

О ПРОИСХОЖДЕНИИ И ВОЗРАСТЕ НЕФТИ

А.А. Баренбаум
ИПНГ РАН, e-mail: azary@mail.ru

Введение

В начале 1990-х годов геологи нашей страны заметили, что ряд месторождений, где добыча нефти и газа была приостановлена вследствие распада СССР, войны в Чечне и/или передела собственности, через несколько лет снова начали давать промышленные притоки углеводородов (УВ). Особенно четко подтоки УВ заметны на поздних этапах разработки старых месторождений, находившихся в эксплуатации 50 и более лет (Р.Х. Муслимов и др., 1991 г.; Б.А. Соколов, А.Н. Гусева, 1993 г.; М.Н. Смирнова, 1999 г.; К.Б. Аширов и др., 2000 г.; В.И. Корчагин, 2001 г. и др.).

Такие притоки первоначально пытались связать с недостаточной точностью оценки извлекаемых запасов либо с поступлением в залежи УВ из соседних малопродуктивных пластов. Однако сегодня стала очевидна повсеместная распространенность этого явления, что привело геологов к выводу о подтоке в разрабатываемые залежи новых порций УВ.

Феномен пополнения запасов эксплуатируемых месторождений нефти и газа никак не предполагался известными органической и минеральной теориями образования УВ, что стало толчком к начавшейся в проблеме происхождения нефти и газа научной революции [1–2]. Итогом этой революции явилось рождение в нашей стране новой нефтегазовой парадигмы. Ее суть сформулировали в 1993 г. Б.А. Соколов и А.Н. Гусева [3]: «нефть и газ являются возобновляемыми природными ископаемыми, освоение которых должно строиться, исходя из баланса объемов генерации УВ и возможностей их отбора в процессе эксплуатации месторождений». Тем самым на смену противоборствовавшим в нефтегазовой геологии более 100 лет органической и минеральной теориям образования УВ пришла принципиально новая система взглядов на происхождение нефти и газа как на природные ископаемые, пополняемые в процессе эксплуатации месторождений.

К началу 2000-х годов на основе анализа и обобщения известных фактов и идей автор настоящей статьи предложил биосферную концепцию нефтегазообразования [4–6], которая позволила придать новой нефтегазовой парадигме необходимое теоретическое обоснование. Данная концепция обобщила известные теории генезиса УВ, дополнив их представлениями об участии в образовании нефти и газа геохимического круговорота

углерода и воды через земную поверхность. По мнению автора, учет баланса углерода при нефтегазообразовании в ходе такого круговорота впервые открыл возможность адекватно решить проблему происхождения нефти и газа, что позволило по-новому подойти и к объяснению механизма пополнения залежей УВ разрабатываемых месторождений.

Этот подход на основе биосферной концепции нефтегазообразования использован в настоящей работе при решении вопроса возраста нефти в месторождениях.

Проблема возраста нефти (постановка задачи)

Прежде всего, необходимо определиться, что считать возрастом нефти, и что следует понимать под временем образования ее месторождений. Ответы на оба вопроса, очевидно, зависят от взглядов на то, каким образом возникают в недрах нефть и газ. Эти взгляды, однако, отличаются у сторонников органической и минеральной теорий образования УВ. По мнению первых, нефть и газ возникают из органического вещества (ОВ) отмерших организмов, захороненных с осадками. Согласно вторым, источником нефти и газа являются углеводородные флюиды и газы, поступающие из недр Земли.

На протяжении всего прошлого столетия по вопросу генезиса УВ между «органиками» и «неорганиками» не прекращались споры. В зависимости от того, кто в этих спорах одерживал верх, менялись и взгляды на возраст нефти. Так, с начала прошлого века, в период доминирования представлений органической теории [7], возраст нефти и газа связывали с возрастом нефтематеринских пород. Считалось, что образование УВ и формирование вмещающих скопления нефти и газа пород-коллекторов – это единый геологический процесс, в ходе которого происходит диагенетическое и катагенетическое преобразование ОВ, входящего в состав осадков.

В последние два десятилетия стало ясно, что следует отличать время образования УВ от возраста пород-коллекторов, вмещающих их скопления. Немаловажную роль в этом сыграли исследования сторонников неорганической теории нефтегазообразования. Установлено [8], что УВ могут возникать в абиогенных реакциях синтеза и затем в виде газов и флюидов подниматься к поверхности. Заполняя геологические структуры-ловушки, находящиеся в первую очередь в осадочном чехле, УВ способны создавать крупные скопления нефти и газа.

Поэтому возраст пород-коллекторов сегодня рассматривают в качестве верхней оценки времени образования нефти в залежах. Но и такой подход к определению возраста нефти не является корректным. Формирование пород, возникновение в них ловушек и

заполнение ловушек нефтью и газом – это разные и в общем случае неодновременные процессы. Если также принять во внимание возможность пополнения залежей УВ в процессе разработки, то применимость органической и минеральной теорий образования нефти к оценке ее возраста становится еще более проблематичной.

Биосферная концепция подходит к решению этого вопроса иначе.

Биосферная концепция нефтегазообразования

Прежде всего, биосферная концепция отказывается от понятий «органического» и «неорганического» углерода, которые биогенная и минеральная теории используют в качестве критерия генезиса УВ. Эта концепция исходит из того, что никаких органического и неорганического углеродов в природе нет, а есть подвижный углерод, который при геохимическом круговороте через земную поверхность многократно участвует в процессах окисления-восстановления. Входя в состав то живых существ, то минеральных агрегатов, углерод биосферы меняет химическую формулу и изотопный состав. Существо биосферной концепции поясняется схемой (рис. 1).

В круговороте углерода через земную поверхность выделены три главных цикла: биосферный и два литосферных – «быстрый» и «медленный». Первый – биосферный цикл с характерным временем $\tau_1 \sim 10\text{--}100$ лет вызван круговоротом углерода в биосфере, включая ее подземную часть. Второй – «быстрый» литосферный цикл с временем $\tau_2 \sim 10^6$ лет обусловлен преобразованием в земной коре захороненного отмершего ОВ, а также карбонатных осадков. И третий – «медленный» литосферный цикл с $\tau_3 \sim 10^8\text{--}10^9$ лет может быть отождествлен с глубоким погружением углеродсодержащих пород в мантию при субдукции литосферных плит.

Все три цикла связаны между собой и реализуются так, что над поверхностью Земли, играющей роль геохимического барьера, подвижный углерод циркулирует в основном в виде CO_2 , а в земных недрах – его значительная часть преобразуется в УВ. Входя в состав живых существ и минеральных агрегатов, подвижный углерод биосферы многократно пересекает поверхность Земли, меняя свою форму и изотопный состав.

Тем самым, следуя биосферной концепции, промышленные месторождения нефти и газа представляют собой ловушки циркулирующего через поверхность Земли углерода, превращающегося в недрах Земли в УВ. Из-за низкой растворимости в воде последние формируют в земной коре собственные скопления. Будут ли УВ представлены нефтью и/или газом, зависит от термобарических условий и изоляционных свойств покровов.

Проблемы происхождения нефти и газа

До недавнего времени теории органического и минерального образования УВ играли в нефтегазовой геологии роль самостоятельных научных парадигм [1]. Обе эти теории, однако, страдают узостью постановки проблемы образования УВ, в результате чего каждая из них подвергается справедливой критике сторонниками другой парадигмы.

Так, приверженцы органической теории обходят молчанием принципиально важный для этой парадигмы вопрос, откуда в биосфере в необходимом количестве берется подвижный углерод, который поглощают живые организмы и который после захоронения их останков и погружения в недра там превращается в нефть и газ.

Сторонники глубинной минеральной теории также уязвимы, ибо мало озабочены тем, куда девается из атмосферы углерод, поступающий в нее в виде CH_4 и CO_2 при дегазации недр. К тому же остается весьма спорным в этой парадигме вопрос, каким образом эти газы попали и длительное время существуют в глубоких недрах Земли.

В отличие от обеих теорий, биосферная концепция решает эти вопросы с учетом геохимического круговорота углерода через поверхность Земли (см. рис. 1). При этом биосферная концепция исходит из того, что, благодаря участию в круговороте живого вещества, на нашей планете обеспечивается баланс между потоками подвижного углерода, циркулирующего через земную поверхность на обеих ветвях его круговорота.

В результате извечный спор между «органиками» и «неорганиками» относительно генезиса нефти и газа с позиций биосферной концепции фактически сводится к вопросу, какой из двух литосферных циклов углерода играет в нефтегазообразовании главную роль. Органики утверждают, что главным является цикл осадконакопления с $\tau_2 \sim 10^6$ лет, а неорганики – цикл с $\tau_3 \sim 10^8\text{--}10^9$ лет. При этом участие в образовании УВ биосферного цикла с $\tau_1 \sim 10\text{--}100$ лет обе спорящие стороны не принимают во внимание вообще.

Это обстоятельство породило ряд серьезных балансовых проблем. Обобщив данные известных измерений, Г.И. Войтов [9] первым обратил внимание на то, что поток углерода (окисленного и восстановленного) через земную поверхность на восходящей ветви круговорота кратно превышает его поток на нисходящей ветви. Причем, если вниз опускается углерод, состоящий на $\sim 1/3$ из ОВ и на $\sim 2/3$ из карбонатов, то в атмосферу из недр Земли дегазируют CH_4 и CO_2 .

Другая проблема – климатологическая [10]. Суть ее в том, что при современной добыче нефти, газа и угля, составляющей 7.6×10^{15} г н.э. в год, примерно 30% CO_2 ,

образующегося при сжигании этих топлив, не удастся удалить из атмосферы за счет известных механизмов растворения его в водах Мирового океана и фотосинтеза растений.

Оба эти дисбаланса позволяет устранить биосферная концепция. При этом на первый план в проблеме происхождения нефти и газа она выводит согласованное решение трех вопросов геохимического круговорота углерода в биосфере, названных автором проблемами «источника», «стока» и «обмена» [2].

Решения всех трех проблем в биосферной концепции получены в соответствии с биосферным учением В.И. Вернадского. В этом учении он полагал, что большая часть углерода биосферы имеет космическое происхождение и поступает к нам из космических пространств, под которыми он подразумевал Галактику. Обсуждая участие биосферы в геологических процессах, В.И. Вернадский отмечал [11]: «Земная кора является областью нашей планеты, сильно переработанной постоянно проникающими в нее космическими излучениями. Она представляет собой не случайную группу явлений, но закономерное явление в истории планеты, своеобразный планетный механизм». В.И. Вернадский считал, что функционирование данного «планетного механизма» обеспечивает живое вещество биосферы. Принцип действия самого механизма В.И. Вернадский не конкретизировал, но настаивал, что этот механизм носит геохимический характер.

Кратко изложим суть этих трех проблем и их предлагаемые решения.

Проблема «источника»

Решение этой проблемы в биосферной концепции включает ответы на два вопроса: 1) когда (сколько и как) в биосферу поступает углерод из Галактики; 2) что представляет собой геохимический «планетный» механизм (В.И. Вернадского), с помощью которого живое вещество биосферы влияет на геологические и климатические процессы Земли.

Отвечая на эти вопросы, автор использует представления Галактоцентрической парадигмы [4], которая связывает основные геологические события на Земле в фанерозое с воздействиями космических процессов в Галактике. Согласно этим представлениям, при движении в Галактике Солнце время от времени пересекает струйные потоки и спиральные рукава нашей звездной системы. И в эпохи таких пересечений Земля и другие планеты подвергаются интенсивным бомбардировкам галактическими кометами.

Решение первого вопроса напрямую связано с выпадением на Землю галактических комет [4]. Эти кометы состоят из льдов воды и других замерзших газов, диаметр их ядра $0.1 \div 3.5$ км, масса – $10^{12} \div 10^{17}$ г, энергия – $10^{20} \div 10^{25}$ Дж. Падения таких комет носят характер

«ливней», которые повторяются через 20–35 млн лет. За время одного ливня длительностью ~2–4 млн лет на Землю может выпасть $\sim 10^4$ – 10^7 комет, которые способны принести до $\sim 10^{22}$ г воды, на порядок меньшее количество углерода и на два порядка меньше других химических элементов в соответствии с их космическим обилием.

Поступающего с кометами вещества вполне достаточно, чтобы объяснить им образование и эволюцию Мирового океана, повышенный уровень радиоактивности пород земной коры, а также отложения черных сланцев, являющихся нефтематеринскими породами и источником рудного вещества широкого круга полезных ископаемых [12].

Второй вопрос, относящийся к «планетному» механизму В.И. Вернадского, мы объясняем утилизацией кометного вещества с участием биосферы. После поступления на Землю и поглощения живыми организмами углерод перераспределяется по трем циклам круговорота в соответствии с величиной их τ , что стабилизирует функционирование всей геохимической системы [4]. Рассмотрим теорию такого круговорота подробнее.

Проблема «стока»

В результате решения данной проблемы достигается равенство потоков углерода (окисленного и восстановленного) между нисходящей и восходящей ветвями его круговорота через поверхность Земли (см. рис. 1). Нисходящий поток углерода состоит из захороненного ОВ, карбонатов и водорастворенного CO_2 (который с поверхностными водами поступает в осадочный чехол), а восходящий поток углерода – из продуктов дегазации недр (CH_4 и CO_2) и добываемых человеком из недр нефти, газа и угля.

Согласно биосферной концепции, баланс между нисходящим и восходящим потоками углерода обеспечивается в результате участия в биосферном цикле круговорота углерода метеогенных вод. Эти воды сначала извлекают CO_2 из воздуха атмосферы и переносят его на поверхность, откуда CO_2 уже с поверхностными водами поступает в земную кору, причем весьма быстро и на достаточно большие глубины.

Известно, что воды гидросферы, как и углерод биосферы, циркулируют через земную поверхность в нескольких циклах круговорота. Однако в отличие от углерода, поверхностные воды на континентах почти всецело формируются в результате круговорота лишь двух типов вод, которые по исторически сложившейся в гидрогеологии традиции называют «метеогенными (метеорными)» и «морскими» [13].

Первые имеют местное происхождение, в виде дождя и снега они выпадают из атмосферы и затем, фильтруясь через земную поверхность, а также по проницаемым

зонам поступают в области питания водоемов. Вторые – это воды глубокого залегания, входящие в общую систему подземной циркуляции вод Мирового океана через срединные океанические хребты.

На рис. 2 приведена $n(\tau)$ -диаграмма для основных природных резервуаров вод на земной поверхности. Верхняя наклонная прямая отвечает климатическому круговороту метеогенных вод со скоростью $C_1 = 5.2 \times 10^{20}$ г/год (М.И. Львович, 1986 г.), а нижняя – круговороту морских вод со скоростью $C_2 = 2.7 \times 10^{17}$ г/год [4]. Мы видим, что основные резервуары вод на рис. 2 хорошо ложатся на одну прямую линию (пунктир), которая соответствует скорости круговорота вод через поверхность $C = (2.0 \pm 0.5) \times 10^{19}$ г/год. Положение этой линии означает, что воды континентов формируются примерно на 90% местными метеогенными водами и на 10% – водами морскими.

Поскольку CO_2 хорошо растворяется в воде, он извлекается метеогенными водами из воздуха атмосферы и сначала поступает на поверхность, откуда уже поверхностными водами переносится в земную кору. Если учесть, что наряду с CO_2 воздуха эти воды переносят в осадочный чехол другие хорошо растворимые углеродсодержащие вещества, в частности, соли с содержанием углерода ~ 10 мг/л (М.Е. Альтовский и др., 1962 г.; И.Д. Рябчиков, 1980 г.; В.Д. Корж, 1991 г.), то поток углерода на нисходящей ветви круговорота может составить $\sim 10^{15} \div 10^{16}$ г/год. Даже без учета углерода, погружающегося в земную кору в двух литосферных циклах (см. рис. 1), эта величина вполне совпадает с количеством углерода, поступающего сегодня на поверхность планеты из недр на восходящей ветви круговорота. Заметим, что большая часть такого углерода представлена добываемыми человеком из недр нефтью, газом и углем.

Еще более интересен вопрос о механизме быстрого и глубокого проникновения CO_2 с поверхностными (метеогенными) водами в земную кору. Методами изотопной геохимии сегодня установлено [14], что в континентальной земной коре метеогенные воды присутствуют на всех доступных бурению глубинах, где значительно преобладают над водами морскими. Поэтому, несмотря на большое разнообразие выделяемых типов подземных вод [15], все они по-существу являются результатом тех или иных взаимодействий метеогенных и морских вод с минералами пород. Вступая в химические реакции с породами, подземные воды меняют изотопный состав кислорода и водорода, что приводит к их смещению от линии метеогенных вод (рис. 3).

Сильнее всего отклоняются от этой линии воды нефтегазовых месторождений. По сравнению с фоновыми пластовыми водами они аномально обогащены тяжелым изотопом водорода – дейтерием (D) [16]. Причем, столь высокие содержания дейтерия нигде больше на Земле в природных водах и газах не встречаются (рис. 4).

Наиболее труден ответ на вопрос, каким образом метеогенные воды инфильтруются под поверхность Земли на большие (~10 км) глубины. Долгое время среди гидрогеологов господствовало мнение, что столь глубоко метеогенные воды проникать в земную кору не могут. Они поступают разве что на глубину не более 500 м от поверхности и ниже не опускаются. Здесь находятся так называемые области «медленного» и «крайне медленного» водообмена с низкой подвижностью флюидов. Такие представления сложились полвека назад и в основном опираются на исследования подземных водоносных горизонтов сравнительно небольших глубин [13].

Вместе с тем, факты свидетельствуют (И.Г. Киссин, 1967 г.; Ю.И. Яковлев, Р.Г. Семашев, 1984 г.; А.Е. Гуревич и др., 1987 г.; А.А. Карцев и др., 1992 г.; Н.А. Еременко, Г.В. Чилингар, 1996 г.; Л.Е. Яковлев, 2000 г.) об интенсивной циркуляции подземных вод в континентальной земной коре на всех доступных изучению глубинах. Эта циркуляция носит как нисходящий, так и восходящий характер и обнаруживается не только в приповерхностной области земной коры, но и в нижних частях осадочного чехла, на границе с фундаментом, нередко залегающим на глубине более 10 км.

В гидрогеологии предложено большое число гипотез (R.H. Sibson et all., 1975 г.; В.М. Добрынин, В.А. Серебряков, 1989 г.; А.В. Каракин, 1990 г.; И.П. Жабрев и др., 1995 г.; В.И. Мальковский, А.А. Пэк, 1997 г. и др.), призванных вскрыть причину и механизм нисходящей фильтрации воды в осадочных бассейнах. Но ни одна из них не способна объяснить поступление содержащих CO₂ метеогенных вод на большие глубины за время биосферного цикла круговорота углерода.

Такое объяснение дает физико-химический механизм [17], который привлекается нами к решению проблемы «обмена». В его основе лежит реакция поликонденсационного синтеза УВ из CO₂ и H₂O [18–19], которая сопровождается разложением больших масс карбонизированной воды (вода с растворенным CO₂), и, наряду с газонефтяными УВ, приводит к образованию свободного молекулярного водорода H₂.

В результате этой реакции, как свидетельствуют расчеты автора, в осадочном чехле земной коры ежегодно превращается в УВ и водород масса подземных вод ~ 10¹⁵ г/год.

Причем, если жидкие и твердые УВ, заполняя ловушки, могут сохраняться там достаточно длительное время, то свободный H_2 , большая часть CH_4 и его гомологов, а также выделившиеся из воды CO_2 и азот растворенного в H_2O воздуха дегазируют в атмосферу.

Тем самым, вследствие участия CO_2 и H_2O в синтезе УВ и утечки в атмосферу образующихся H_2 , CH_4 и других газов, в зонах активного нефтегазообразования возникает пьезомиимум, который «засасывает» подземные воды [17]. В нефтегазоносных бассейнах эти воды поступают в зоны интенсивной генерации УВ с разных глубин, но в первую очередь – с поверхности. Данный механизм не только обеспечивает быстрое поступление метеогенных вод в верхнюю часть земной коры, но и приводит к формированию здесь трех гидродинамических зон, отличающихся характером пластовых давлений (рис. 5).

На глубинах до ~3 км от земной поверхности (в зоне гидростатических давлений) рост давлений с глубиной создают флюиды, заполняющие поры и трещины пород. Последние образуют сообщающиеся между собой и с поверхностью каналы, по которым происходит интенсивное нисходящее движение воды. В зоне литостатических давлений, которая начинается с глубины 5.5 км, градиент давления определяется весом вышележащих пород. Породы этой зоны характеризуются низкими трещиноватостью и пористостью, а если и содержат воду, то в химически связанном состоянии.

Промежуточный интервал глубин (от 3 до 5.5 км) – зона переходных пластовых давлений, где отсутствует четкая закономерность роста давления с глубиной. Давления в этой зоне испытывают резкие колебания за счет гидрологической разобщенности пород. Полагают, что переходная зона возникает из-за неоднородного литологического преобразования и уплотнения осадочных пород при увеличении с глубиной давления и температуры.

В нефтегазоносных бассейнах зона переходных давлений может также возникнуть вследствие интенсивного «поглощения» воды в очагах генерации УВ. На это, в частности, указывают данные (рис. 4). Вода, участвовавшая в синтезе УВ, меняет изотопный состав. Легкий изотоп 1H переходит в H_2 и CH_4 , которые дегазируют в атмосферу, а тяжелый дейтерий – накапливается в остаточной воде. Судя по разбросу содержаний дейтерия в попутных водах месторождений, эти воды многократно участвуют в синтезе УВ.

По нашим оценкам [19], расходование воды при нефтегазообразовании настолько велико, что она может быть почти полностью поглощена на глубинах «нефтяного окна»,

где в осадочных бассейнах образуются УВ нефти и газа. Так что гидродинамическую зональность подземной гидросферы (рис. 5), как и поступление в атмосферу CH_4 , CO_2 , H_2 и N_2 при дегазации недр, вполне можно отнести к наблюдаемым следствиям современного образования нефти и газа в нефтяном окне. Заметим, что положение нефтяного окна в нефтегазоносных осадочных бассейнах и его конфигурация по оси глубин, согласно биосферной концепции, может быть рассчитана теоретически (рис. 6) [20].

На рис. 6а в качестве примера приведены результаты расчета фазовой РТ-диаграммы типичной системы УВ: CH_4 (70–85%), $\text{C}_2\text{H}_6\text{--C}_4\text{H}_{10}$ (5–10%), C_{5+} (10%) для температур и давлений на глубинах до 6 км, где сосредоточены 95% всех разведанных запасов нефти и газа. По расчетам (О.Ю. Баталин и др., 1992 г.), эта смесь УВ может существовать в гомогенном состоянии лишь с внешней стороны двухфазной области. Внутри этой области смесь распадается на две фазы: газообразную – «газ» и жидкую – «нефть». На рис. 6б показана кривая изменения процентного содержания нефтяной фазы с глубиной. Кривая получена как результат пересечений системы изоплер с линией глубин (на рис 6а). Расчет хорошо объясняет распределение нефтяных и газовых залежей по глубинам в разных нефтегазоносных бассейнах мира (Б.А. Соколов, Э.А. Абля, 1999 г.).

Таким образом, решение проблемы «стока» (которая для гидрогеологии носит принципиальный характер) опирается в биосферной концепции на решение другой принципиальной проблемы, уже химической, – проблемы «обмена».

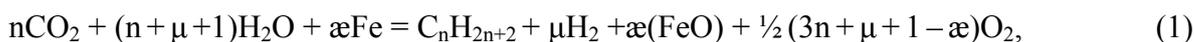
Проблема «обмена»

Данная проблема заключается в выявлении действующего в осадочном чехле земной коры физико-химического механизма, который способен быстро преобразовать водорастворенный CO_2 в газонефтяные УВ. В биосферной концепции этот механизм также объясняет соотношение CH_4 , CO_2 , H_2 и N_2 в продуктах дегазации недр [9].

Установлено, что таким механизмом является поликонденсационный синтез УВ из водорастворенного CO_2 , происходящий на поверхности минеральной матрицы пород, механически активированной микротектоническими и сейсмическими процессами. Возможность такого механохимического синтеза УВ обоснована теоретически и доказана в экспериментах В.И. Молчановым и др. [21–23] и независимо – Н.В. Черским и В.П. Царевым [24–25]. Донорами углерода при механохимическом синтезе УВ являются CO_2 и ОВ, а донором водорода – вода.

Нами выполнен большой объем лабораторных и экспериментальных исследований [18] по моделированию физико-химических процессов, сопровождающих фильтрацию метеогенных вод через породы земной коры. В этих экспериментах моделью метеогенной воды служила вода, насыщенная CO_2 , а при моделировании механохимической активации пород использовалась мелкодробленая железная стружка.

Эксперименты показали, что химическая реакция синтеза нормальных алканов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) из CO_2 и H_2O может быть представлена феноменологической формулой:



где n – число атомов углерода в молекуле УВ, μ и \varkappa – стехиометрические коэффициенты; значок «Fe» обозначает не только железо, но и другие металлы, выполняющие роли катализатора реакции и поглотителей кислорода.

Реакция (1) относится к классу поликонденсационных реакций синтеза УВ из окислов кислорода и водорода (А.П. Руденко, 1969 г.). Образующиеся при этом УВ имеют молекулярно-массовые распределения, хорошо описываемые формулой Андерсона-Шульца-Флори (АШФ–модель) и ее основными модификациями [26].

Классическое АШФ–распределение имеет вид:

$$\lg(g_n / n) = n \lg \alpha + \lg(\ln^2 \alpha), \quad (2)$$

где g_n – массовая доля УВ с числом n углеродных атомов в молекуле; α – параметр молекулярно-массового распределения УВ ($0 < \alpha < 1$).

Формула (2) отражает случайный процесс роста цепи УВ за счет присоединения новых звеньев (интермедиатов) и обрыва цепи в результате десорбции в случае, когда параметр α постоянен и имеет физический смысл $\alpha = r_p / (r_p + r_o)$, где r_p и r_o – скорости роста и обрыва цепи, не зависящие от длины цепи.

Показано, что распределения УВ в природных газах и нефтях хорошо подчиняются АШФ-модели [2, 27]. Причем, молекулярно-массовые распределения n -алканов в нефти, не испытавшей биодеградации, практически идентичны распределениям УВ в продуктах синтеза Фишера-Тропша на катализаторах из железа [26].

Из термодинамики известно, что для протекания любой химической реакции с заметной скоростью необходимо, чтобы энергия Гиббса ΔG этой реакции, определяемая разностью сумм энергий образования продуктов и реагентов, была сильно отрицательной, $\Delta G < 0$ и $|\Delta G / RT| \gg 1$.

В табл. 1 приведены химические формулы известных поликонденсационных реакций синтеза n-алканов из окислов углерода и водорода. В последней колонке указаны значения энергии Гиббса этих реакций в стандартных условиях ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 1 \text{ атм}$) применительно к образованию метана ($n = 1$).

Из табл. 1 видно, что известные реакции синтеза CH_4 изотермические и происходят с большим выделением тепла уже при комнатной температуре.

В табл. 2 приведены значения энергии Гиббса при образовании метана по реакции (1) при полном поглощении O_2 с образованием разных окислов Fe.

Таблица 1

Химические реакции синтеза n-алканов и их энергии Гиббса ΔG

№	Типы реакций синтеза	Химические формулы реакций	ΔG кДж/моль
1.	Фишера-Тропша $\text{CO} + \text{H}_2$	$n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$	-150.78
2.		$2n\text{CO} + (n+1)\text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{CO}_2$	-170.77
3.	Кельбеля-Энгельгардта $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$(3n+1)\text{CO} + (n+1)\text{H}_2\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + (2n+1)\text{CO}_2$	-208.75
4.	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}^*$	$n\text{CO}_2 + (3n+1)\text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + 2n\text{H}_2\text{O}$	-180.12

* Согласно работам автора [6, 18]

Таблица 2

Энергия Гиббса реакции синтеза метана по формуле (1) при полном поглощении кислорода в результате образования разных окислов железа

Окисел железа	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₃	FeCO ₃	Fe ₃ O ₄
ΔG^* , Дж/моль	-158.95	-168.72	-141.45	-114.85	-68.84	0.01

* Значение ΔG рассчитано для величины $\mu = 0$ и $\alpha = 4$.

Расчеты и результаты экспериментов свидетельствуют, что при достаточно полном поглощении кислорода матрицей пород синтез CH_4 из CO_2 и H_2O способен протекать со скоростью, не уступающей известным реакциям синтеза (табл. 1). Образование УВ сильно зависит от полноты (α) изъятия свободного O_2 и количества участвующей в реакции воды (μ). При уменьшении (α) выход УВ резко падает, а с увеличением (μ) – растет.

Эксперименты, выполнявшиеся при комнатной температуре и атмосферном давлении, показали, что при полном удалении из системы O_2 синтез УВ по реакции (1) идет с высокой скоростью, разлагая большое количество воды.

Теоретическая модель круговорота углерода

Решения проблем «источника», «стока» и «обмена» положены в основу разработки теоретической модели, обеспечившей баланс потоков углерода при его круговороте через поверхность Земли (см. рис. 1). Модель представлена системой трех дифференциальных уравнений первого порядка, каждое из которых характеризует свой цикл круговорота углерода [4]:

$$\begin{aligned}\frac{dn_1}{dt} + \frac{n_1}{\tau_1} &= \alpha_{12}n_2 + \alpha_{13}n_3 + Q(t), \\ \frac{dn_2}{dt} + \frac{n_2}{\tau_2} &= \alpha_{21}n_1 + \alpha_{23}n_3, \\ \frac{dn_3}{dt} + \frac{n_3}{\tau_3} &= \alpha_{31}n_1 + \alpha_{32}n_2,\end{aligned}\tag{3}$$

где n_1, n_2, n_3 и τ_1, τ_2, τ_3 соответственно – масса углерода и его время жизни в каждом из трех циклов; $Q(t)$ – функция поступления углерода на поверхность; α_{ij} – константы обмена углеродом между циклами.

Константы α_{ij} связаны между собой, а также с величинами времен τ_i системой соотношений, которые позволяют обеспечить баланс между потоками углерода на нисходящей и восходящей ветвях его круговорота.

Несмотря на упрощенный характер, теоретическая модель (3) позволяет объяснить специфику круговорота углерода в докембрии и фанерозое, а также сделать вывод, что круговорот вещества на Земле представляет собой самоорганизующуюся геохимическую систему, пребывающую в настоящее время в устойчивом динамическом равновесии [4].

Анализ модели (3) показывает, что при отсутствии очень сильных воздействий извне подвижный углерод биосферы распределяется по всем трем циклам в соответствии с характерными временами их круговорота. В результате геохимическая система приходит в состояние динамического равновесия, при котором стабилизируется обмен углеродом не только между разными циклами его круговорота, но и внутри самого биосферного цикла.

Из теории следует, что устойчивое функционирование биосферы требует вывода из активного обмена излишков углерода и фиксации их в неких «резервуарах». Такими резервуарами подвижного углерода на поверхности Земли являются Мировой океан, живое вещество, атмосфера и почвы-илы, а под земной поверхностью – разуплотненные породы земной коры и, в первую очередь, ловушки нефти и газа в осадочном чехле.

Условием устойчивого равновесия геохимической системы является выполнение требования: $n_i/\tau_i = C = \text{const}$, где n_i и τ_i – количество углерода и его время жизни в i -резервуаре; C – скорость круговорота углерода в биосферы. В биосферной концепции величина C определяется скоростью циркуляции вод Мирового океана через срединные океанические хребты [1].

Фактические данные (рис. 7) свидетельствуют, что система круговорота углерода в биосфере нашей планеты в настоящее время находится в квазиравновесном состоянии, которое характеризуется константой $C = (2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{17}$ г/год. В этом состоянии любое нарушение равновесия система стремится устранить путем перераспределения углерода между резервуарами. Если воздействие не очень сильное, оно устраняется взаимным перемещением резервуаров вдоль линии равновесия. Характерное время возвращения к равновесию составляет на континентах – примерно 40 лет, а в океанах – 600 лет.

Антропогенный фактор

Принципиально важным следствием биосферной концепции является вывод [6], что в настоящее время на Земле происходит интенсивное образование УВ, вызванное хозяйственной деятельностью людей.

По статистике, в мире ежегодно добывается около 3.3 млрд т нефти, 2.3 трлн м³ природного газа и 3.3 млрд т каменного угля. Эта масса извлекаемых человеком из недр углеродных топлив составляет примерно 7.6×10^{15} г/год углерода, что в разы больше, чем поступает углерода в виде CH₄ и CO₂ при естественной дегазации недр, которая по последним данным оценена $\sim 10^{15}$ г/год (Г.И. Войтов, 1999 г.; В.Л. Сывороткин, 2002 г.).

Сжигание этих топлив приводит к ежегодному выбросу в атмосферу в 3.7 раза большей массы CO₂, что дает $\sim 10\%$ вклада в общую скорость круговорота углерода в биосфере. Однако главное следствие хозяйственной деятельности людей состоит в том, что, извлекая нефть, газ и уголь из недр и сжигая их на поверхности, человек нарушает динамическое равновесие между циклами углерода, сложившееся на Земле за многие миллионы лет. В результате большая масса углерода, участвовавшая ранее в литосферных

циклах круговорота с характерными временами $\sim 10^6$ и $\sim 10^8-10^9$ лет, вовлекается сегодня на континентах в быстрый 40-летний биосферный цикл.

Прежде всего, этот углерод в виде CO_2 поступает в атмосферу. В послевоенное время количество CO_2 в воздухе атмосферы возросло с 310 ppm (1950 г.) до 387 ppm в настоящее время (рис. 8), т.е. увеличилось на 24% отн. По расчетам климатологов [10], такой рост в атмосфере CO_2 и других парниковых газов в ближайшие годы вполне может вызвать на Земле потепление климата.

Однако резервуаров для этого «нового» углерода на поверхности нашей планеты оказывается недостаточно. Геохимическая система биосферы вынуждена подыскивать ему новые ловушки, задействуя процессы нефтегазообразования в недрах.

Можно выделить два таких процесса [6]. Основной процесс, охватывающий почти весь земной шар, – отложение аквамариновых газогидратов на континентальном шельфе океанов и морей. Газогидраты являются «химическими» ловушками подвижного углерода (в которых CH_4 и CO_2 входят в структуру молекул H_2O), причем, ловушками очень емкими. Один кубометр газогидратов может содержать 150–160 м³ газа. По некоторым оценкам, в газогидратах сегодня сосредоточено $\sim 10^{20}$ г УВ, что \sim в 100 раз больше, чем в традиционных месторождениях нефти и газа (В.П. Якуцени и др., 2009 г.).

На региональном уровне главным процессом утилизации CO_2 является пополнение запасов разрабатываемых месторождений нефти и газа. Это явление сегодня установлено на месторождениях Татарстана, Чечни, Украины, Казахстана, Прикаспия, Азербайджана, Западной Сибири и др.

Другой наблюдаемый факт, имеющий прямое отношение к вопросу возраста нефти, заключается в том, что состав добываемой нефти в процессе промышленной разработки месторождений может меняться. В соответствии с биосферной концепцией в момент открытия месторождения и на начальной стадии его освоения на поверхность поступает «старая» нефть, образовавшаяся (согласно органической теории) в цикле круговорота углерода $\sim 10^6$ лет. Такая нефть может включать также примеси переработанной органики, отложившиеся во вмещающих породах в цикле круговорота $\sim 10^8-10^9$ лет.

Вместе с тем, в процессе промышленной разработки месторождений происходит весьма быстрое освобождение ловушек от УВ. При этом освободившиеся ловушки могут заполняться не только водой, но также нефтью и газом современного синтеза. Поэтому в

продукции скважин месторождений с длительным сроком эксплуатации заметную долю составляет «молодая» легкая нефть [28], возникшая (согласно биосферной концепции) в 40-летнем биосферном цикле круговорота углерода.

Объемы добываемых сегодня в мире нефти, газа и угля столь велики, что геохимическая система планеты не успевает за время биосферного цикла утилизировать CO_2 , образующийся при их сжигании [29]. В результате не только увеличивается содержание CO_2 в атмосфере, но и растет скорость заполнения эксплуатируемых месторождений антропогенной нефтью.

Автор также не исключает того, что составы нефтей (извлекаемой сегодня из недр и добытой более полувека назад) отличаются. Настойчивость, с которой представители противоположных концепций отстаивают разные точки зрения на генезис УВ, возможно, вызвана тем, что сторонники органической теории строят свои взгляды на основе изучения состава и свойств «старой» нефти, тогда как сторонники минеральной теории – нефти современной, «молодой».

Тем самым, вклад разных циклов круговорота углерода, которые участвуют в образовании УВ, извлекаемых из недр на разных стадиях эксплуатации месторождений, меняется и это делает понятие «возраст нефти» малоинформативным. В биосферной концепции оно заменяется на два новых: «время образования (возраст) ловушки УВ» и «время жизни УВ в ловушке». При этом допускается, что времена жизни газообразных, жидких и твердых УВ определяются также изоляционными свойствами ловушек и могут сильно различаться.

Поскольку главную роль в образовании УВ в настоящее время играет биосферный цикл круговорота углерода, представления о «ловушках» и их «возрасте» в биосферной концепции несколько отличаются от общепринятых.

«Возраст» ловушек углеводородов

Принимая во внимание, что добываемые нефть и газ образуются в нескольких циклах круговорота углерода, включая биосферный цикл, который во многом зависит от деятельности людей, под «ловушками УВ» будем понимать геологические структуры, способные накапливать жидкие и газообразные УВ, которые в первую очередь участвуют в биосферном цикле круговорота углерода.

В соответствии с этим определением, «ловушки» жидких и газообразных УВ могут быть подразделены на две группы: искусственные (рукотворные) и естественные.

К искусственным «ловушкам» мы относим подземные хранилища газа (ПХГ), подземные «могильники» для захоронения CO₂, а также разрабатываемые скопления битумов и сланцев. Залежи битумов и сланцы в эту группу включены потому, что с момента начала разработки их следует рассматривать как созданные человеком новые емкости – «ловушки» нефти и газа. Будучи извлеченными на поверхность, нефть и газ в дальнейшем вовлекаются в биосферный круговорот углерода.

В случае искусственных ловушек можно говорить лишь о длительности срока их эксплуатации. Примером таких ловушек служат скопления сланцев. При разработке сланцевых месторождений используются специальные технологии, которые преобразуют содержащиеся в породах ОВ в жидкие и газообразные УВ. Известно, что добывающие скважины газа и нефти на месторождениях сланцев за первые 1–2 года резко снижают свою производительность. С целью поддержания добычи УВ приходится постоянно бурить новые скважины и устраивать гидроразрывы пластов. Период рентабельной добычи УВ на сланцевых месторождениях, как правило, непродолжителен, и после ~ 10 лет работы их приходится закрывать.

Естественные ловушки УВ нами также подразделены на два типа: химические и геологические. Главными ловушками УВ химического типа в настоящее время являются метаногидраты. Метаногидраты представляют собой водяной лед, в кристаллическую решетку воды которого встроены молекулы CH₄. Основная масса метаногидратов (98%) сосредоточена в акватории Мирового океана на шельфе и континентальном склоне. В газогидратах в виде CH₄ содержится сегодня на два порядка больше УВ, чем в традиционных залежах нефти и газа. Скопления метаногидратов, однако, нестабильны и крайне неравномерно распределены в океанских осадках [30]. По нашим оценкам, время формирования крупных скоплений аквамаринных метаногидратов занимает примерно 10³–10⁴ лет, а время жизни молекул CH₄ в гидратах составляет порядка 10 лет [31].

Геологические ловушки – это структуры, в которых формируются традиционные залежи нефти и газа. Имеются классификации геологических ловушек, в основу которых положены либо их поисковые признаки, либо условия образования в них УВ, либо сочетание тех и других. Время образования ловушек в этих классификациях во внимание не принимается. Однако, очевидно, что образование геологических ловушек УВ может быть привязано к шкале времен геохронологической (стратиграфической) таблицы. Поэтому большой интерес представляет вопрос о возможном максимальном «возрасте»

ловушек на месторождениях нефти.

Сегодня мало кто сомневается в том, что ловушки УВ, имеющие промышленное значение, возникают при достаточно мощных геологических процессах (тектонических и/или седиментационных). Нет сомнений и в том, что такие процессы в истории Земли происходят циклически (В.Е. Хаин, 2000 г.). Нами показано [4, 32], что главной причиной циклической активизации всех без исключения планетарных геодинамических процессов в фанерозое являются бомбардировки нашей планеты галактическими кометами (рис. 9).

Массовые падения галактических комет вызывают сильный нагрев слоя пород астеносферы [33–36], что приводит к значительному вздыманию участков поверхности, подвергшейся кометной бомбардировке. Падения галактических комет вполне хорошо объясняют феномен формирования на Земле суперконтинентов (Н.А. Божко, 2009 г.), а также закономерности распространения ледниковых покровов в последние 700 млн лет (Н.М. Чумаков, 2001 г.).

Наиболее хорошо изучена тектоническая реакция Земли на падения галактических комет при последней бомбардировке, имевшей место на границе неогена и квартера в период от 5 до 0.7 млн лет тому назад. Бомбардировка вызвала сильный подъем поверхности континентов, получивший название «явление новейших поднятий земной коры».

Известно [37], что в это плиоцен-плейстоценовое время подъем поверхности испытали: Центральная и Северо-восточная Азия, большая часть Африки, западные части Северной и Южной Америк, Гренландия, Урал, Скандинавские горы, Сибирская платформа, горы Альпийского пояса, Тибет, Гвианский и Бразильский щиты и др. Высота поднятий сильно варьировала. На большей части побережья Тихого океана она составила первые сотни метров, на Сибирской платформе – 200–1000 м, в Южной Африке – 300–400 м на западе и 900–1200 м – на востоке. Интенсивно вздымался Антарктический континент. Наиболее быстрый подъем происходил в горной местности. Так, высота Аравийской платформы увеличилась на ~2 км, Альпы поднялись на ~3 км, а Гималаи выросли на ~6 км. Под большинством гор в настоящее время отмечался значительный подъем астеносферы, сопровождаемый в ряде мест интенсивным излиянием магмы.

Аналогичный подъем поверхности происходил на Земле и при других кометных бомбардировках. Однако в период между бомбардировками из-за остывания астеносферы, а также развития процессов денудации и релаксации поверхности высота поднятий в

значительной степени уменьшалась [36].

Принимая во внимание инициированные падениями комет тектонические явления, можно предположить, что, если в верхней зоне континентальной коры ранее и существовали ловушки УВ, заполненные нефтью и газом, то в результате неотектонических процессов в плиоцене и плейстоцене эти залежи, с большой долей вероятности, вряд ли сегодня сохранились. С другой стороны, сами процессы «новейших поднятий» вполне могли образовать в последний миллион лет большое число новых крупных ловушек УВ, которые существуют и функционируют и в настоящее время.

Заключение

- Нефть и газ могут возникать в результате всех трех основных циклов круговорота углерода на Земле. Однако степень участия разных циклов в образовании УВ зависит от геологической истории образования ловушки и технологии разработки месторождения. При добыче сланцевых газа и нефти их состав в значительной мере определяют УВ цикла углерода с $\tau_3 \sim 10^8 - 10^9$ лет. Нефть обычных залежей (в начале их разработки) представлена УВ, возникшими в цикле круговорота с $\tau_2 \sim 10^6$ лет, а при разработке залежей газогидратов и месторождений с пополняемыми запасами – УВ, образованными в биосферном цикле.

- В процессе эксплуатации месторождений состав извлекаемой нефти меняется. На начальной стадии освоения месторождений добывается «старая» нефть, образовавшаяся в цикле круговорота с $\tau_2 \sim 10^6$ лет. Однако на стадии истощения месторождений доля «молодой» нефти, возникшей в биосферном цикле углерода, доминирует. Примером тому на месторождениях Татарии являются «скважины-миллионеры», в которых добывается легкая «молодая» нефть. Использование методов увеличения нефтеотдачи (МУН) позволяет повысить нефтеотдачу пластов, но принципиально не меняет ситуации.

- Крупные ловушки УВ формируются вследствие мощных тектонических и седиментационных процессов, вызванных бомбардировками галактическими кометами. Последняя такая бомбардировка имела место в период от 5 до 1 млн лет тому назад. Учитывая характер происходивших в тот период процессов, трудно ожидать, что возникшие ранее ловушки УВ могли сохраниться до настоящего времени. Вероятнее всего, большинство современных месторождений нефти и газа сформировалось в последний миллион лет.

- «Возраст нефти» определяет время жизни УВ в ловушках. Поскольку идеальных ловушек в природе не бывает, через них постоянно циркулирует вместе с водами подвижный углерод, часть которого, превратившись в УВ, остается в ловушке.
- Газообразные, жидкие и битумные фракции нефти имеют разные времена жизни в ловушках. Тяжелые УВ остаются в ловушках на более длительное время, чем легкие. Не исключено, что время жизни в ловушках битумной фракции нефти не более 1 млн лет, а жидких и, тем более, газообразных УВ – намного меньше.
- Промышленная разработка месторождений с использованием методов увеличения нефтеотдачи укорачивает средний «возраст нефти» в месторождении за счет поступления в ловушки УВ, образовавшихся в биосферном цикле круговорота углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Баренбаум А.А.* Научная революция в нефтегазообразовании // Уральский геологический журнал. 2009. № 2(68). С. 16–29.
2. *Баренбаум А.А.* Научная революция в проблеме происхождения нефти и газа. Новая нефтегазовая парадигма // Георесурсы, 2014. № 4(59). С. 9–15.
3. *Соколов Б.А., Гусева А.Н.* О возможности быстрой современной генерации нефти и газа // Вестник МГУ. Сер. геол. 1993. № 3. С. 48–56.
4. *Баренбаум А.А.* Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010. 544 с.
5. *Баренбаум А.А.* Решение проблемы происхождения нефти и газа на основе биосферной концепции нефтегазообразования // Уральский геологический журнал. 2013. № 2(92). С. 3–27.
6. *Баренбаум А.А.* Современное нефтегазообразование как следствие круговорота углерода в биосфере // Георесурсы. 2015. № 1(60). С. 46–53.
7. *Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е.* Геология и геохимия нефти и газа. М.: МГУ, 2000. 384 с.
8. *Валяев Б.М.* Углеводородная дегазация Земли, геотектоника и происхождение нефти и газа (признание и развитие идей П.Н.Кропоткина) // Дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений (к 100-летию со дня рождения П.Н. Кропоткина). М.: ГЕОС, 2011. С. 10–32.

9. *Войтов Г.И.* Химизм и масштабы современного потока природных газов в различных геоструктурных зонах Земли // Журн. Всесоюз. хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева. 1986. Т. 31, № 5. С. 533–539.
10. *Кондратьев К.Я., Крапивин В.Ф.* Моделирование глобального круговорота углерода. М.: Физматлит, 2004. 336 с.
11. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. V. 423 с.
12. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с.
13. Основы гидрогеологии. Общая гидрогеология / Ред. Е.В. Пиннекер. Новосибирск: Наука, 1980. 225 с.
14. *Ферронский В.И., Поляков В.А.* Изотопия гидросферы Земли. М.: Научный мир, 2009. 632 с.
15. *Шварцев С.Л.* Общая гидрогеология: Учебник для вузов. М.: Недра, 1996. 423 с.
16. *Зыкин Н.Н.* Попутные воды нефтегазоконденсатных месторождений как нетрадиционное сырье для газохимического производства // Газовая промышленность. Спец. выпуск. Нетрадиционные ресурсы нефти и газа. 2012. С. 38–42.
17. *Баренбаум А.А.* К вопросу нисходящей фильтрации воды в нефтегазоносных осадочных бассейнах [Электронный ресурс] // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: Электрон. науч. журн. 2015. Вып. 2(12). 13 с. – Режим доступа: <http://www.oilgasjournal.ru> (Дата обращения 25.12.2016).
18. *Закиров С.Н., Закиров Э.С., Баренбаум А.А., Климов Д.С., Лысенко А.Д., Орешенков А.В.* Природный геосинтез углеводородов и его следствия // Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов: Труды IV Междунар. науч. симп. М.: ВНИИнефть, 2013. Т. I. С. 130–135.
19. *Баренбаум А.А., Климов Д.С.* Экспериментальное измерение скорости разрушения карбонизированной воды при геосинтезе // Труды ВЕСЭМПГ–2015. М.: ГЕОХИ РАН, 2015, С. 347–351.
20. *Баренбаум А.А., Баталин О.Ю.* О фазовых преобразованиях углеводородов в процессе глобального геохимического круговорота // Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. Нефтегазовая геология в XXI веке. М.: Изд-во МГУ, 2001. Ч. I. С. 40–42.
21. *Молчанов В.И.* Опыты по синтезу углеводородов при тонком измельчении минеральных веществ в воде // Доклады АН СССР. 1967. Т. 173, № 5. С. 1185–1187.

22. Молчанов В.И., Павлов А.Л., Гонцов А.А. Экспериментальные исследования образования УВ из твердого органического вещества // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189, № 2. С. 397–399.
23. Молчанов В.И., Гонцов А.А. Моделирование нефтегазообразования. Новосибирск: ОИГГМ, 1992. 246 с.
24. Черский Н.В., Царев В.П., Николаев С.В. Оценка роли природных механических процессов в преобразовании органического вещества // Новые данные о процессах генерации и миграции углеводородов. Якутск, 1979. С. 4–29.
25. Черский Н.В., Царев В.П. Механизмы синтеза углеводородов из неорганических соединений в верхних горизонтах земной коры // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279, № 3. С. 730–735.
26. Глебов Л.С., Клигер Г.А. Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 2. С. 192–202.
27. Баренбаум А.А. Изучение условий образования нефти с использованием теоретической модели Андерсона-Шульца-Флори // Вестник ОНЗ РАН. 2007, № 1(25). 5 с.
28. Муслимов Р.Х., Глумов Н.Ф., Плотникова И.Н. и др. Нефтегазовые месторождения – саморазвивающиеся и постоянно возобновляемые объекты // Геология нефти и газа. Спец. выпуск. 2004. С. 43–49.
29. Баренбаум А.А. Об исчерпании углеводородного потенциала недр // Энергетика Татарстана. 2012. № 6, С. 9–12.
30. Дмитриевский А.Н., Валяев Б.М. Распространение и ресурсы метана газовых гидратов // Наука и техника в газовой промышленности. 2004. № 1–2. С. 5–13.
31. Баренбаум А.А. О возможной связи газогидратов с субмаринными подземными водами // Водные ресурсы. 2007. Т. 34, № 5. С. 620–625.
32. Баренбаум А.А. Хаин В.Е., Ясаманов Н.А. Крупномасштабные тектонические циклы: анализ с позиций галактической концепции // Вестник МГУ. Сер. Геология. 2004. № 3. С. 3–16.
33. Баренбаум А.А. Возможный механизм нагрева пород литосферы галактическими кометами // Уральский геологический журнал. 2013. № 1(91). С. 21–39.
34. Barenbaum A.A. On the mechanism of energy dissipation of galactic comets bombarding terrestrial planets [Электронный ресурс] // Journal of Physics: Conference Series 653 (2015) 012073 – doi:10.1088/1742-6596/653/1/012073 – Режим доступа:

<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/653/1/012073/meta> (Дата обращения 25.12.2016).

35. *Barenbaum A.A., Shpekin M.I.* To the development of the mechanism of interaction of galactic comets with the terrestrial planets [Электронный ресурс] // Journal of Physics: Conference Series 774 (2016) 012096 – doi:10.1088/1742-6596/774/1/012096 Режим доступа: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/774/1/012096/pdf> (Дата обращения 25.12.2016).

36. *Баренбаум А.А.* Образование астеносферы галактическими кометами как новое направление в тектонофизике // Тектонофизика и актуальные вопросы наук о Земле: Материалы конф.: М.: ИФЗ РАН, 2016. Т. 2, Разд. 5. С. 430–438.

37. *Артюшков Е.В.* Новейшие поднятия земной коры на континентах как следствие подъема из мантии крупных масс горячего вещества // Докл. РАН. 1994. Т. 336, № 5. С. 680–683.

ПРИЛОЖЕНИЕ

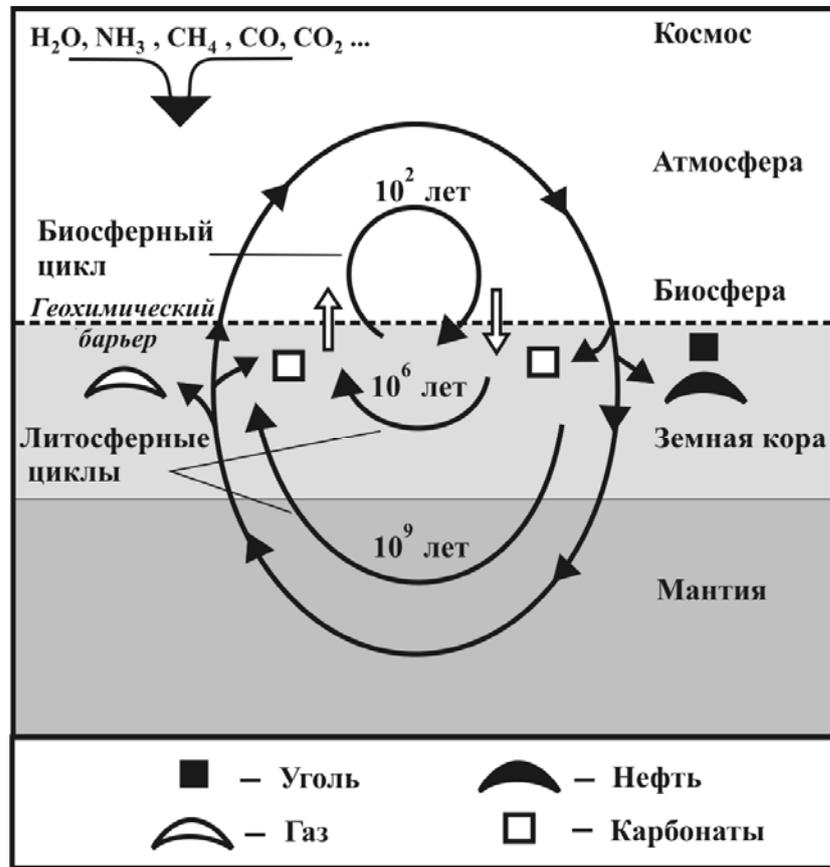


Рис. 1. Схема глобального геохимического круговорота углерода на Земле

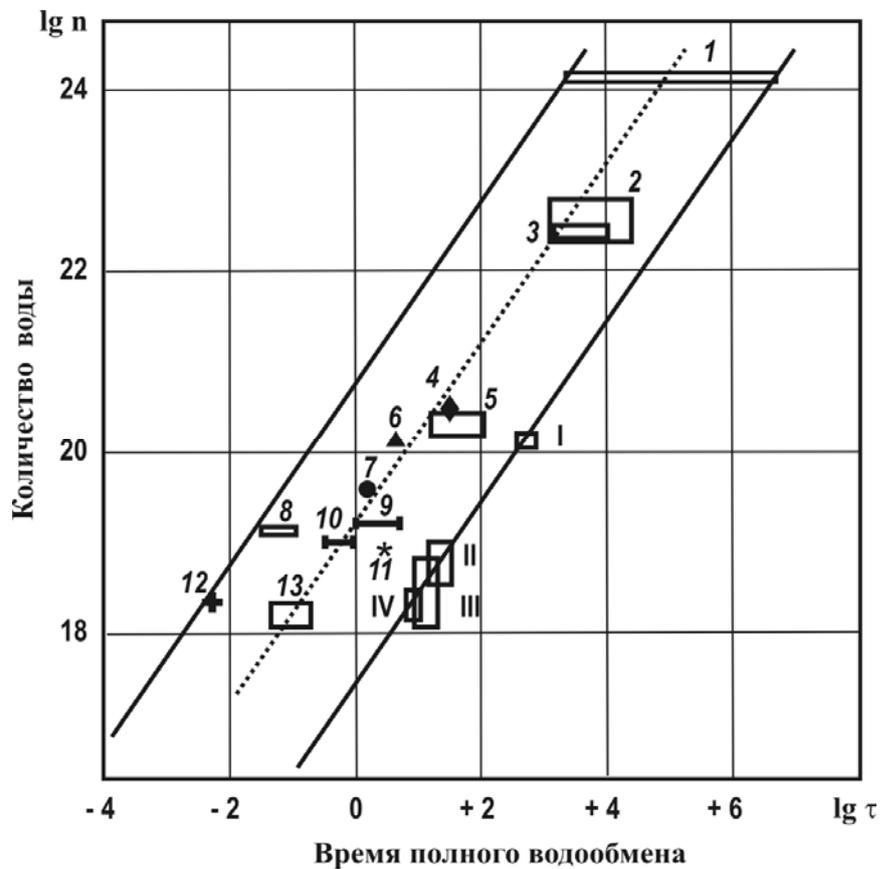


Рис. 2. Масса воды и время водообмена для основных резервуаров Земли: 1 – Мировой океан; 2 – подземные воды; 3 – ледники и ледниковые покровы; 4 – озера, водохранилища и болота; 5 – озера; 6 – болота; 7 – морские льды; 8 – вода в атмосфере; 9 – почвенная влага; 10 – снежный покров; 11 – айсберги; 12 – атмосферные льды; 13 – реки; пунктирная линия – средняя скорость водообмена. Римскими цифрами в пересчете на CO_2 показаны данные: I – Мировой океан; II – живое вещество; III – почвы-илы; IV – атмосфера. Прямоугольниками показан разброс по литературным данным

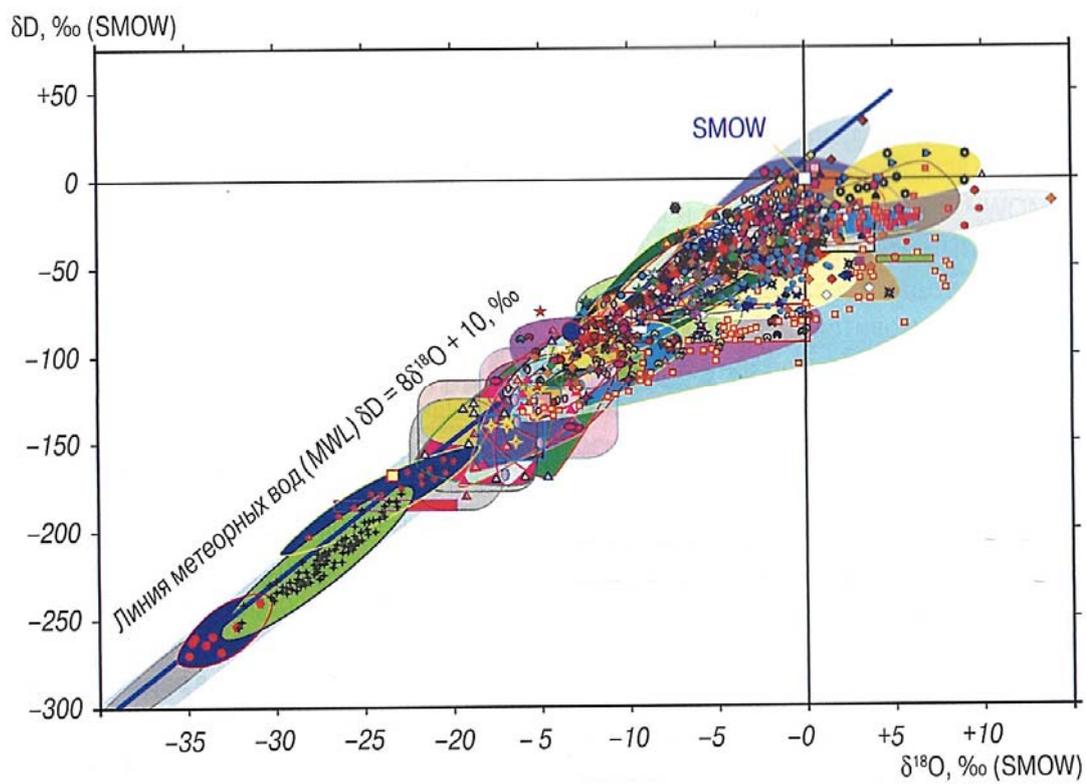


Рис. 3. Связь δD и δO^{18} в основных типах подземных вод из различных районов мира [15]

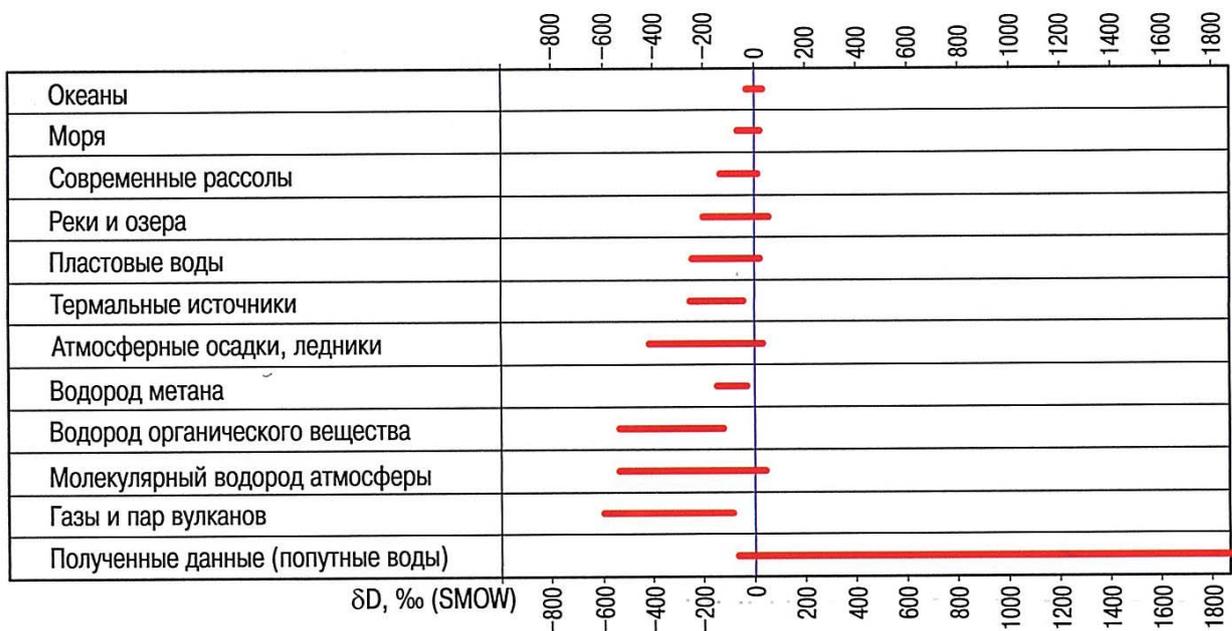


Рис. 4. Вариации изотопного состава водорода в природных водах и объектах [15]

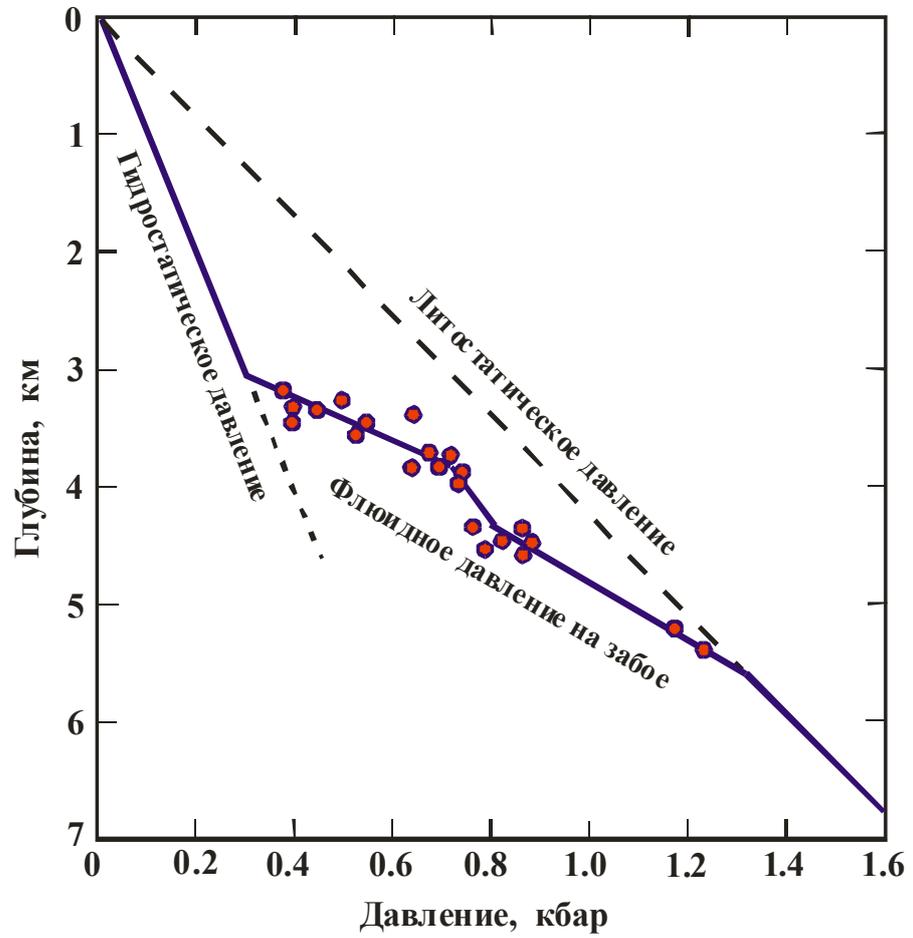


Рис. 5. Изменение пластовых давлений в осадочных бассейнах с глубиной, вызванное общей гидродинамической зональностью давлений в подземной коровой гидросфере (по Дж. Уолтеру и Б. Вуду (1989 г.) с изменениями)

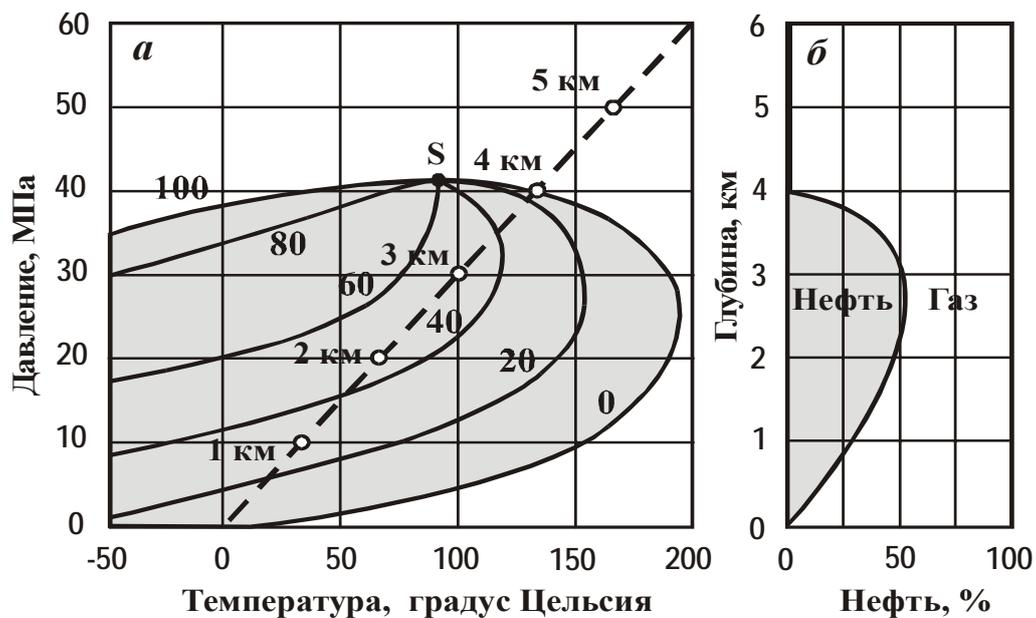


Рис. 6. Фазовая диаграмма смеси УВ с изоплерами (а) и соответствующая этой диаграмме кривая нефтенасыщения (б): наклонная пунктирная прямая – шкала глубин для типичного термобарического градиента; S – критическая точка смеси

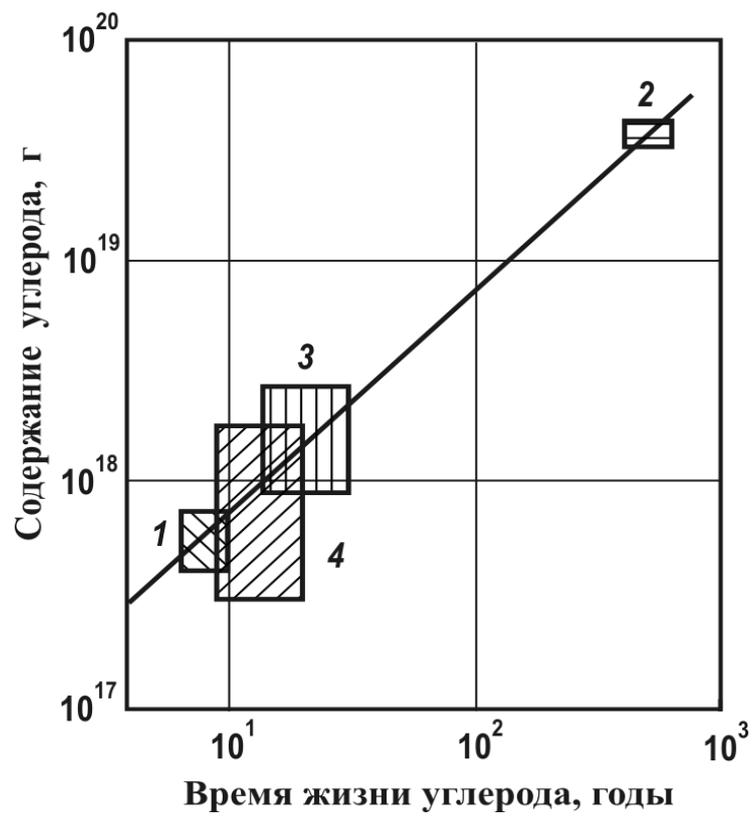


Рис. 7. Сопоставление содержания углерода и времени его жизни в основных резервуарах на земной поверхности: атмосфера (1), Мировой океан (2), живое вещество (3), почвы-илы (4); прямоугольниками обозначен разброс литературных данных, прямая линия отвечает скорости круговорота углерода в биосфере

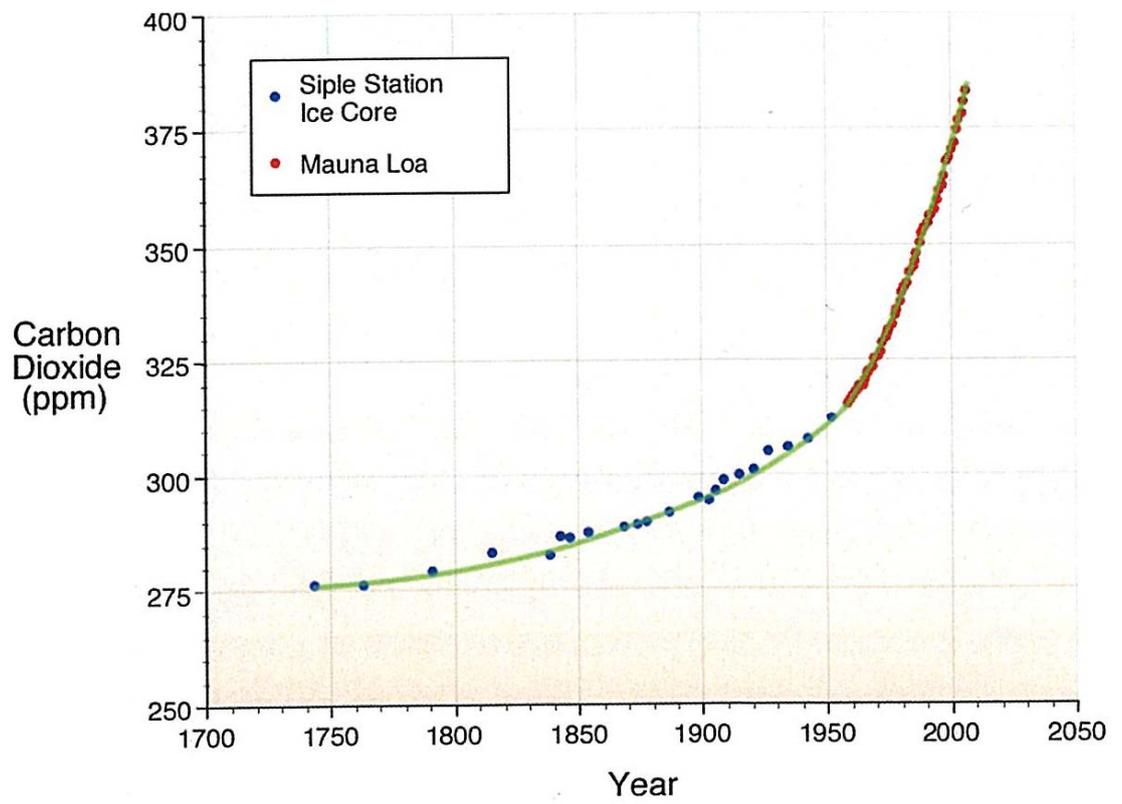


Рис. 8. Содержание CO₂ в атмосфере в последние 300 лет

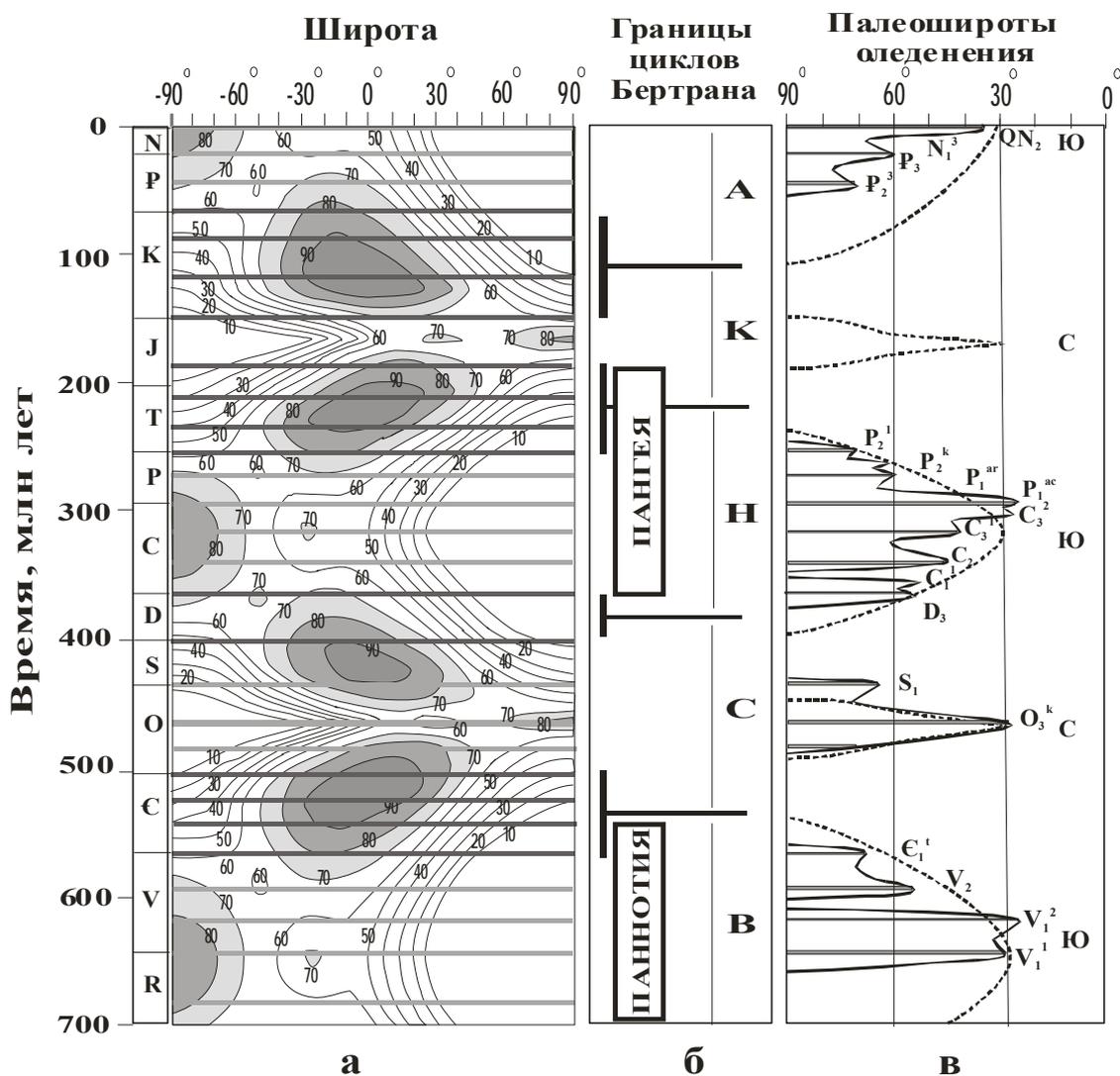


Рис. 9. Реакция Земли на бомбардировки галактическими кометами [4]:

а) расчетная плотность падений на Землю галактических комет. Цифры у изолиний – проценты от максимальной интенсивности. Области с наиболее высокой плотностью падений комет показаны темно-серым цветом. Узкими горизонтальными полосами обозначены эпохи кометных падений, длительность которых принята 5 млн лет. В промежутках между полосами расчеты не применимы;

б) времена существования суперконтинентов Пангеи и Паннотии (Н.А. Божко, 2009 г.) и положение границ циклов Бертрана (В.Е. Хаин, 2000 г.): В – байкальского, С – каледонского, Н – герцинского, К – киммерийского, А – альпийского;

в) палеошироты распространения покровов ледников: сплошные линии – данные (Н.М. Чумаков, 2001 г.), пунктирные линии – расчет (А.А. Баренбаум, Н.А. Ясаманов, 2004 г.). Буквами С и Ю обозначены оледенения, вызванные бомбардировками северной и южной полярных зон