных с вилюйскими кимберлитовыми трубками. — «Докл. АН СССР», т. 197, № 4, 1971. Авт.: В. С. Вышемирский, Е. Ф. Доильнигин, В. Н. Крылова, А. П. Пернева, С. М. Рыжикова.

89. Овсянников В. М., Лебедев В. С. Изотопный состав углерода газов биохимического генезиса. — «Геохимия», 1967, № 5.

90. О некоторых проблемах происхождения нефти, генетических типах нефтей и формирования залежей. В кн.: «Геология и разведка нефти и газа Пермского Приуралья. Пермское кн. изд-во, 1971. Авт.: Э. М. Галимов, В. Н. Дахнов, Н. Г. Кузнецова, В. С. Прохоров, Е. Н. Иванов.

91. Определение отношения изотопов C^{13}/C^{12} в природных газах Италии и геохимическое истолкование полученных результатов. В кн.: Органическая геохимия. М., «Недра», 1967. Авт.: У. Коломбо, Г. Газзарили, Р. Гоифьянтини, Дж. Спрони, Е. Тонгпори.

92. О растворимости углеводородов в воде в пластовых условиях. — «Докл. АН СССР», т. 198, 1971. Авт.: Т. П. Жузе, В. П. Сергеевич, В. Ф. Бурмистрова, Е. А. Есаков.

93. О фракционировании изотопов углерода при синтезе алмаза из газа. — «Журнал экспериментальной и технической физики» (письма), т. 14, вып. 2, 1971. Авт.: Д. В. Федосеев, Э. М. Галимов, В. П. Вармин, В. С. Прохоров, Б. В. Дерягин.

94. Перспективы дальнейших поисков нефти и газа в пределах Пермского Прикамья. — «Геология нефти и газа», 1969, № 7. Авт.: С. А. Винниковский, И. Х. Абрикосов, И. М. Мельник, С. К. Нечитайло, А. В. Никулин.

95. Петерсилье П. А. Геология и геохимия природных газов и дисперсных битумов некоторых геологических формаций Кольского п-ва. М., «Наука», 1964.

96. Петров А. А. Строение нефтяных углеводородов и проблема происхождения нефти. В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967.

97. Получение нефтяных углеводородов из жирных кислот термokatалитическим путем. Сообщение II. Термокatalитическое превращение олеиновой кислоты. В кн.: Среда и процессы нефтеобразования. М., «Недра», 1964. Авт.: А. А. Петров, Ю. А. Белов, С. Д. Пустыльников, Л. З. Осипянская.

98. Прайер У. Свободные радикалы. М., Атомиздат, 1970.

99. Превращение нефти в природе. Л., Гостоптехиздат, 1958. Авт.: П. Ф. Андреев, А. И. Богомолов, В. Ф. Добрянский, А. А. Карцев.

100. Превращение рассеянного органического вещества под воздействием процессов контактового метаморфизма в ураноносных гидротермальных растворах. — «Геохимия», 1972, № 1. Авт.: Н. Т. Соколова, З. М. Моторина, В. А. Успенский, Е. Г. Умнова, М. А. Кремнева.

101. Программа решения задач о колебаниях многоатомных молекул на электронно-счетной машине «Минск-22». — «Изв. Тимирязевской с.-х. акад.», вып. 2, 1970. Авт.: В. А. Деметлев, О. И. Кондратов, Л. А. Грибов, Л. И. Кашкан.

102. Ровенская А. С. Геохимия и закономерности распределения природных газов северной части Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Дис. на соиск. учен. степ. канд. геол.-мннер. наук. Ин-т геол. и развед. горючих ископаемых, 1971.

103. Рогинский З. С. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М., изд-во АН СССР, 1956.

104. Ромапкевич Е. А., Батраков С. Г. Изменение состава несвязанных липидов при диагенезе осадков северо-западной части Тихого океана. — «Геохимия», 1971, № 11.

105. Свердлов Л. И., Ковнер М. А., Кондратов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., «Наука», 1970.

106. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах кинетики и реакционной способности. М., изд-во АН СССР, 1958.

107. Семенов Н. Н. Основные проблемы химической кинетики. Докл. на VIII Менделеевском съезде по общей прикл. химии. М., изд-во АН СССР, 1959.

108. Сидоренко А. В., Сидоренко С. А. Органическое вещество в докембрийских осадочно-метаморфических породах и некоторые геологические проблемы. — «Советская геология», 1971, № 4.

109. Сидоренко С. А. Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. Дис. на соиск. учен. степ. канд. геол.-минер. наук. М., Всесоюз. ин-т минер. сырья, 1971.

110. Соколов В. А. Процессы образования и миграции нефти и газа. «Недра», М., 1965.

111. Соколов В. А. Геохимия природных газов. М., «Недра», 1967.

112. Талиев С. Д. Ташкентское землетрясение — наглядный пример современной вертикальной миграции флюидов из фундамента в осадочный чехол. — Л., изд. НТО Всесоюз. науч.-исслед. геол.-развед. ин-та, 1968. вып. 6.

113. Трофимов А. В. «Изотопный состав углерода магматических пород. — «Докл. АН СССР», т. 85, № 1, 1952.

114. Швец В. М. Содержание и распределение органического вещества в подземных водах. — «Докл. АН СССР», т. 201, № 2, 1971.

115. Abelson P. H., Hoering T. C. Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms. — «Proc Nat. Acad. Sci. USA», v. 47, No. 5, 1961. p. 623.

116. Anders D. E., Robinson W. E. Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River Shale. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 35, No. 7, 1971.

117. Baertschi P. Die Fractionierung der natürlichen Kohlenstoffisotopen in Kohlendioxidstoffwechsel grüner. — «Pflanzen Helv. chim. Acta», Bd. 36, S. 773, 1953.

118. Balogh B., Wilson D. M., Burlingame A. L. Carbon-13 NMR study of the stereochemistry of steranes from oil shale of the Green River formation (Eocene). — «Nature», v. 233, 1971, p. 261.

119. Belsky T., Kaplan I. R. Light hydrocarbon gases C^{13} and origin of organic matter in carbonaceous chondrites. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 34, No. 3, 1970. p. 257—278.

120. Bigeleisen J. R., Wolfsberg M. Theoretical and experimental aspects of isotope effects in chemical kinetics. Advances in chem. physics. N. — Y., 1958.

121. Boato G. The isotopic composition of hydrogen and carbon in the carbonaceous chondrites. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 6, 1954, p. 201.

122. Bokhovenly C., Theeuwes H. I. Determination of the abundance of carbon and nitrogen isotopes in dutch coals and natural gas. — «Nature», v. 211, No. 5052, 1966.

123. Bottinga Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite — carbon dioxide — graphite — methane — hydrogen — water vapor. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 33, No. 1, 1969, p. 49.

124. Burlingame A. L., Harg P. A., Schnoes H. H., Simoneit B. R. Fatty acids derived from the Green River formation oil shale by extractions and oxidations. — «A review. Advanc. in Org. Geoch. Proc. 4 Int. Meet in Org. Geoch.», 1968, pp. 85—129.

125. Burlingame A. L., Simoneit B. R. Analysis of the mineral entrapped fatty acids isolated from Green River formation. — «Nature», v. 218, 1968, p. 252.

126. C^{12}/C^{13} — Untersuchungen an petrologisch, chemisch und technologisch charakterisierten Braunkohleproben. — «Zeit. Angew. Geol.», Bd. 14. H. 4, S. 182, 1968, W., Fischer, I. Maas., E. Sontag, M. Süss.

127. Carbon isotope composition of individual hydrocarbons from Italian natural gases. — «Nature», v. 205, No. 4978, 1965. U. Colombo, F. Gazzarrini, R. Gonfiantini, G. Sironi, E. Tongiorgi.

128. Carbon isotope study of methane from German coal deposits. Advanc. in Organ. — Geoch., Proc. Third. Int. Conf., 1968, U. Colombo, F. Gazzarrini.

129. Carbon isotopic study of hydrocarbons in Italian natural gases: 4-th Intern. Meet., Organ. Geochem., Amst., Sept., 1968, U. Colombo, F. Gazzarrini, R. Gonfiantini, E. Tongiorgi, L. Caffisch.

130. Carbon — 13 and Oxygen — 18 in Dinosaurs, crocodil, and bird eggshells indicate environmental conditions. — «Science», v. 168, No. 3937, 1970, R. S. Folinsbee, P. Fritz, H. R. Krouse, A. R. Roblee.

131. Carbon — 13 isotope effects in systems containing carbon dioxide, bicarbonate, and metal ions. — «Canadian Jour. Chem.», v. 43, No. 3, 1965. H. G. Thode, M. Shima, C. E. Rees, K. V. Krishnamurty.

132. Clayton R. N. Carbon isotope abundance in meteoritic carbonates. — «Science», v. 140, 1963, p. 192.

133. Clayton R. N., Jones B. F., Berner R. A. Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 32, No 4, 1968, p. 415.

134. Colombo U. Origin and evolution of petroleum. Ch. 8. — «Fundamental aspects of petroleum Geochemistry». Elsevier, Amsterdam, L., N. — Y., 1967, p. 331.

135. Colombo U., Gazzarrini F. A contribution to the understanding of hydrocarbons migration and accumulation. Montecatini Edison S. p. A. 1968.

136. Compston W. The carbon isotopic composition of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 18, No 1/2, 1960, p. 1—22.

137. Cooper J. E., Bray E. E. A postulated role of fatty acids in petroleum formations. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 27, No 11, 1913, p. 1113.

138. Craig H. Carbon-13 in plants and relationships between carbon 13 and carbon 14 variations in nature. — «Jour. Geology», v. 62, 1954, p. 115.

139. Das Kohlenstoff — Isotopen — Verhältnis in Methan von Grubengas and Flözgas und Seine Abhängigkeit von den geologischen Verhältnissen. — «Geologische Mitteilungen, Zeit allgemeine, regionale u. angewandte Geologie», Nor 9, s. 181—206, 1970. R. Teichmüller, M. Teichmüller, U. Colombo, a. o.

140. Deevey E. S., Stuiver M. Distribution of natural isotopes of carbon in Lindsley Pond and other New — England lakes. — «Limnology and oceanography», v. 9, No. 1, 1964, pp. 1—11.

141. Deines P. The carbon and oxygen composition of carbonates from a micaperidotite dike near Dixonville, Pennsylvania. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 32, No 6, 1968, p. 813.

142. Deines P., Gold D. P. The change in carbon and oxygen isotopic composition during contact metamorphism of Trenton limestone by the Mount Royal pluton. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 33, No 3, 1969, p. 421.

143. Deuser W. G., Degens E. T. Carbon isotope fractionation in the system CO_2 (gas) — CO_2 (aqueous) — HCO_3^- (aqueous). — «Nature», v. 215, 1967, p. 1033.

144. Deuser W. G., Degens E. T., Guillard R. R. L. Carbon isotope relationships between plankton and sea water. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 32, No 6, 1968, p. 657.

145. Djuricic M., Murphy R. C., Vitorovic D., Biemann K. Organic acids obtained by alkaline permanganate oxidation of kerogen from the Green River (Colorado) shale. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 35, No 12, 1971, pp. 1201—1207.

146. Duinker J. C., Mills I. M. Normal coordinates for the planer vibrations of benzene. — «Spectr. Acta», v. 24a, No 4, 1968, p. 417.
147. Ferrara G., Gonfiantini R. Isotopic composition of argon and carbon from Larderello (Tuscany) steam jets. — «Trans. Amer. Geophys. Union», v. 46, No 1, 1965, p. 170.
148. Frank D. J. Kinetic isotope effect in the thermal cracking of neo-pentane. Thesis the University of Tulsa, 1968.
149. Frank D. J., Sackett W. M. Kinetic isotope effects in the thermal cracking of neo-pentane. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 33, No 7, 1969, p. 811.
150. Friedman I. I., Madsen B. M. Carbon-13 rich diagenetic carbonates in Miocene formation of California and Oregon. — «Science», v. 156, No 3781, 1967.
151. Galimov E. M. Die Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs in den Casen der Erdkruste. — «Zeit. Angew. Geol.», Bd. 15, H. 2, 1969.
152. Galimov E. M. Isotope Zusammensetzung des Kohlenstoffe aus Gassen der Erdrinde. Vortrag ASTI-67. Leipzig. Okt., 1967.
153. Garlick G. D., Epstein S. The isotopic composition of oxygen and carbon in hydrothermal minerals at Butte, Montana. — «Econ. Geol.», v. 61, No 8, 1966.
154. Gavelin S. Variations in isotopic composition of carbon from metamorphic geological significance. — «Geochim. et Cosmoch. Acta», v. 12, No 4, 1957.
155. Geyh M. A., Schillat B. Messungen der Kohlenstoffisotopenheufigkeit von Kalksinterproben aus der Lannfelder tlöhle. — «Der Aufschluss», H. 12, s. 345, 1966.
156. Geissler C., Belau L. Zum Verhalten der stabilen Kohlenstoffisotope bei der Inkohlung. — «Zeit. Angew. Geol.», Bd 17, Nr 1/2, s. 13, 1971.
157. Gelpi E., Oro J. Organic compounds in meteorites — IV. Gas chromatographic — mass — spectrometric studies on the isoprenoids and other isomeric alkanes in carbonaceous chondrites. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 34, No 9, 1970, p. 995.
158. Gibbs G. W. The organic geochemistry of chrysotily asbestos from the Eastern Townships, Quebec. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 35, No 5, 1971, p. 485.
159. Gonfiantini R., Panich C., Tongiorgi E. Isotopic disequilibrium in travertine deposition. — «Earth and planetary science letters», v. 5, 1968, pp. 55—58.
160. Gonfiantini R., Tongiorgi E. La composition Isotopique des carbonatites du Kaiserstul. Atomique Euratom, n° 1627, 1964.
161. Gross H. G. Variations in the O^{18}/O^{16} and C^{12}/C^{13} ratios of diagenetically altered limestones in Bermuda Islanands. — «Journ. Geology», v. 72, No 2, 1964, p. 170.
162. Gunter B. D., Musgrave B. C. New evidence on the origin of methane in hydrothermal gases. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 35, No 1, 1971, p. 113.
163. Gutowsky H. C., Ray R. R., Rutledge R. L. Carbonaceous free radicals in crude petroleum. — «Journ. Chem. Phys.», v. 28, No 4, 1958.
164. Hayes J. M. Organic constituents in meteorites. A review. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 31, No 12, 1970, p. 1395.
165. Hahn — Weinheimer P. Bor — und Kohlenstoffgehalte basides bie intermediärer Metamorphite des Munchberger Gneismasse und ihr C^{12}/C^{13} Isotopenverhältnisse. — «Int. Geol. Congr.», pt. 13. Copenhagen. 1960.
166. Hathaway J. C., Degens E. T. Methane — derived marine carbonates of pleistocene age. — «Science», v. 165, No 3894, 1969, p. 690.
167. Hoefs J. Natural calcium oxalate with heavy carbon. — «Nature», v. 233, No 5204, 1969, p. 396.
168. Hoefs J. Kohlenstoff — und saurstoff — Isotopenuntersuchungen an Karbonat Konkretionen und umgebendem Gestein. — «Contr. Mineral. and Petrol.», v. 27, 1970, pp. 66—79.
169. Hoefs J., Schidlowski M. Carbon isotope composition of carbonaceous matter from precambrian of the Witwatersrand system. — «Science», v. 155, No 3766, 1967.

170. Hulston J. R., McCabe W. J. Mass spectrometric measurements in the thermal areas of New Zealand, P. I. Carbon isotopic ratios. — «Geochim. et Cosmoch. Acta», v. 26, No 3, 1962, p. 383.
171. Hunt J. W., Degens E. T. Kohlenstoff — Isotopen — Fraktionierungen in lebender und fossiler organischer Substanz. Vortrag 5-ASTI. Leipzig, Okt., 1967.
172. Implication of carbon isotopic composition of total organic carbon of some recent sediments and ancient oils. — «Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.», v. 46, No 5, 1962, W. R. Eckelmann, W. S. Broecker, D. W. Whitlock, J. R. Allsup.
173. Isotopic composition of South Australian lagunal carbonates. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 32, No 5, 1968, R. N. Clayton, H. C. W. Skinner, R. A. Berner.
174. Johansen H. Normalkoordinatenanalyse mehratomiger Moleküle und statistische Thermodynamik isotoper Molekül. — «I. Zeit. Phys. Chem.», Bd. 227, H. 5/6, S. 306, 1964.
175. Kaplan I. R., Nissenbaum A. Anomalous carbon isotope ratios in nonvolatile organic material. — «Science», v. 153, No 3737, 1966, p. 744.
176. Kaplan I. A., Rafter T. A., Hulston J. Sulphur isotopic variations in nature. Part 8. Application to some biogeochemical problems. — «New. Zeal. Jour. Sci.», v. 3, No 2, 1960, p. 338.
177. Kaplan I. R., Rittenberg S. G. Carbon isotopic fractionation during metabolism of lactate by *Desulfovibrio desulfuricans*. — «Jour. Gen. Microbiol.», No 34, 1964, p. 213.
178. Kawai K., Totani S. Relationship between crude oil properties and geology in some oil and gas fields in the Nigata basin Japan. — «Chem. Geol.», v. 8, No 3, 1971.
179. Keith N. L., Anderson G. M., Eichler R. Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh water environments. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 28, No 11, 1964, p. 1797.
180. Kreijei — Graf K., Wickman F. E. Ein geochemisches Profil durch den Lias alpha (zur Frage der Entstehung des Erdöls). — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 18, No 3/4, 1960, p. 259.
181. Krouse H. R., Modzeleski V. E. C^{13}/C^{12} abundance in components of carbonaceous meteorites and terrestrial samples. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 34, No 4, 1970, p. 459.
182. Kvenvolden K. A. Evidence for transformations of normal fatty acids in Sediments. Advan. org. Geochem., Proc. Third. Int. Confer., 1969.
183. Kvenvolden K. A., Roedder E. Fluid inclusions in quartz crystals from south-west-Africa — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 35, No 12, 1971, p. 1209.
184. Kvenvolden K. A., Squires R. M. Carbon isotopic composition of crude oil from Ellenburger Group (Lower Ordovician) Permian basin, West Texas and Eastern New Mexico. — «Bull. Am. Ass. Petr. Geol.», v. 51, No 7, 1967.
185. Lancet M. S., Anders E. Carbon isotopes fractionation in the Fischer — Tropsch synthesis and in meteorites. — «Science», v. 170, No 3961, 1970.
186. Landergrén S. On the relative abundance of the stable carbon isotope in marine sediments. — «Deep-sea Research», v. 1, No 2, 1954, p. 98.
187. Landergrén S. A note on the isotope ratio C^{12}/C^{13} in metamorphosed alum shale. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 7, No 5/6, 1955, p. 240.
188. Landergrén S. The content of C^{13} in the Graphitebearing magnetite ore and associated carbonate rocks in the Norberg Mining District, Central Sweden. — «Geol. Fören. Forh. Stockholm», Bd. 83, Nr 2, S. 151, 1961.
189. Lang W. B. The origin of some natural carbon divide gases. — «Journ. Geophys. Res.», v. 64, No 1, 1959, p. 127.
190. Lawless J. G., Kvenvolden K. A., Peterson E., Pounamperuma C. Amino acids indigenous to the Murrey meteorite. — «Science», v. 173, No 3997, 1971, p. 626.

191. M a i r B. J. Terpenoide, fatty acids and alcohols as source materials for petroleum hydrocarbons.— «Geoch. et. Cosm. Acta», v. 20, No 8, 1964, p. 1303.
192. M a y F., F r e u n d W., M ü l l e r P. Modellversuche Über Isotopenfraktionierung von Erdgaskomponenten während der Migration.— «Zeit. Angew. Geol.», Bd. 14, H. 7, S. 376, 1968.
193. M e a s u r e m e n t s of C^{13}/C^{12} isotope ratios on Italian natural gases and their geochemical interpretation. Advan. Org. Geochem., p. 279, Perg. Press, 1966. U. Colombo, F. Gazzarrini, G. Sironi, E. Tongiorgi.
194. M e t a b o l i c fractionation of carbon isotopes in marine plankton. Part I: temperature and respiration experiments.— «Deep Sea Res.», v. 15, No 1, 1968, E. T. Degens, R. R. L. Guillard, W. M. Sackett, J. A. Hellebust.
195. M e t a b o l i c fractionation of carbon isotopes in marine plankton. Part II: data on samples collected off the coast of Peru and Ecuador.— «Deep Sea Res.», v. 15, No 1, 1968, E. T. Degens, M. Behrendt, B. Gottardt, E. Repmann.
196. M o o k W. G., V o g e l J. C. Isotopic equilibrium between shells and their environment.— «Science», v. 160, No 3817, 1968, p. 874.
197. M ü l l e r P., W i e n h o l z R. Bestimmung der natürlichen Variationen der Kohlenstoffisotope in Erdöl — und Erdgaskomponenten und ihre Beziehung zur Genese.— «Zeit. Angew. Geologie». Bd. 13, H. 9, 1967.
198. M ü l l e r P., W i e n h o l z R. Isotopengeochemie, und Erdölgenese.— «Zeit. Angew. Geologie». Bd. 14, H. 4, S. 176, 1968.
199. M u r a t a K. J., E r i e d m a n I. I., M a d s e n B. M. Carbon-13 rich diagenetic carbonates in Miocen formations of California and Oregon.— «Science», v. 156, No 3781, 1967, p. 1484.
200. N a k a i N. Carbon isotope fractionation of natural gas in Japan.— «Jour. Earth Sci., Nagoya Univ.», v. 8, 1960, p. 174.
201. N a k a i N. Geochemical studies on the formation of natural gas.— «Jour. Earth Sci., Nagoya Univ.», v. 9, 1961, p. 59.
202. N e w t o n G. R., S a c k e t t W. M. Production of hydrocabons from multizone wells. Patent USA, N 3239666, 1966.
203. O a n a S., D e e v a y E. S. Carbon-13 in lake waters and its possible bearing during on paleolimnology.— «Amer. Journ. of Science», v. 258—A, 1960, p. 253.
204. O' R e i l l y E. J. Out-of-plane force constants of bensene.— «Jour. Chem—Phys.», v. 51, No 5, 1969, p. 2206.
205. P a r k R., D u n n i n g H. N. Stable carbon isotope studies of crude oils and their porphyrin aggregates.— «Geochim. et Cosmoch. Acta», v. 22, No 2/4, 1961, p. 99.
206. P a r k R., E p s t e i n S. Carbon isotope fractionation during photosynthesis.— «Geochim. et Cosmoch. Acta», v. 21, No 1/2, 1960, p. 110.
207. P a r k e r P. L. The isotopic composition of the carbon of fatty acids.— «Yb Carnegie. Inst. of Washington», v. 61, p. 187, 1962.
208. P a r k e r P. L. The biogeochemistry of the stable isotopes of carbon in a marine bay.— «Geochim. et Cosmoch. Acta», v. 28, No 10, 1964, p. 1155.
209. P a u l i t s c h P., H a h n - W e i n h e i m e r P. C^{13} —und C^{12} —Isotope in Metamorphites.— «Naturwissenschaft», J. 48, No 18, S. 597, 1961.
210. P r o b l e m s of migration of Polish crude oils on the basis of geochemical correlation data and carbon isotope composition.— «Chem. Geology», v. 8, No 3, 1971. A. Marzec, H. Kozkowski, J. Glogoczowski, W. Kisielow.
211. R a f t e r T. A. C^{14} —variations in nature and the effect on radiocarbon dating.— «New Zealand J. Sci. Tech. (13)», v. 37, 1955, p. 20.
212. R o s e n f e l d W. D., S i l v e r m a n S. R. Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane.— «Science», v. 130, 1959, p. 1658.
213. R o s s C. A., O a n a S. Late Pennsylvanian and early Permian limestone petrology and carbon isotope distribution.— «Journ. Sedim. Petrology», v. 31, 1961, p. 231.
214. S a c k e t t W. M. The depositional history and isotopic organic carbon

composition of marine sediments.— «Marine Geol.», v. 2, 1964, p. 173.

215. Sackett W. M. Carbon isotope composition of natural methane occurrences.— «Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.», v. 52, No 3, 1968, p. 853.

216. Sackett W. M., Nakaparksin S., Dalrymple D. Carbon isotope effects in methane production by thermal cracking. Int. Meeting on Organic geochemistry. Sept., Oklahoma. USA, 1966.

217. Sackett W. M., Thompson R. R. Isotopic organic carbon composition of recent continental derived clastic sediments of eastern Gulf Coast. Gulf of Mexico.— «Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.», v. 47, No 3, 1963, p. 525.

218. Scheffler H. Untersuchungen über die Genese von Gruben — gasen durch Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs.— «Zeit. Angew. Geologie», Nr 8, 1966.

219. Silverman S. R. Investigations of petroleum origin and evolution mechanism by carbon isotope studies.— «Isotopic and Cosmic Chem.», 1964, p. 92.

220. Silverman S. R., Epstein S. Carbon isotopic composition of petroleum and other sedimentary organic materials.— «Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.», v. 42, 1958, p. 998.

221. Smekal V., Cook F. D., Krouse H. R. Studies of sulfur and carbon isotope fractionation with microorganisms isolated from springs of Western Canada.— «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 35, No 8, 1971, p. 787.

222. Stahl W. Zur Herkunft nordwestdeutscher Erdgase.— «Erdöl und Kohle — Erdgase — Petrochemie», J. 24, Nr 9, 1968.

223. Stevenson F. J., Goh K. M. Infrared spectra of humic acids and related substances.— «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 35, No 5, 1971, p. 471.

224. Stevenson D., Wagner C., Beeck O., Otvos J. Isotope effect in the thermal cracking of propane- $I-C^{13}$.— «J. Chem. Phys.», v. 16, No 10, 1948.

225. Studier H. M., Haytsu R., Anders E. Origin of organic matter in early solar systems — I Hydrocarbons.— «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 32, No 2, 1968, p. 141—173.

226. Taylor H. P., Frechen J. J., Degens E. T. Oxygen and carbon isotope studies of carbonates from the Laacher See District, West Germany and Alnö District, Sweden.— «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 31, No 3, 1967, p. 407.

227. Temperature dependence of carbon isotope composition in marine plankton and sediments.— «Science», v. 148, 1965, p. 235. W. M. Sackett, W. R. Eckelmann, M. L. Bender, A. W. H. Be.

228. Urey H. C. The thermodynamic properties of isotopic substances.— «Journ. Chem. Soc.», No 4, 1947, p. 562.

229. Urey H. C. Isotopic exchange reactions.— «Res. Chem. Progr.», v. 9, 1948, p. 69.

230. Wasserburg G. J., Mazar E., Zartman R. E. Isotopic and chemical composition of some terrestrial natural gases.— «Earth Sci. Meteorites», 1963, p. 219.

231. Weber J. N., Woodhead P. M. J. Diurnal variations in the isotopic composition of dissolved inorganic carbon in Seawater from coral reef environments.— «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 35, No 9, 1971, pp. 891—902.

232. Welte D. H. Der C^{13} — Isotopengehalt von geradzahigen und Ungeradzahigen höheren n-Paraffinen aus Erdöl.— «Erdöl und Kohle», Bd. 22, H. 3, S. 150, 1969

233. Wickman F. E. Variations in the relative abundance of the carbon isotopes in plants.— «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 2, No 3, 1952, p. 243.

234. Wickman F. E. The cycle of carbon and stable carbon isotopes. — «Geoch. et Cosmoch. Acta», v. 9, No 3, 1956, p. 136.

235. Zartman R. E., Wasserburg G. J., Reynolds J. H. Helium, argon and carbon in some natural gases.— «Journ. Geophys. Res.», v. 66, 1961, p. 277.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
I. Термодинамика изотопного обмена	10
Квантово-статистические представления о термодинамических изотопных эффектах	10
Связь между константами равновесия реакций изотопного обмена и коэффициентами разделения изотопов в системах, содержащих многоатомные соединения	14
Принципы расчета изотопных частот	21
Вековое уравнение (22). Матричное представление векового уравнения (26). Приведение F- и G-матриц по симметрии (31). Вычисление корней и нахождение частот (34). Способы проверки правильности решения колебательной задачи (36). Расчет на ЭВМ (36).	
Термодинамические изотопные факторы соединений углерода	37
Парафиновые углеводороды (38). Корреляционная формула для более высокомолекулярных парафиновых углеводородов (46). Ароматические углеводороды (47). Нафтовые углеводороды — диалкилбензолы (52). Гетероатомные органические соединения (54). Неорганические соединения углерода (61).	
Межмолекулярные и внутримолекулярные термодинамические изотопные эффекты	63
II. Биогенные изотопные равновесия	68
Изотопные числа связей	68
Изотопное равновесие углерода в биологических системах	90
Внутримолекулярная изотопическая неоднородность	96
III. Органическая геохимия изотопов углерода	105
Фракционирование изотопов углерода в процессах биосинтеза	105
Изотопный эффект фотосинтеза (105). Изотопный эффект бактериального биосинтеза (107). Гетеротрофное развитие (109). Факторы внешней среды, контролирующие изотопный состав организмов (110). Биогенные изотопные эффекты в карбонатах (113). Факторы внешней среды, контролирующие изотопный состав карбонатов (116).	
Диагенез и fossilization органического вещества	118
Органическое вещество в осадке (118). Особенности субаэрального и субаквального диагенеза (120). Вторичные минералы в зоне диагенеза (123). Углекислоты (126).	
IV. Нефть	131
Общие закономерности вариаций изотопного состава углерода нефти	131
Геологические факторы, определяющие изотопный состав нефти. Проблемы формирования залежей	137
Факторы миграции. Сейсмический фактор миграции и аккумуляции нефти (137). Распространенность изотопов углерода нефти по площади и по разрезу нефтеносной области. Генетические типы нефтей (144).	
Химия изотопов углерода нефти	160
Распределение изотопов углерода в структурных группах углеводородов нефти (160). Распределение изотопов углерода в узких температурных фракциях парафиново-нафтовых и ароматических углеводородов нефти (163). Экспериментальное изучение межфазового фракционирования изотопов углерода в индивидуальных углеводородах (175). Экспериментальное изучение фракционирования изотопов в процессе термодинамического олеинового катализа (177).	

Происхождение углеводородов нефти	181
Нормальные парафиновые углеводороды (181). Изопарафиновые углеводороды (189). Нафтеновые углеводороды (192). Ароматические углеводороды (196). Асфальтово- смолистые компоненты (204). Газорастворенные нефти (конденсаты) (208).	
Химическая модель нефтеобразования	210
Радикально-сопряженные реакции (210). Генерация радикалов на стенке (215). Энер- гообмен в системе органическое вещество — твердая фаза (218). Псевдотермодими- ческий характер радикально-сопряженных реакций (220). Некоторые аналогии радио- химических и радикальных реакций (223). Некоторые геохимические выводы, следую- щие из предложенной модели (226).	
V. Органическое вещество и хлороформенный битумоид пород	234
Закономерности изменения изотопного состава углерода органического вещества и битумоида в осадочных отложениях Русской платформы	234
Закономерности распределения изотопного состава органического вещества и хлороформенного битумоида по разрезу и площади нефтегазоносной области (Пермское Приуралье)	237
VI. Газы осадочных пород	247
Распределение изотопов углерода в газах	247
Общие сведения (247). Изменение изотопного состава метана по разрезу осадочных пород (250). Этан, пропан, бутан в свободных и попутных нефтяных газах (254). Дву- окись углерода (259).	
Генетические факторы формирования изотопного состава углерода газов	263
Экспериментальное изучение фракционирования изотопов углерода в системе CH_4 — C_2H_6 — C_3H_8 — C_4H_{10} при различных температурах (263). Скорость изотопного обмена (270). Внутримолекулярный биогенный изотопный эффект. Зависимость изо- топного состава газа от степени метаморфизма и характера органического вещества (273). Кинетические изотопные эффекты в процессах крекинга (280). Изотопные эффек- ты радикальных реакций образования углеводородов (284). Особенности кинетических изотопных эффектов реакций гумифицированного органического вещества (291).	
Генетическая схема формирования газов	294
Миграционные факторы фракционирования изотопов углерода в газах . . .	308
Диффузионное фракционирование изотопов углерода в «сухой» и водонасыщенной породе (308). Фракционирование изотопов углерода при растворении газа в воде (314). Фракционирование изотопов углерода в процессе дегазации нефти (317). Разделение изотопов углерода в системе свободный газ — адсорбированный газ (318). Изотопи- ческий эффект при регенерации углерода в твердой фазе из газа (320). Диссипативное фракционирование изотопов (321).	
Оценка условий образования и миграции газов по изотопному составу	322
Принципы генетической идентификации газов (322). Определение миграционного происхождения газов (326). Распределение изотопов углерода в газах по площади нефтегазоносной области. Реконструкция процессов формирования залежей на терри- тории Пермского Приуралья (329).	
VII. Эндогенный углерод	335
Исходный углерод мантии	335
Фракционирование изотопов углерода в высокотемпературных процессах . .	342
Разделение изотопов в равновесных системах (342). Процесс Фитнера — Троппа (344). Эпитаксиальное наращивание алмаза и графита (346). Окисле- ние углеводородов (347). Возгонка битумов из пород (349).	
Углеродистое вещество в эндогенных условиях	349
Графиты (349). Газовые включения в минералах изверженных пород (353). Индивидуальные углеводороды (метан, этан, пропан) (358). Битумоиды из- верженных пород и их фракции (361). Гидротермальные образования (363). Принципы идентификации биогенных и абиогенных органических соедине- ний (368).	
Список литературы	372