

НАДКА ПЕЕВА

ОСНОВИ НА ОРГАНИЧНАТА ГЕОХИМИЯ

София, 2012

Книгата представлява учебник, в който са разгледани основни теоретични и практични понятия от органичната (петролната) геохимия. Отделни глави са посветени, както на изходната биомаса, така и на натрупването на органичен материал в седиментни скали и последващата му трансформация. Различните типове органично вещество и процесите, в резултат на които се образуват първичните нефтени, газови и газокондензатни акумулации, са представени успоредно според руската и според американската нефтени класификации и терминологии. Разгледано е и влиянието на различни геоложки фактори върху сформиранията вече находища.

Изотопната органична геохимия е представена с основни понятия за изотопите на петте основни елемента (C, H, O, N, S) и техните отношения в изкопаемите горива.

Молекулната органична геохимия е представена с отделна глава, посветена на биомаркери от различни класове органични съединения, като подробно са дадени техните молекулни структури и промените, които настъпват в тях с развитие на литогенезата. Разгледани са и някои от приложенията на биомаркерите в нефтената теория и практика.

В отделна глава са разгледани основни понятия свързани с органичната геохимия на твърди изкопаеми горива.

Учебникът е предназначен за студенти от специалността „Петролна геология“, но ще бъде полезен и на всеки геолог интересуващ се и работещ в областта на нефтената и газова геология.

Рецензенти: проф.дгн.Калинка Маркова

Ст.н.с. д-р Йорданка Ковачева

© Надка Василева Пеева, автор
Българска, първо издание
Формат: PDF – www.mgu.bg
София, 2012



ISBN 978-954-353-180-6

BASICS OF ORGANIC GEOCHEMISTRY

This book is intended for a university-level introductory course in organic geochemistry. Such a course is part of the petroleum geology and engineering programs. The textbook is designed for one semester course covering approximately 45 hours.

Basics of organic geochemistry helps students and everyone who is interested and works in fuel fields, to understand the genesis of oil, gas, condensate and coals. It may also be helpful for ecologists to define sources and minimize the damaging impact of petroleum and its derivatives to natural systems.

The book is divided into nine chapters and gives information about

- Origin and accumulation of organic matter into muds and sedimentary rocks
- Generation and migration of hydrocarbons during geological history
- Transformation of oil and gas into primary fields during extended geological processes and bacterial attacks

For ease of learning and teaching, the textbook includes:

- Reviews of background knowledge - such as molecular structures of compounds and their chemical names and classes as well as the isotopic ratio - necessary to understand the nature of oils and gases
- Basic definitions and classifications of the two most influential oil's schools: Russian and American

The material is illustrated by up-to-date graphics of some of the largest fields in the world.

СЪДЪРЖАНИЕ

ВЪВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. БИОСФЕРА.....	18
1.1 Трофическа верига	18
1.2 Еволюция и фактори влияещи върху производството на биомаса	19
1.3 Биогеохимичен цикъл на въглерода	21
1.4 Изотопи на въглерода, водорода, азота, кислорода и сярата в природата	23
ГЛАВА 2. СЪСТАВ И СТРУКТУРА НА БИОМАСАТА	28
2.1 Белтъчини и въглехидрати	29
2.2 Лигнин и танин	31
2.3 Липиди.....	33
2.3.1 Терпеноиди	35
2.4 Ароматни въглеводороди (арени).....	41
2.5 Хумусови вещества	41
2.6 Зависимост на състава и структурата на биомасата от създаващите я организми	42
ГЛАВА 3. ГЕОХИМИЯ НА РАЗСЕЯНОТО ОРГАНИЧНО ВЕЩЕСТВО В СЕДИМЕНТНИ СКАЛИ.....	43
3.1 Седиментогенеза	43
3.1.1 Диагенеза.....	47
3.1.2 ОВ по време на диагенезата	49
3.2 Типове органично вещество.....	52
3.3 Катагенеза	57
3.3.1 Скали на катагенеза.....	58
3.3.2 РОВ по време на катагенезата.....	60

3.4	Количествени и качествени показатели на ров	64
3.4.1	Количествени показатели – $C_{орг}$; β ; μ ; ЕОМ.....	64
3.4.2	Качествени характеристики	66
ГЛАВА 4.	БИОМАРКЕРИ.....	67
4.1	Верижни наситени биомаркери	67
4.1.1	<i>n</i> -алкани	67
4.1.2	Изопреноиди (<i>i</i> -алкани)	68
4.2	Висши биомаркери: наситени, ароматни, хетеросъединения.....	70
4.2.1	Висши наситени	70
4.2.2	Висши ароматни и хетероатомни биомаркери.....	78
4.3	Приложение на биомаркери	81
4.3.1	Индикатори за тип на ОМ и фациса	82
4.3.2	Индикатори за преобразуваност „зрялост”	87
ГЛАВА 5.	МИГРАЦИЯ НА НЕФТА И ГАЗА.....	92
5.1	Фактори влияещи върху миграцията.....	92
5.2	Първична миграция.....	93
5.3	Вторична миграция	98
ГЛАВА 6.	ГЕОХИМИЯ НА НЕФТА	103
6.1	Физически свойства на нефта	103
6.2	Химически състав и свойства на нефта	104
6.2.1	Елементен състав.....	104
6.2.2	Компонентен състав (класове въглеводороди).....	105
6.3	Класификации на нефт.....	111
6.4	Класификация на акумулации от нефт и газ	116
6.5	Нефта в резервоара.....	119
6.5.1	Разпространение по дълбочина и възраст на находищата	119

6.5.2	Изменения в състава на нефта при прогресивна катагенеза	121
6.5.3	Изменения в състава на нефта при хипергенеза	123
6.6	Нефт в България	129
ГЛАВА 7. ГАЗОВИ И ГАЗОКОНДЕНЗАТНИ АКУМУЛАЦИИ.....		134
7.1	Свойства и състав на природния газ.....	134
7.1.1	Въглеродороден състав.....	135
7.1.2	Невъглеродородни компоненти	136
7.2	Класификации на природните газове	137
7.2.1	Технически класификации	138
7.2.2	Генетични класификации	139
7.2.3	Класификация по изученост и големина на запасите	142
7.3	Източници на газ през литогенезата.....	142
7.3.1	Диагенеза.....	143
7.3.2	Катагенеза	144
7.3.3	Главна зона на газообразуване.....	145
7.4	Разпределение на природните газове по разрез и по площи в басейните.....	148
7.5	Газокондензатни акумулации	151
7.5.1	Класификация на газокондензатни акумулации	151
7.5.2	Състав на ГК акумулации.....	152
7.5.3	Фактори влияещи върху състава на ГКС	154
7.6	Газ в България.....	156
ГЛАВА 8. ПРИРОДНИ БИТУМИ		161
8.1	Нафтиди.....	161
8.2	Нафтоидо - нафтиди.....	162
8.3	Нафтоиди.....	163

ГЛАВА 9. ОРГАНИЧНА ГЕОХИМИЯ НА ТВЪРДИ ГОРИВА	164
9.1 Образуване на въглища.....	165
9.2 Компонентен състав на екстрахируемото органично вещество от въглища	168
9.3 Биомаркери	170
9.3.1 Верижни биомаркери	170
9.3.2 Висши биомаркери.....	172
ЛИТЕРАТУРА.....	177

C O N T E N T

INTRODUCTION.....	
CHAPTER 1. BIOSPHERE.....	18
1.1 Food chain and trophic levels.....	
1.3 Biogeochemical carbon cycle.....	
1.4 Isotopes of carbon, hydrogen, oxygen, sulfur and nitrogen	
CHAPTER 2. BIOMASS – COMPOSITION AND STRUCTURE	28
2.1 Proteins and carbohydrates.....	
2.2 Lignin and thanin	
2.3 Lipids.....	
2.4 Terpenoids.....	
2.5 Aromatic hydrocarbons	
2.6 Humic acids.....	
2.7 Dependence of biomass composition and structure on organism-producer.....	
2.8.....	
CHAPTER 3.GEOCHEMISTRY OF DISPERSED ORGANIC MATTER IN SEDIMENT ROCKS	43
3.1. Sedimentation	
3.2. Diagenesis	
3.2.1. OM during the diagenesis	
3.2.2. Types of om	
3.3. Katagenesis	
3.3.1.Katagenesis stages	
3.3.2. OM during the katagenesis	
3.3.3. OM quantity and quality parameters.....	
3.4. Quantity parameters – TOC; EOM	
3.5. Quality parameters	

CHAPTER 4. BIOMARKERS	63
4.1 SATURETED CHAIN BIOMARKERS	
4.1.2. i-alkanes	
4.2. HIHG BIOMARKERS	
4.2.1. High saturated biomarkers	
4.3. APPLAY OF BIOMARKERS.....	
4.3.1. biomarkers as organic-facies indicators.....	
4.3.2. Biomarkers as maturity indicators	
CHAPTER 5. MIGRACITION OF OIL AND GAS	92
5.1. FACTORS DUE THE MIGRATION	
5.2. PRIMARY MIGRATION	
5.3. SECONDARY MIGRATION	
CHAPTER 6. GEOCHEMISTRY OF OIL.....	103
6.1 PHYSICAL OF OIL	
6.2 CHEMICAL COMPOSITION AND PROPARTIS	
6.2.1 Elemental composition.....	
6.2.2.Gross composition (hydrocarbons classis).....	
6.2.3.Hetero compounds (NSO).....	
6.3. CRUDE OIL CLASSIFICATION	
6.4. CLASSIFICATION OF OIL AND GAS FIELDS	
6.5.OILS IN RESERVOARS	
6.5.1Accumulation distribution due depth and age.....	
6.5.2.Compositions changes of oil during extended catagenesis.....	
6.5.3.Compositions changes of oil during hipergenesis	
6.6OIL IN BULGARIA	
CHAPTER 7. GAS AND GASCONDENSATE ACCUMULATIONS.....	134
7.1 COMPOSITION AND PROPARTIS OF NATUREL GASIS	
7.1.1 Hydrocarbons composition	
7.1.2 Non-hydrocarbons composition.....	
7.2 NATUREL GAS CLASSIFICATIONS.....	
7.2.1 Technical classifications	

7.2.2	Genetic classifications	
7.2.3	Gas field classifications	
7.3	GAS SOURCES DURING LYTHOGENESIS STAGES.....	
7.3.1	Diagenesis	
7.3.2	Katagenesis	
7.4	DISTRIBUTION OF GASIS IN THE BASINS	
7.5	GASCONDENSATE ACCUMULATIONS.....	
7.5.1	Classification of gas condensate accumulations	
7.5.2	Gas condensate composition.....	
7.5.3	Factors due gas condensate composition	
7.6	GAS IN BULGARIA.....	
CHAPTER 8. NATUREL BITUMENS		160
CHAPTER 9. ORGANIC GEOCHEMISTRY OF COAL		163
9.1	ORIGIN OF COAL	
9.2	COAL EXTRACTABLE ORGANIC MATTER	
9.3	COAL BIOMARKERS	
REFERENCES.....		177

**С много обич и благодарност на моите помощници и
вдъхновители, *децата ми*.**

ВЪВЕДЕНИЕ

Геохимия – този термин е въведен в научната литература през 19 век. Това е интердисциплинарна наука съществуваща на границата между геологията и химията и обединяваща двете науки. Тя прилага химични закони при изучаването на геоложки обекти. Както химията, така и геохимията, в зависимост от природата на изучаваните обекти, се дели на неорганична и органична геохимия.

Другото име на органичната геохимия е петролна (нефтена) геохимия, тъй като нефтът е основният ѝ обект. Тя се занимава с проблемите за произхода, миграцията, акумулацията и трансформацията на нефта. Другите обекти на органичната геохимия са природния газ, битумолитите, въглищата и всички природни битуми, генетично свързани с нефта.

Многобройните и разнородни задачи, които си поставя науката органична геохимия се свеждат в практиката до две големи цели: търсене и откриване на находища от нефт и газ.

Защо прогнозните цели имат първостепенна роля? Нефтът е известен на хората от древни времена, но едва през XX век, са разработени добивни техники за получаване на огромни количества от ценната суровина и съответно нужните преработвателни техники за оползотворяването ѝ. Времената на бликнали фонтани от случайни сондажи, правени “на сляпо”, т.е. без никакви геоложки знания и изследвания, са отдавна минали. На практиката е нужна стройна теория, въз основа на която да се разработят критерии за прогнозиране и така сухите сондажи да се сведат до минимум.

И до днес съществуват множество хипотези за произхода на нефта, но най-голяма популярност имат две: неорганична и органична. В края 60те години е лансирана “Утаечно-миграционна теория за произхода на нефта” (Вассоевич, 1986), която веднага намира множество поддръжници в средите на нефтените геолози. Двете хипотези (органична и неорганична) се различават в схващанията си за произхода на нефта, т.е. в обяснението на неоспоримия, сега вече факт, че нефтът е сложна, многокомпонентна смес от различни органични съединения. Всъщност още през 30те години известни учени твърдят, че “Ключът към произхода на нефта е скрит в неговия състав”. И точно тук се появява химията - науката, която изучава

елементния състав и структурата на молекулите. И макар химиците вече да са установили състава и структурата на редица органични съединения, за които сега знаем, че присъстват в нефта, трябва да минат десетки години, да се разработи оборудване за анализиране на сложни органични смеси, за да се разшифрова състава на нефта.

Присъствието на отделни органични съединения в състава на нефта е установено още през първите години на XX век, а през 1934 година А. Трейс доказва наличието на порфирины в нефта. Това са първите открити биомаркери. Днес едно от основните направления в органичната геохимия е изследването на молекулно ниво, чрез което се доказва структурата на съединенията. През последните трийсетина години броят на изолираните и изучени биомаркери нараства лавинообразно. Това се дължи главно на две причини:

1. Непрекъснатото усъвършенстване на съвременните инструментални физико-химични методи за анализ (течна хроматография, газ-хроматография, масспектрометрия, комбинация ГХ-МС, ядрен магнитен резонанс)
2. Възможността, получените чрез тях резултати на молекулно ниво, да хвърлят светлина върху генезиса на нефта, природния газ, въглищата и др.

Днес не съществува геохимична лаборатория, която да не е оборудвана с газотечен хроматограф и няма геохимична публикация, в която да не се споменава този или онзи биомаркер, в качеството му на индикатор за геоложки условия.

Тук е важно да уточним нещо. За успешното решаване на съвременна геохимична задача има два пътя:

1. Успешно може да се реши задачата, ако изследователят сам провежда изследванията, т.е. съвместява специалиста-химик (геохимик), който поставя задачата и химика-аналитик, който работи с апаратурата (т.е. познава методите, режим на работа и експлоатация на прибора и е в състояние да разчете получената информация).
2. Използват се няколко, стандартни анализа, даващи максимално надеждни резултати, които могат да се проведат от редовите химици в лабораториите. Изследователят трябва да избере комбинацията от методи за конкретната задача, с други думи трябва да е наясно кой анализ каква информация може да даде.

И така, *биомаркери*, хемофосилии, химически изкопаеми, биосеми, молекулни фосилии, реликтови въгледороди – това са имената използвани от геохимиците в различните страни. Всички те се използват, за да се означават химически съединения в нефта, въглищата, органичното вещество в седиментите, които са унаследили структурата на биологични молекули и/или техни фрагменти, срещащи се в живи организми.

Изследването на молекулите-биомаркери и техните биологични прекурсори (предшественици) е едно от основните направления в съвременната органична геохимия. То помага за решаването на такива практически проблеми, като: корелации нефт-нефт, нефт-майчино органично вещество; реконструкция на условията по време на седиментогенезата; определяне степента на зрялост на органичното вещество и др. Всички тези проблеми са част от най-важната задача, да се определят седиментите, които могат да генерират или акумулират течни и/или газообразни въгледороди.

Друго направление в органичната геохимия, са изследванията на атомно ниво, които дават информация за това кои химични елементи и в какви количества изграждат даден обект. Най-често прилаганите методи са: органогенно елементен анализ, емисионно-спектрален анализ, атомно-адсорбционен анализ и т.н. Задължително се определят съдържанията на въглерод (C), водород (H), сяра (S), азот (N) и кислород (O). Резултатите дават информация за количеството на органично вещество и за изходния му тип.

Ценна геохимична информация дават и изследванията на количествата на изотопите на един елемент и съотношенията между тях. Най-често се ползват изотопите на въглерода: ^{12}C и ^{13}C .

Третото направление в органичната геохимия, завоюващо все по-стабилни позиции през последните 20 години, е изследване чрез пиролиза. Методът е приложим за скали (без предварителна обработка), бърз е и дава полуколичествена оценка на потенциала на изследваните седиментни скали.

Качествената и количествена информация получена от трите изброени направления се обединява с резултатите от луминисцентно-микроскопския анализ. Така се получава пълният набор от изследвания, т.е. възможно най-обемната и

разнородна информация, която подлежи на логически, логико-статистически и математически анализи.

С всяко от трите направления ще се занимаем по –подробно.

Търсещо-проучвателният процес за нефт и газ задължително включва методите на органичната геохимия. Самият процес се състои от няколко стъпала, с различна продължителност, от няколко месеца до няколко години. На всеки етап вниманието се фокусира върху различни по мащаб обекти в рамките на изучаваната територия. Естествено, съществува връзка между различните геоложки обекти и етапите на търсещо-проучвателния процес. Мащабите на изучаваните обекти целенасочено се стесняват и изследванията се детайлизират.

През първия етап органичната геохимия отразява наличието или отсъствието на някои специфични признаци за нефтогазоносност (природни битумопроявления, оценка количеството на органичен въглерод в скалите). Изследванията се правят по повърхностни разкрития и разкопки и по малобройните опорни, параметрични сондажи. Може да се проведат и хидрогеохимични анализи за оценяване на газометрични показатели (обща и частна газонаситеност, някои съотносителни коефициенти).

Най-перспективните зони, с високи характеристични показатели, се препоръчват за обекти на оценяващо и детайлно търсене. Данните се систематизират и нанасят върху прогнозна карта с дребен мащаб. На територията на страната този етап е осъществен през 60^{те} години на XX век

На следващия етап - зонално търсене, с помощта на геохимичната информация трябва да се очертаят локални обекти, перспективни в нефтогазоносно отношение и да се определи фазовия състав на очакваните акумулации.

Търсенето на локални обекти е следващият етап. Успоредно с изучаване на дълбочинния геоложки строеж се провеждат детайлни геохимични изследвания. Важна роля играят и експресните геохимични анализи на самия сондаж: анализ на нефтени и газови прояви при попътните изпитания на сондажите или проявите в шлама и глинения разтвор.

На етапа на детайлното търсене, геохимичните изследвания се провеждат по материали от сондажните работи, включително по проби от стационарни и режимни изследвания на продуктивните интервали.

При проучване и експлоатация на находищата, геохимията се занимава с измененията във физическите свойства и химичния състав на флуидите, уточнява посоката и скоростта на движение на контактите при експлоатация, корелиране на нефта от различните продуктивни интервали при многопластови находища, контрол върху оводняването на въглеводородните системи, охрана на геоложка среда и др.

Разнообразието от геолого-геохимични задачи и съответните показатели необходими за тяхното решаване определят многобройните аналитични методи използвани от органичната геохимия. При това съществува пряка зависимост между възможностите и точността на даден аналитичен метод за определяне интересуваният ни геохимичен параметър и точността на възможното геолошко теоретично и/или експлоатационно решение.

Различните видове анализи ще бъдат представени във втората част на този учебник.

Ч А С Т П Ъ Р В А

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

ОВ	Органично вещество
ОМ	Органичен материал
РОВ	Разсеяно органично вещество
ВВ	Въглеводороди
ПАВ	Полиароматни въглеводороди
ПК	Протокатагенеза
МК	Мезокатагенеза
АК	Апокатагенеза
ГФН	Главна фаза на нефтообразуване
ГФГ	Главна фаза на газообразуване
C _{орг}	Органичен въглерод
TOC=Total Organic Carbon	Органичен въглерод
ЕОМ	Екстрахируем органичен материал
ЕОВ	Екстрахирано органично вещество
Асф	Асфалтени
См	Смоли
Б См	Бензолни (бензенови) смоли
Пр = Pr	Пристан; Pristane
Ф = Ph	Фитан; Phytane
ПАВ	Повърхностноактивни вещества
ВНК	Водонефтен контакт
CPI = Carbon Preference Index	Въглероден преференциален индекс
TAI =Thermal Alteration Index	Индекс на термично преобразуване
SCI = Spore Colour Index	Индекс на спорово оцветяване=ИСО
LOM = Level of Organic Maturity	Ниво на органична зрялост
R _o = Vitrinite reflectance	Отражателна степен на витринита
API = Oil specific gravity	Специфично нефтено тегло

ГЛАВА 1. БИОСФЕРА

Според утаечно-миграционната теория нефта, природния газ, битумолитите и въглищата са резултат от натрупването (акумулирането) на въглеродороди, унаследени от живите организми и последващото им преструктуриране и генериране под въздействие на температурата и други фактори, действащи в скалните комплекси. С други думи може да се каже, че образуването на изкопаемите горива започва в биосферата, но завършва в дълбоките зони на литосферата (геосферата).

1.1 ТРОФИЧЕСКА ВЕРИГА

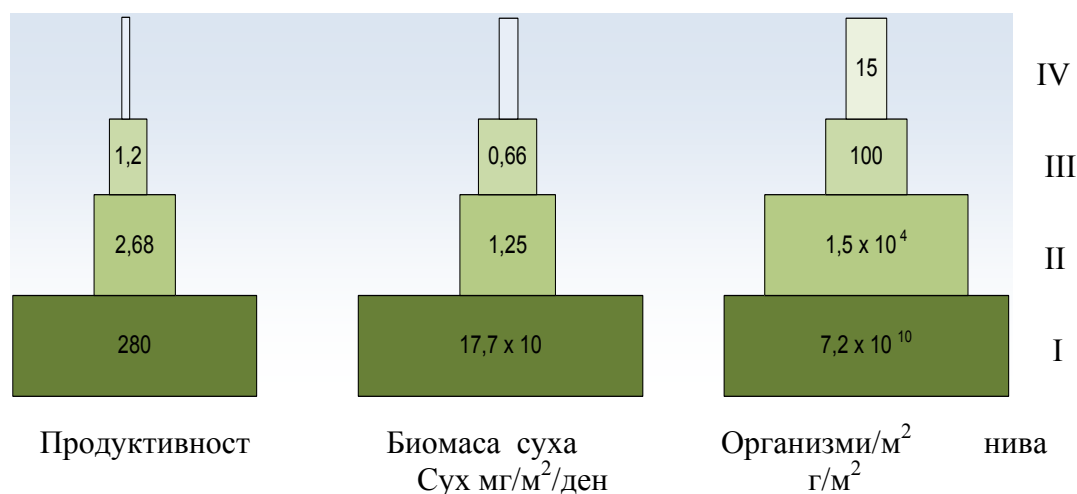
Биосферата е сложна система, включваща в себе си цялата хидросфера и тези области от топосферата и литосферата, в които постоянно или временно протича жизненият цикъл на различните организми.

Съвкупността от животни и растителни организми, може да бъде разделена на четири големи, основни групи:

- I. *Първични продуценти* – Към тях спадат сухоземните растения, водораслите и фитопланктона във водните басейни. Всички те използват слънчевата енергия за синтезирането на сложни органични съединения от прости неорганични вещества, чрез процеса на фотосинтезата.
- II. *Първични консуматори* – Това са животните, които се хранят със синтезираната първична материя. Те също произвеждат органичен материал, но количеството му пряко зависи от количеството на първичната материя. На практика, те са продуценти от втори ранг.
- III. *Вторични консуматори* – Към тях спадат хищниците, които се хранят за сметка на тревопасните животни. Те се явяват третото стъпало на веригата за производство на органична материя.

IV. *Декомпозанти (разрушители)* - Това са тези организми, които се хранят с нежива материя. Към тази група спадат безгръбначните животни, гъбите, бактериите и др.

Тези четири групи и връзката между тях е представена в така наречената *хранителна верига*. Позицията на всеки организъм, от първичните до месоядните, се определя от храната, която използва в жизнения си цикъл. Тази позиция в хранителната верига се нарича *трофическо ниво*. Често границите между отделните нива не са рязко очертани. Водеща роля в този случай играе храната, която съответното животно най-често консумира. Връзката между отделните нива изгражда жизнената пирамида на нашата планета (фиг. 1.1). Тя отразява връзките и между други показатели като количеството биомаса и броя на организмите.



Фигура 1.1. Жизнена пирамида (по Henry and Heinke, 1989)

Количеството първично продуцирана биомаса е различно в различните екосистеми (тропически, умерени и северни гори, езера и блатата, открития океан, пустини и т.н.)

1.2 ЕВОЛЮЦИЯ И ФАКТОРИ ВЛИЯЕЩИ ВЪРХУ ПРОИЗВОДСТВОТО НА БИОМАСА

Основни доставчици на органичен материал в утайките - благодарение на тяхната изключителна приспособимост към средата на обитаване - се явяват фитопланктона и бактериите, от докембрийския период, та до днес. През

различните геоложки периоди, количеството на фосилизираните остатъци от фитопланктон и бактерии, се променя. Максимуми се отбелязват през ранния, до среден девон, горнаюра-креда, късния палеоцен и еоцен. Веднага след бактериите, по производство на органичен материал, се нареждат сухоземните висши растения. Те се появяват през силурския период и през девона вече доминират.

Днес, се смята, че морският фитопланктон и висшата сухоземна растителност произвеждат приблизително равни количества органичен въглерод. Ежегодната първична биопродуктивност на двата екотипа се различава само с 5 – 15% (по тегло на жива маса). Това се дължи на голямата скорост на възпроизводство на едноклетъчни организми – главно диатомови.

Общо взето максималното количество биомаса на земната повърхност се концентрира върху екваториалния и субтропичния климатични пояси. В двата тропически пояса, както и в полярните пояси се наблюдава рязък спад в количеството произвеждана биомаса. Тази зоналност се определя от неравномерното разпределение на слънчевата светлина върху повърхността на планетата и количеството на валежите.

Разпределението на биомасата по различните ландшафти на земната повърхност се отличава с голяма неравномерност. Най-висока биопродуктивност имат екосистемите от алувиалните равнини и естуарите на големите реки, както и дъждовните тропически гори. В последните продуктивността се определя от високите температури, непрекъснатия растеж на растителните видове и голямото количество валежи. Заемащите 24,5 милиона km^2 тропически дъждовни гори продуцират около $49,4 \times 10^9 \text{ t}$ суха биомаса. Най-слабо продуктивни на сушата са пустинните и полупустинни екосистеми. Заеманите от тях 42 милиона km^2 създават едва $1,7 \times 10^9 \text{ t}$ суха биомаса (Henry, J.G. and G.W.Heinke, 1989).

Биопродуктивността на организмите в морска среда зависи от три главни фактора: светлина, температура и химически състав на морските води (наличие на хранителни вещества). Фотосинтезата на морската фитомаса е около 10 пъти по-ефективна в сравнение с тази от сушата. Практически, цялото органично вещество в моретата и океаните се продуцира от едноклетъчни водорасли по време на фотосинтезата (с много малки изключения). Продуктивността се контролира от светлината, количествата кислород и постъпването на хранителни вещества, главно

нитрати и фосфати. Смята се, че до дълбочина около 200 м се продуцира цялата биомаса. Най-продуктивна е зоната на повърхността, до дълбочина 80 м. В по-дълбоките води количеството на биопродукцията спада. С добри условия за биопродуциране се характеризират крайбрежните води. В тях, за една година се продуцира 2 пъти повече биомаса на квадратен метър, отколкото в открито море.

Първичната биопродуктивност в езерата се определя от същите фактори, както в моретата и океаните. Що се отнася до блатата и тресавищата, тяхната продуктивност е много висока и може да се сравнява с тази на тропическите гори. Все пак тук влиянието на климата и окръжаващата суша е доста по-силно, заради сравнително малките площи на водното тяло и малките дълбочини на водоема.

1.3 БИОГЕОХИМИЧЕН ЦИКЪЛ НА ВЪГЛЕРОДА

Живото вещество на планетата, в една или друга степен, е въввлечено в геохимични или биогеохимични процеси на обмен и трансформация на материални и енергийни компоненти с глобален мащаб. Всъщност, осъществява се геохимичен кръговрат или цикъл на еволюция. Всеки елемент участва в този кръговрат го осъществява чрез малки или големи цикли. По-малките цикли изграждат пълния кръговрат. Седиментационният цикъл обхваща стратисферната обвивка на Земята, метаморфният цикъл – скално (литосферно)-коровите обвивки на планетата.

Един от елементите, който активно участва в глобалния кръговрат, при това с твърде сложен общ цикъл е въглерода.

Въглеродът е елемент от IV група на Менделеевата таблица. Като такъв, той се явява от II или IV валентност при изграждане на съединения. В природата въглеродът се среща както в свързано, така и в свободно състояние. Всъщност, той е сравнително малко разпространен, около 0,087% тегловни.

В свободно състояние се среща под формата на диамант и графит.

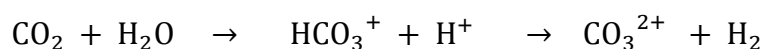
В свързано състояние, където се явява от II валентност, той участва в изграждането на различни карбонатни скали. Във водите се среща под формата на бикарбонати, а в атмосферата – въглероден диоксид (CO_2).

Въглеродът е основният елемент във всяка известна форма на живо вещество, т.е. той е основа на живите организми. Характерни особености на въглерода при изграждането на органични съединения са:

1. Въглеродът е от IV валентност;
2. Свързва се както с отделни атоми, така и с атомни групировки;
3. Способен е да се свързва с други въглеродни атоми, като образува различни структури (вериги, цикли, мостови);
4. Структурите, които изгражда може да са: верижни (прави или разклонени); циклични (моно-, ди-, или полициклични), както и сложни мостови структури.

Трите съществени природни цикли на въглерода са: биотичен, седиментационно-денудационен и метаморфен.

Биотичен цикъл – Той обхваща живото вещество на сушата и в Световния океан, CO_2 в атмосферата и компонентите на карбонатната равновесна система (CO_3^{2+} ; HCO_3^+) в хидросферата. Биотичният цикъл се осъществява чрез фотосинтезата, дишането на хетеротрофните организми и газообмена между атмосферата и хидросферата. Част от въглерода в хидросферата напуска биотичния цикъл, давайки началото на минералната карбонатна форма на разпространение на въглерода.



Биотата играе огромна роля в геохимичния цикъл на въглерода от външните геосфери. Фотосинтезата изисква годишно огромно количество CO_2 и може да изчерпи целия резерв на въглерод в атмосферата само за няколко години, а в хидросферата за няколко хиляди години.

Седиментационно-денудационен цикъл – Този цикъл започва със седиментацията, в която участват карбонатите и органичният въглерод от посмъртните останки на биотата от суша и море. Цикълът се затваря с възвръщането на въглерода в атмосферата и хидросферата във вид на CO_2 след преминаването му през етапите на денудация на седиментите и седиментните скали. Продължителността на този цикъл е от порядъка на десетки милиони години и в рамките точно на този цикъл се образуват изкопаемите горива.

Метаморфен цикъл - Неговото начало се отбелязва когато седиментните скали преминават в метаморфни. В хода на метаморфизма карбонатния въглерод

постепенно преминава в CO_2 , а органичният – предимно в графит. Според Успенский (1970) около 62% от въглерода се преобразува в графит и така отпада от циркуля. Единият от пътищата по които се осъществява циркулът е денудацията на метаморфните и магматични скали при тектонските движения, при което въглерода преминава в хидросферата и атмосферата. Другият път е вулканичният, който води до същия резултат. Този циркул продължава стотици милиони години.

И трите изброени циркулята на въглерода, са отворени по посока на вътрешните части на планетата, като по този начин се въвежда въглерода от мантията. Тези участъци са слабо изучени.

1.4 ИЗОТОПИ НА ВЪГЛЕРОДА, ВОДОРОДА, АЗОТА, КИСЛОРОДА И СЯРАТА В ПРИРОДАТА

В природни условия повечето елементи съществуват като смеси от изотопите си и техните атомни тегла са средно уравновесени по атомни маси на изотопите им. Интерес за различни науки представлява разпространението на изотопите на петте основни елемента, изграждащи молекулите на живото вещество: въглерод, водород, кислород, азот и сяра. Вариациите в изотопните съотношения са обусловени от особеностите на биогеохимичния циркул на съответния елемент в природата и с успех се прилагат за определяне на биогенния или абиогенен произход на геоложки обекти.

Азотът, който се среща в природни газове е представен с два стабилни изотопа ^{14}N и ^{15}N . Тяхното отношение в атмосферата е 273, а в природните газове с различен произход, варира в широки граници от -10 ‰ до +18 ‰.

Изотопите на елемента сяра се фракционират главно по време бактериална сулфатна редукция по време на диагенезата. Всички редуцирани съединения се обогатяват с лекия изотоп.

Кислородът е представен с два изотопа ^{16}O и ^{18}O . Изследвания, които установяват съдържанието на изотопа ^{18}O в целулоза от древна растителност, успешно се ползват при реконструкция на палеоклимат (Richter et al., 2008), тъй като разпространението на даден вид дървета отразява особеностите на палеотемператури и влажност. Освен това същото изотопно отношение се използва и за определяне на древни геохимични условия.

Водородът съществува в две изотопни форми: ^1H и ^2H , като тежкия изотоп е по-известен като деутерии **D**. Изотопното отношение на тези две форми – конкретно във въсяци от листата на сухоземни растения – също може да се използва за възстановяване на древни хидрогеоложки условия, респективно – палеоклиматични особености (Juzhi Hou et al., 2008).

$$\delta D = (R_{\text{обр}} / R_{\text{стн}}) \times 1000 \text{ ‰} \quad R = D/H$$

Изотопното отношение на водорода δD в липидните биомаркери и неговото фракционироване е първичен резултат на условията при които са се отлагали органичните останки (съвременни и древни), т.е. то спомага за установяване на геохимичните условия (Sachse, D., J. P. Sachs, 2008). Според същите автори съществува ясно изразена зависимост между изотопното отношение D/H в липидите, произвеждани от цианобактерии и солеността на басейна. Те смятат, че това отношение може да се ползва като индикатор за степента на палео-соленост на водоемите.

В природата са познати три изотопа на въглерода. ^{14}C , ^{13}C и ^{12}C . Те се срещат и в двете основни форми на разпространение на въглерода в биосферата и лотосферата: органичен и карбонатен въглерод. Тяхното разпространение е обект на изотопната органична геохимия. Изотопният състав на съвременните карбонатни скали се колебае около $\delta^{13}\text{C} \approx 0\text{‰}$.

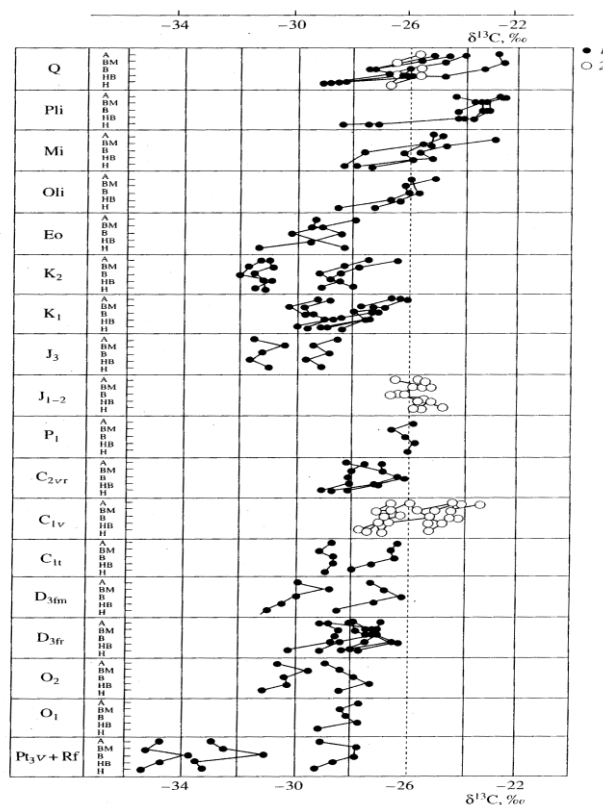
Разпространеността на най-тежкия и радиоактивен ^{14}C е нищожна в живите организми. Относителната разпространеност на ^{13}C е 1,1%, а на ^{12}C – 98,8%. Това съотношение се използва в геологията

$$\delta^{13}\text{C} = [(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{обр}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{стн}} - 1] \times 10^3 \text{‰}$$

Стойността на $\delta^{13}\text{C}$ е плюс, ако съдържанието на по-тежкия изотоп в изследвания образец е по-голямо отколкото в стандартния образец (и обратно).

В процеса на природния кръговрат изотопите на въглерода се фракционират. В конкретните обстановки изотопният състав на въглерода зависи от локалния цикъл на въглерода, температурата на средата, количеството и типа биопродукция и

други фактори, което води до значителни вариации в изотопния състав. Процесите на фракциониране се осъществяват в най-голяма степен в хода на метаболизма на живото вещество – предимно при фотосинтезата. Доказано е, че хлорофил съдържащите растителни организми усвояват предпочитателно лекия изотоп на въглерода и затова във всички продукти с биогенен генезис атомите на въглерода са изотопно по-леки.



Фигура 1.1 Изотопни криви на органичния въглерод и фракциите му през различните геоложки епохи (Галимов, 1999)

1 – морски седименти; 2 – континентални седименти

Н – хексанова фракция; НВ – хексан-бензенова фр.;

В – бензенова фр.; ВМ – бензен-метанолова фр.; А - асфалтени

Първите проведени изследвания, през 50-60 години на XX век, не установяват целенасочено изменение на изотопния състав през геоложката история на Земята. Все пак, някои геоложки възрасти се характеризират с определени особености в изотопния състав и съществуват определени тенденции с глобален характер (Галимов, Э.М., 1999). Всяка геоложка епоха има свой особености в геохимичния цикъл на въглерода и съответно свързани с него изменения в изотопния състав на въглерода. Тези изменения са характерни както за целия органичния въглерод, така и за отделните му фракции (фиг.1.2).

Стойността $\delta^{13}\text{C} = -26\text{‰}$ се явява условна граница, която разделя „изотопно лекия“ и „тежкия“ органичен въглерод (фиг.1.2). Обикновено, изотопният състав на теригенния органичен въглерод, както съвременен, така и древен, попада близо или върху самата линия $\delta^{13}\text{C} = -26\text{‰}$. ОВ в морски седименти, както и фракциите му се разполагат от двете страни на условната граница, т.е. морското ОВ е обогатено с лек изотоп. Тези изотопни характеристики са се установили около границата между еоцена и олигоцен (Галимов, 1999). В по-древни седименти (докембрий, палеозой и мезозой) зависимостта е много по-силно изразена, т.е. изотопно значително по-леко е ОВ с морски произход (точките попадат много вляво от условната граница на фиг.1.2).

Интересен е фактът, че изотопния състав на въглерод във въглища и графит от седименти с докембрийска възраст е сходен с този в съвременни растения. Изучаването на изотопните съотношения може да покаже условията на седиментация в даден басейн. Във всички случай изотопните отношения на елементите може да се използват при установяване наличието или липсата на връзка между нефт и предполагаеми източникови скали, корелацията нефт-нефт, корелация нефт-нефтенно замърсяване и други практически задачи

Така нефт добиван от Горнокредни седименти в Нова Зеландия (Hirner and Lyon, 1989) като цяло показва типичното изотопно отношение -26‰ до -29‰ за нефт с тази възраст и теригенен произход. Изотопните изследвания на отделните фракции, както и на въглищата, и на битумолитите от същия басейн, обаче, очертават различията и дават основание като вероятен източник на нефта да се

определят въглищата, но не и битумолитите, а също така добивания нефт да се разпредели в две големи групи.

Подробните изотопни изследвания – както на въглерода, така и на водорода – на нефт и отделни нефтени фракции от различни нефтени басейни на територията на Китай (Xiong at al., 2005; Zhu at al., 2005) сочат четири различни типа условия на седиментация.

Изотопни изследвания на органично вещество от района на река Мисисипи, естуара ѝ и района от Мексиканския залив (Waterson and Canuel, 2008) заедно с другите геохимични анализи изяснява каква част от отлагащото се вещество е автохтонно и каква – алохтонно, както и къде (по склона или в каньона) основно се отлагат обогатените с органика утайки, носени от реката.

ГЛАВА 2. СЪСТАВ И СТРУКТУРА НА БИОМАСАТА

Произведеното в биосферата органично вещество (ОВ) е изходен материал за формирането на изкопаемите горива, но трябва да помним, че попадайки в утайките то променя състава и понякога структурата си.

Съставът и типът на отлагащия се органичен материал (ОМ) се определя от групата организми-продуценти, както и от средата, която те обитават. Гъби се срещат и в гори, и по ливади, и в блата; бактериите са разпространени повсеместно, както на сушата, така и в различните водоеми. Все пак, на молекулно ниво, тъканите на всички организми са изградени от едни и същи класове *органични* съединения, които се срещат и в изкопаемите горива. Тези класове са:

- *белтъчини,*
- *липиди,*
- *въглехидрати*
- *лигини (за висшите растения).*

Количествата и съотношенията между тези основни класове се различават в отделните групи продуценти).

Таблица.2.1. Групов състав на биопродуценти (Баженова и др., 2000)

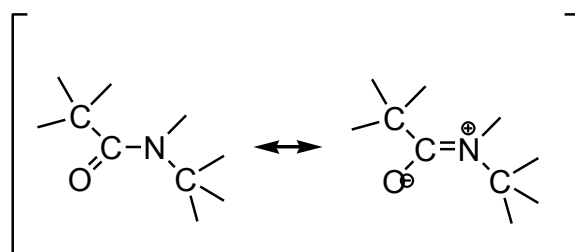
Биопродуценти	Липиди	Белтъчини	Въглехидрати	Лигнин
Зелени растения	<5	5-10	>50	<25
Фитопланктон	5-20	24-48	30-65	
Зоопланктон	10-22	65	20	
Бактерии	20	До 60	20	

В различните продуценти освен показаните в таблицата основни класове съединения, присъстват и други компоненти, макар и в доста малки количества. Това са представители на порфирины, т.е. пигменти, витамини, нуклеинови киселини.

2.1 БЕЛТЪЧНИ И ВЪГЛЕХИДРАТИ

Белтъчините са голяма група съединения, които изграждат фундамента на живото вещество, от където произлиза и другото им име *протеини* (на старогръцки – първи).

Към белтъчините спадат болшинството азотсъдържащи съединения, срещащи се в живите организми. Протеините представляват макромолекули, изградени от полипептидно свързани аминокиселини. Молекулната им маса варира от 10 000 до милиони. Белтъчните вещества са изключително линейни полимери, без разклонения във веригата. Основно структурно звено е пептидната (амидната) връзка.



В състава на повечето протеини участват фрагменти на 20 аминокиселини. Те се срещат в най-различни отношения и ред на свързване, което определя $2 \cdot 10^{18}$ брой структури.

Най-голямо количество протеини, до 60 – 65% съдържат бактериите, зоопланктона и зообентоса. В животните тяхното количество средно е 45% от масата им, докато в растенията съдържанието им е значително по-малко (1÷22% в дървесни видове).

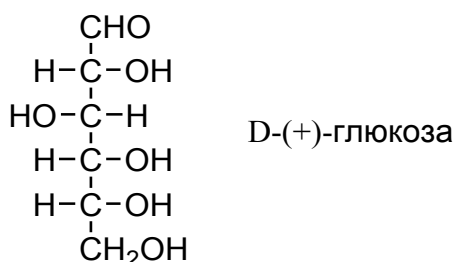
По състав белтъчните вещества се разделят на прости и сложни (протеиди). Простите белтъчини са изградени единствено от аминокиселини и съответно при разлагане се получават само аминокиселини. В състава на сложните белтъчини (протеидите) участват и небелтъчни нискомолекулни органични съединения – фосфопротеиди, гликопротеиди и др. Съществуват и металосъдържащи белтъчни вещества – с координативно свързан метал към белтъчната матрица. Най-често металите са желязо (Fe-хемоглобин), манган и цинк (Zn – инсулин).

Според функциите си в организма, протеините се делят на : скелетни, покривни (изграждат покривните тъкани), хранителни (натрупвания от резервна храна), защитни, преносители на кислород, ензими.

След отмирането на организмите, протеините бързо се хидролизират и така получените индивидуални аминокиселини, понякога се запазват и в изкопаемото органично вещество. Такива са установени в битумолити със силурска възраст.

Въглехидратите са друга голяма група съединения, които са широко разпространени в живите организми. Те се подразделят на три групи: монозахариди (монози или прости захариди), олигозахариди (захароподобни полизахариди) и полизахариди (незахароподобни полизахариди).

Монозахаридите се делят съобразно броя на въглеродни атоми в молекулата на: биози, триози, тетрози и т.н. В природата се срещат както в свободно, така и в свързано състояние. Най-голямо разпространение има глюкозата, която се среща и в двете състояния. Тя е представител на хексозите и формулата ѝ е $C_5H_{11}O_5CHO$



Всички природни захари са оптично активни вещества.

Монозахаридите са широко разпространени под формата на гликозиди. Те участват в изграждането на гликопротеините. Монозахаридите са съставни части и на клетъчните стени.

Полизахаридите са високомолекулни съединения, съставени от много монозахаридни фрагменти. Към тях спадат скорбялата (нишестето) и целулозата. Скорбялата е смес от полимери, които се образуват от молекули на глюкозата и други въглехидрати.

Целулозата е главна съставна част на клетъчни стени на растенията и всъщност е най-разпространеното природно органично вещество. Смята се, че в състава на целулозата е включен повече от 50% от целия свързан органичен

въглерод. Целулозата, всъщност е смес, която се състои от *линейни неразклонени* макромолекули, чиято молекулна маса варира от 100 000 ÷ 535 000. Количеството ѝ в растителните видове и отделните им органи (листа, семена, кора) варира. Тя е напълно неразтворима във вода и други обикновени разтворители. В аеробни условия, след загиването на растенията целулозата се разлага в резултат въздействието на различни гъби и бактерии, предизвикващи ферментацията ѝ. По време на седиментогенеза и диагенеза от целулозата се получават хуминови киселини.

Широко разпространени в природата са и така наречените *хетерополизахариди*. Техни представители се съдържат в растителните смоли от дървета и храсти, всъщност те са характерни само за по-висши растения. Особено богати на смоли са хвойновите представители. Смолите представляват калциеви, магнезиеви и калиеви соли на високомолекулни киселини, изградени от хексози, пентози и уронови киселини.

Друг хетерополизахарид е хитинът. Той е типичен компонент за безгръбначните животни, особено за ракообразните и насекомите, макар че се среща и в опорните тъкани на растения. Хитинът е полизахарид, който съдържа азот. Той е устойчив, трудно се разгражда и се среща в седименти с древна геоложка възраст.

Болшинството въглехидрати активно участват в жизнения цикъл на микроорганизмите и затами 23ова само малка част се запазва в утайките.

2.2 ЛИГНИН И ТАНИН

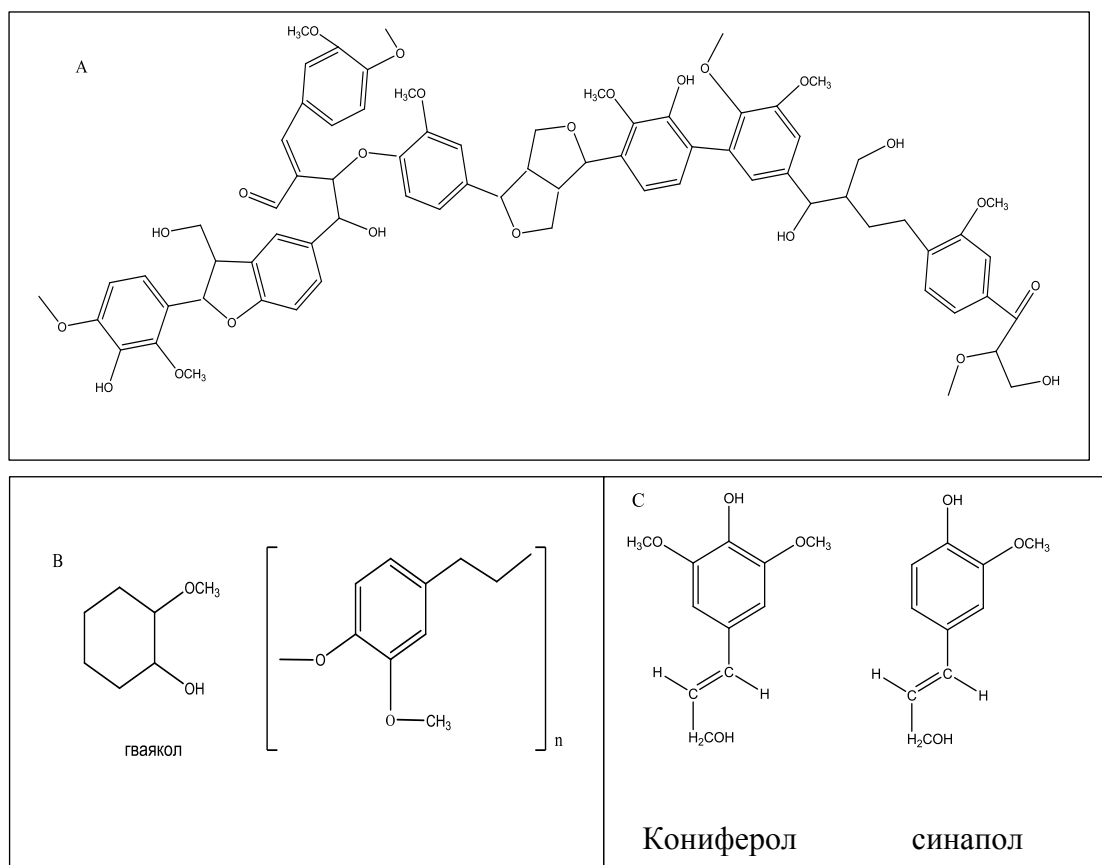
Важни от геохимична гледна точка, са и две други широкоразпространени в природата съединения, лигнин и танин, поради което ги разглеждаме самостоятелно. От химична гледна точка те се причисляват към клас въглехидрати.

Всъщност, названията лигнин и танин са събирателни, а не вещества с точно определена химическа структура. Общото между тях е, че в молекулите си имат ароматни ядра.

Лигнинът е вторият по важност градивен елемент в растителните клетки. Количеството на лигнина в различните растителни видове, е различно (папрати и

хвойнови – до 28%, широколистни – около 30%). Най-голямо количество лигнин съдържат дървесните видове от тропическия и субтропическия пояси.

Лигнинът има разнообразен строеж в зависимост от растенията в които се образува. Лигнинът на низшите растения – мъх, хвощове, папрати – съдържа малко количество ароматни ядра в структурата си. В лигини от различните растителни видове съотношението между масата на ароматните ядра и верижната част (брой и дължина на заместителите) на молекулата е различно. Все пак, в основата на всички полимерни молекули на лигнина (фиг.2.1.А) стои фрагмент от “гваяколов тип” (фиг.2.1.В). Двата типични алкохола за различните дървесни видове, които дори носят имената им, са показани на фиг.2.1.С



Фигура 2.1 Структура на: (А) лигнин; (В) основна структурна единица;
(С) двата алкохола типични за конифери и широколистни
(по Killop and Killop, 2005)

Във висшата иглолистна растителност съдържанието на ароматни ядра в структурата на лигнина е около 50% до 80% или с други думи, чувствително по-високо от количеството им в нисшите растения.

В природни условия, след отмирането на живите организми, като резултат от бактериално-гъбична и ензимно-ферментационна преработка, скелетът на лигнина се разрушава частично. При окислението му се получават хуминови киселини.

Танините по състав и поведение заемат междинно положение между лигнина и целулозата. Съставът им е доста променлив, но съдържат главно кондензирани, полимерни естери на глюкозата и остатъци от карбоксилни киселини, с тегло 500 – 3000. Те се срещат предимно във висшите суходезмни растения (кората и листата им), но е установено присъствието им и в гъби, и във водорасли.

2.3 ЛИПИДИ

Липидите са основните нефтообразуващи компоненти, както поради голямото си количество в различните продуценти (табл.2.1), така и поради относителната си устойчивост на микробиално въздействие.

Терминът липиди, от геохимична гледна точка, се отнася към всички продуцирани от живите организми съединения, които са практически неразтворими във вода, но се разтварят (екстрахират) в мастни разтворители (Бергман, 1963). Те са задължителна съставна част на клетките на всички живи организми. Към тях се причисляват растителните и животински масла, мазнини, а също восъците, които покриват листата на растенията. Липидите играят съществена роля при генерирането на изкопаемите горива, тъй като се явяват прекурсори на течните въглеводороди.

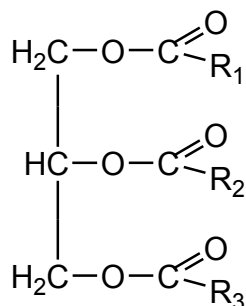
Към същинските липиди спадат мастните киселини и техните природни деривати.

Мастните киселини се делят на моно-, ди-, три- и поликарбоксилни киселини, в зависимост от броя на карбоксилните групи (-COOH) в молекулата им. Въглеводородният остатък може да е наситен или ненаситен, в съответствие с което киселините са наситени или ненаситени.

Разпространените в природата липиди обикновено са смеси от различни триглицериди, т.е. триглицеринови естери на няколко киселини. Най-често се срещат производните на наситените мастни киселини с 16 и 18 броя въглеродни атоми във веригата.

$C_{16}H_{33}COOH$ - палмитинова киселина

$C_{18}H_{37}COOH$ - стеаринова киселина



В растителните масла широко застъпени са естерите на три ненаситени мастни киселини: олеинова ($C_{17}H_{33}COOH$), лиолова ($C_{17}H_{31}COOH$) и лиоленова ($C_{17}H_{29}COOH$). Олеиновата съдържа една двойна връзка, лиоловата – две двойни връзки и лиоленовата – три двойни връзки.

В състава на мастни киселини, продуцирани от организми, обитаващи морски или пресноводни басейни, са установени съществени различия. Соленоводните обитатели (водорасли, гъби и др.) се характеризират с наличието на дълговерижни ненаситени мастни киселини ($C_{22} - C_{24}$), при това с няколко двойни връзки и четен брой въглеродни атоми. Пресноводните организми обикновено, синтезират мастни киселини с верига съдържаща до 20 броя въглеродни атоми. Сухоzemните организми произвеждат най-често киселина чиято верига включва C_{18} , независимо наситена или ненаситена.

Всъщност, мазнините, които организмите натрупват във вид на запаси са предимно триглицеринови естери. В растенията те се намират в семената, плодовете и спорите, а при животните – в подкожните и стомашни тъкани. Мазнините, които се намират в активно действащите тъкани, са с по-сложен състав. Това най-често са *фосфолипидите*, които съдържат остатъци на фосфорната киселина и *гликолилипидите*, съдържащи остатъци на захари.

2.3.1 Терпеноиди

Освен същинските липиди, съществуват множество липоидни съединения, които са разтворими в органични разтворители и се срещат съвместно с липидите в природните восъци и мазнини. Към тях се причисляват: алкани, пигменти, терпеноиди, стероиди.

Основен елемент при изграждане молекулите на тези сложни съединения е **изопренова единица**, която се състои от пет въглеродни атома. С други думи, под **терпеноиди** трябва да се разбират съединения, в чийто скелет броя на въглеродните атоми е кратен на пет. През 1921г. Ружичка извежда “изопреновото биогенетично правило” за строежа на терпеноидите, което гласи, че тези съединения са изградени от изопренови единици, свързани една с друга линейно или циклично. При линейно свързване се образуват различно дълги вериги, а при циклично – циклични системи с едно до пет ядра. Те се характеризират с различна степен на ненаситеност.

Основната класификация на видовете терпеноиди се прави въз основа броя на изопреновите единици изграждащи молекулите.

Монотерпени – C_{10} (2 броя изопренови единици);

Сескитерпени (сесквитерпени) – C_{15} (3броя)

Дитерпени – C_{20} (4 броя)

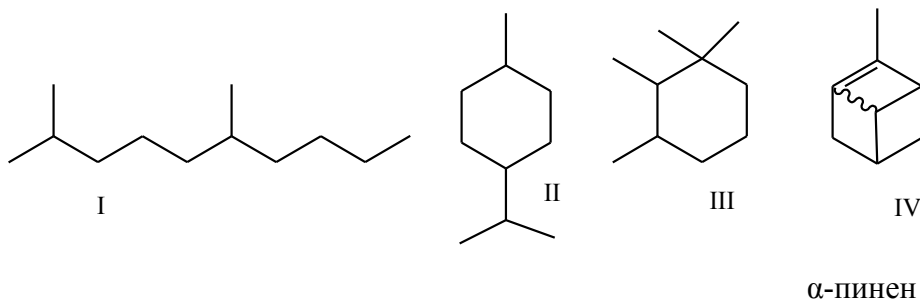
Тритерпени – C_{30} (6 броя)

Тетратерпени – C_{40} (8 броя)

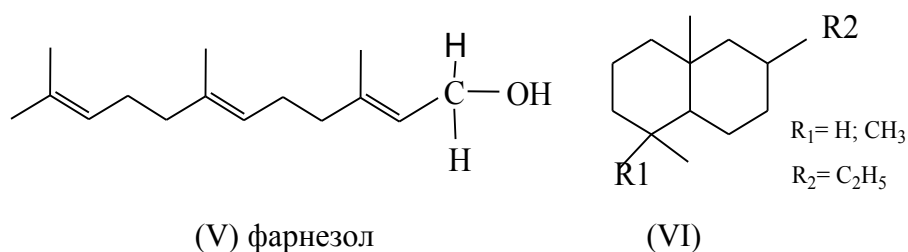
Политерпени – $(C_5)_n$

Всъщност името терпени се видоизменя в **терпеноиди**, когато са открити много родствени съединения, съдържащи съответния брой въглеродни атоми, но с различни функционални групи.

Монотерпеноиди - Срещат се във висши растения и водорасли. Те се разделят на три класа : линейни (I), моноциклени (II и III) и бициклени (IV).



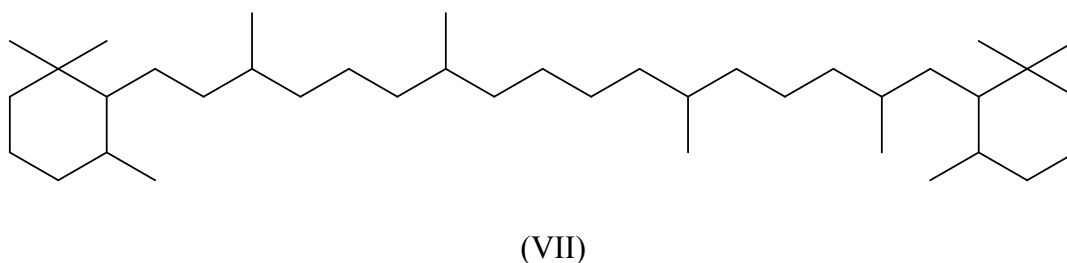
Сесквитерпеноиди (C_{14} , C_{15} и C_{16}) - Те също биват линейни (алифатни) и циклични. Най-често имат растителен произход.



Най-широко разпространен в природата представител на линейните сесквитерпаноиди е алкохолът *фарнезол* (V). Той влиза в състава на хлорофила на зелените серни бактерии и в много етерични растителни масла.

Циклените сесквитерпеноиди най-често са кондензирани бициклани (VI). Те са установени в нефт от различни находища, намиращи се на три континента (Гълф Кост – Северна Америка, Савинское – Европа, Лома Новиа – Австралия) и с различна възраст на вместващите седименти.

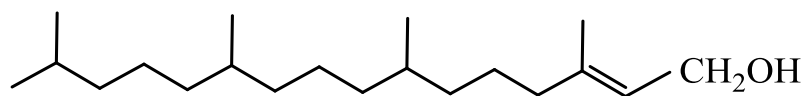
Намерен е и представител с изолирани цикли (битумолитите на Грийн Ривър, басейн Юнита , САЩ и Савинското находище, докамбрий, Русия).



Дитерпеноиди - Те са често срещани във висшата растителност.

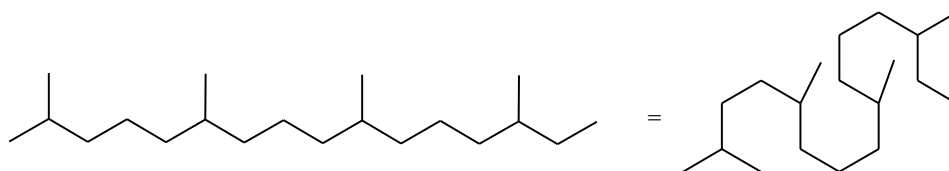
Делят се на алифатни и циклени.

Към алифатните спада алкохолът *фитол* ($C_{20}H_{39}OH$), който влиза в състава на хлорофила на всички зелени растения.



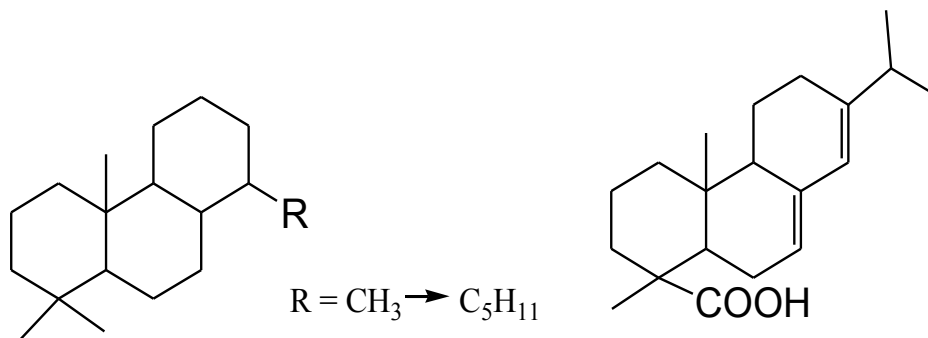
(VIII) фитол

Смята се, че фитолът е прекурсор на широко разпространените в изкопаемите горива изопреноиди *пристан* ($C_{19}H_{40}$) и *фитан* ($C_{20}H_{42}$; IX).



(IX)

От циклените дитерпеноиди в каустобиолитите най-често се срещат трициклените (X).



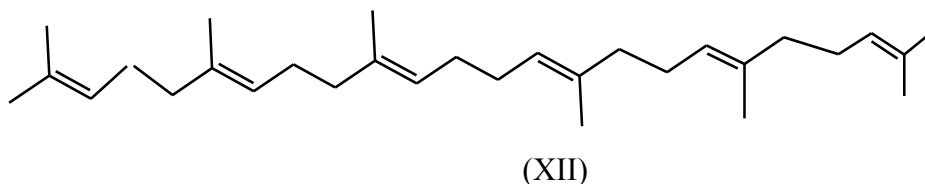
(X)

(XI) абиетанова киселина

Техни предшественици в живите организми са дитерпеноидните киселини (XI). Последните са типични за смолите на иглолистните дървесни видове (хвойни).

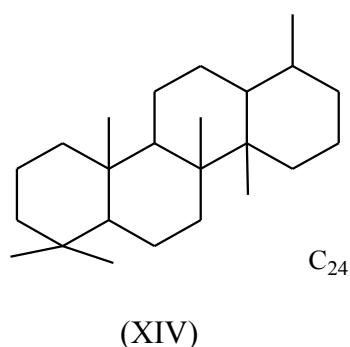
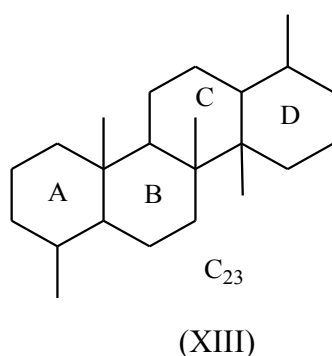
Тритерпеноиди - (C_{30})

От верижните тритерпеноиди в природата се среща сквален.



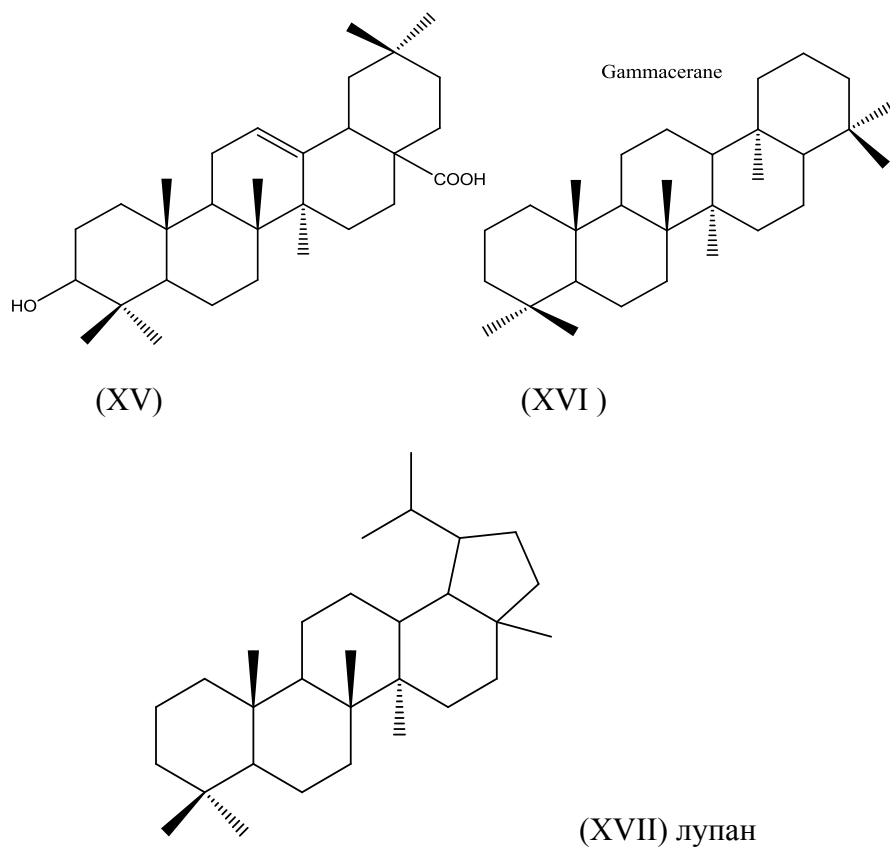
Моно- и бициклени тритерпеноиди не са известни.

Тетрациклени наситени тритерпеноиди (C_{24} – C_{27}) са намерени в геоложки обекти. В природата се срещат главно киселини и алкохоли с ланостанов скелет.



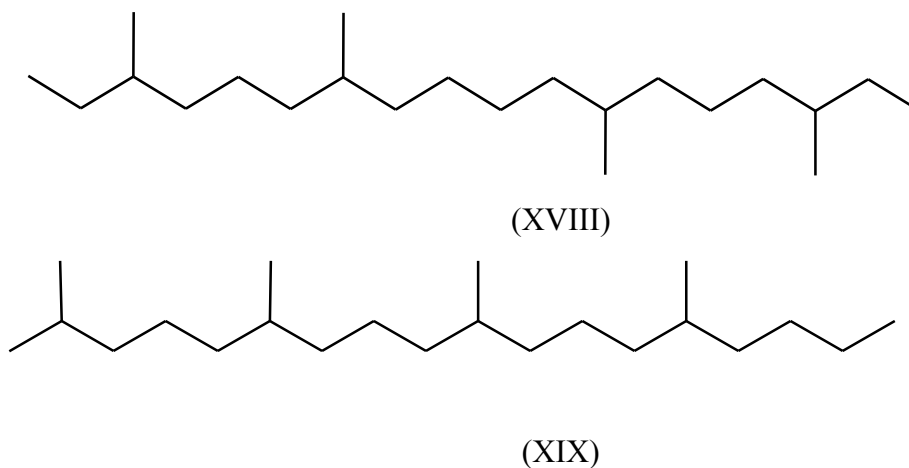
Пентациклени (C_nH_{2n-8}) тритерпеноиди, влизат в състава на восъците на висшите сухоземни растения и в мазнините на бактериите и синьо-зелените водорасли. Често срещана е олеаноловата киселина и нейните производни (XV и XVI). Сравнително по-рядко се срещат лупанови тритерпеноиди, т.е. със скелет на лупан (XVII). Представителите, които са разпространени в живата материя се наричат *биохопани*, а тези в геоложки обекти – *геохопани*.

Пентациклените тритерпеноиди са установени във въглища, битумолити, нефт и в разсеяното органично вещество в седиментите от различни седиментационни басейни. В нефта те най-често принадлежат към хомоложния ред на *хопана* C_{27} – C_{35} , т.е. различават се само по дължината на алкилната верига.

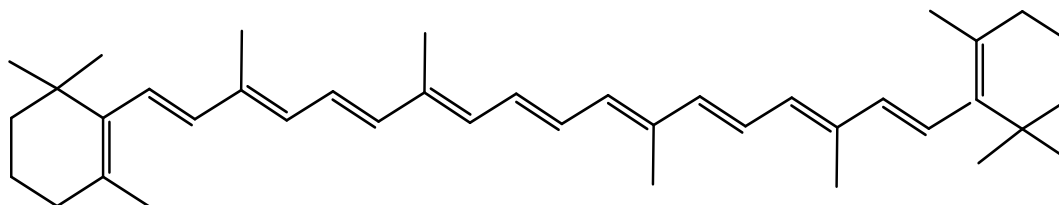


Тетратерпеноиди –(C₄₀)

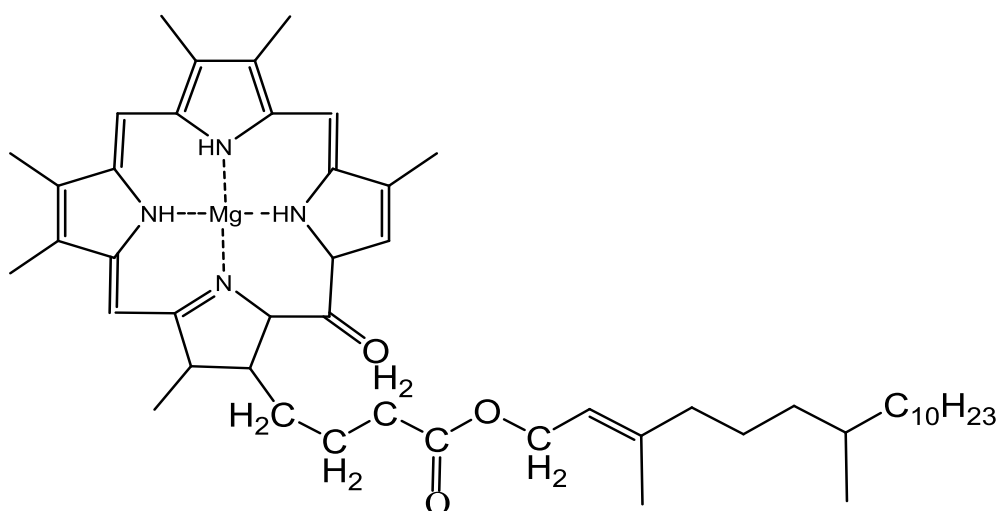
Тетратерпеноидите, известни повече под името *каротиноиди*, са много широко разпространени в растителния и животински свят. Те са построени от 8 броя изопренови звена. Повечето от тях са изградени на следния принцип: 4 изопренови единици се свързват “глава с край” и две такива вериги се свързват “край с край”, като образуват центъра на молекулата.



Това са съединенията на които се дължи цвета на редица плодове и зеленчуци (жълт, оранжев и червен) и са известни под общото наименование пигменти (XX). Техен представител е β -каротина, известен и като провитамин А.

(XX) β -каротин

Друга важна група пигменти, които съдържат изопренови звена, са производните на хлорофила (XXI). Хлорофилите са концентрирани във фотосинтезиращите органи на растенията и дават характерния зелен цвят. Страничната изопреноидна верига е важен източник на изопреноиди (предимно пристан и фитан) в органичното вещество от геоложки обекти. Базовата част на молекулата е източник на *порфирины*, които се срещат в нефта.



(XXI) хлорофил

Под *полиизопреноиди* се разбират съединения, които съдържат изопреноидни вериги свързани с ядра, с неизопреноиден характер. Техни представители са витамините К и Е.

2.4 АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ (АРЕНИ)

Разпространението на ароматни въглеводороди в природата е свързано главно с лигнина, а в по-незначителни количества с пигментите.

Полициклени арени се установяват в организмите само като следи.

Бензен (бензол), тулол, ксилоли и нафталини не са установени в живи организми. Тяхното присъствие в изкопаемите горива се обяснява с трансформация (ароматизация) на разпространени в природата съединения.

През последните 10-15 години в съвременни утайки от различни морета се установяват различни ароматни въглеводороди. Изследователите свързват присъствието им с метаболизма на живите организми и с антропогенни замърсявания. Предложен е коефициент с чиято помощ да се определя техния произход.

2.5 ХУМУСОВИ ВЕЩЕСТВА

Хумусовите вещества не се срещат в живата природа.

Те съдържат три основни фракции: хумини (неразтворими в основи); хуминови киселини (разтворими в основи, но неразтворими в киселини) и фулво киселини (разтварящи се и в основи, и в киселини).

Хуминовите киселини нямат точно определена структура. Въз основа резултатите от анализите на фракцията, изолирана от различни източници, се предполага, че въглеродният скелет на хуминовите киселини се състои от слабо кондензирани хетероатомни ядра и свързани с тях къси странични вериги. В молекулата участват и разнообразни биоактивни функционални групи: карбоксилни ($-\text{COOH}$), карбонилни ($-\text{CO}$ и $-\text{CONH}$), хидроксилни ($-\text{OH}$) и др.

Съвременните хуминови киселини (в почва, утайки, торф) съдържат по-малко въглерод и по-голямо количество функционални групи, отколкото

изкопаемите. Отношенията H/C , N/C и $(O + N)/C$ в хуминовите киселини от почви са по-ниски от същите отношения в езерни утайки.

През последните години хуминовите киселини и техните прекурсори са обект на засилен интерес от страна на геохимиците. Изследват се структурата и спектралните характеристики на хуминови киселини от почви и езерни утайки (Nur at al., 2009), както и изотопните отношения на въглерода и кислорода в тях. Спектралните резултати потвърждават, че с напредване на процеса нараства ароматизацията на структурите, независимо от източника им и значително намалява присъствието на кислородсъдържащи функционални групи.

Хумосовите вещества се образуват от хуминови киселини чрез декарбоксилизиране, дехидратиране и кондензиране. В резултат, съответно имат по-високо съдържание на въглерод и по-малко количество функционални групи.

2.6 ЗАВИСИМОСТ НА СЪСТАВА И СТРУКТУРАТА НА БИОМАСАТА ОТ СЪЗДАВАЩИТЕ Я ОРГАНИЗМИ

Всички живи организми се състоят от: липиди, белтъчини, въглехидрати и лигнин (висши растения). Количествените отношения между тези основни компоненти в отделните групи организми, обаче, са твърде различни и характерни за дадена група и средата, която тази група обитава. Средата, е водещият фактор за възникването и развитието на дадена общност от организми (температура, осветеност, хранителни вещества).

До Девон цялата биомаса се е продуцирала от бактерии, синьо-зелени водорасли, зоопланктон и отделни по-висши водорасли. От началото на девонския период започва усилено диференциране между растителния и животински свят и съответно до появата на нови разнообразни организми. В пластовете от девона до юрата най-често се срещат остатъци от водорасли, бактерии и зоопланктон, но се появяват и останки от висши сухоземни растения. Количеството постепенно нараства. От края на юрския период до съвременната епоха, количеството на останки от висшите сухоземни растения преобладават над количеството останки от фито- и зоопланктона.

ГЛАВА 3. ГЕОХИМИЯ НА РАЗСЕЯНОТО ОРГАНИЧНО ВЕЩЕСТВО В СЕДИМЕНТНИ СКАЛИ

3.1 СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА

Компонентите на сухоземната биомаса: липиди, белтъчини, въглехидрати, целулоза и лигнин, след смъртта на организмите, които те изграждат, са подложени на различни въздействия: химично, физично и микробно. Резултатът от съвместното действие на тези фактори е разграждането на ОВ, като голяма част от него се превръща в газове, които се разсейват в атмосферата. Останалата част, се пренася от природните води и така попада във водните басейни.

Седиментогенезата е начален стадий на литогенезата. През този етап мъртвата биомаса и продуктите от разпада ѝ преминават от фотическия (горен) слой на водния басейн до неговото дъно. Във водата и тините на дъното както в езерата, така и в моретата живеят многобройни видове организми: фитобентос (цъфтящи растения, водорасли), фитопланктон, зообентос (мекотели, червеи, ракообразни и др.), зоопланктон, риби, морски млекопитаещи, а също така и различни микроорганизми. След смъртта им техните останки, както и донесените от сушата, са подложени на въздействието на различни бактерии, които живеят във водата или в тините. Последните включват органичните останки в своя метаболитен цикъл и ги разграждат. Това е причината, в големите водни басейни (морета и океани), органичният материал (ОМ) да присъства във вид на истински или колоидни разтвори, суспензии, преди да се отложи на дъното. В резултат, на дъното и в горния слой на утайките се натрупва сложна смес от органични съединения, които са продукт от жизнения цикъл на микроорганизмите и разграждането на останките.

Във водната суспензия от естуара на р.Енисей присъстват сравнително инертни частици от сухоземен ОМ и „свеж“ ОМ. Последният е генетично свързан с биомасата на речния, засоления и морски планктон. Двата вида ОМ имат характерен изотопен състав за всеки елемент. Изотопния състав на цялата

суспензия се контролира от изотопния състав на разтворения неорганичен въглерод (Кодина и др., 1999).

През последните десетилетия към тази сложна смес се добавят и антропогенните примеси (промишлени, отходни и т.н. води, които се изливат в реки, езера и морета).

На практика, във водата, в тините на дъното и в горния слой от утайките, се осъществява почти пълна биохимическа преработка на ОМ. Процесите протичат интензивно и се запазват само тези органични съединения, които бактериите не могат да включат в метаболизма си. Едновременно протичат и чисто химически взаимодействия между различните компоненти, водещи до превръщане и образуване на нови, по-устойчиви съединения.

В утайките обикновено попадат липидните компоненти и устойчиви азотсъдържащи производни на белтъчините, както и неутрални аминокиселини. Два от основните компоненти изграждащи биомасата, белтъчини и въглехидрати се разлагат много лесно още на този етап и тяхният дял в ОМ рязко спада.

В ОМ от пресноводни тини се съдържат същите вещества, каквито има и в морските. Различно е съдържанието на лигнини и хумусови вещества, като в пресноводните техният дял е значително по-висок (около 60%; Соколов и др., 1972).

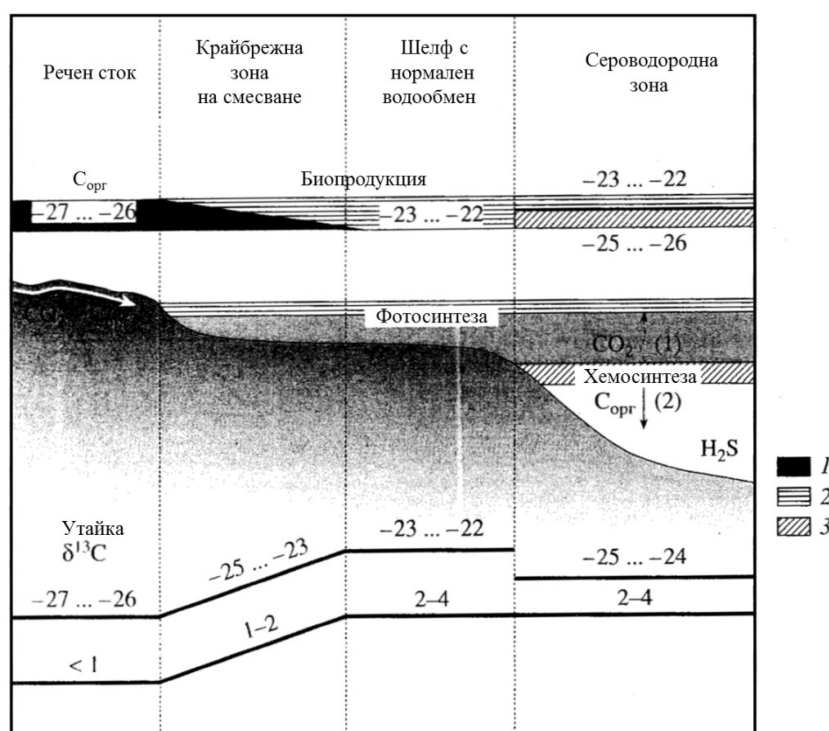
В дънни утайки (от 0,00 до 500 см) от северо-източната част на Индийския океан са установени както ароматни, така и алифатни ВВ. Сред алифатните най-широко са застъпени нискомолекулните, като н-алканите са в интервала $n-C_{13}$ – $n-C_{24}$, а изо-алканите $i-C_{14}$ – $i-C_{16}$. Ароматните ВВ са в по-високи количества от алифатните (Чернова и др., 2001).

Разпределението на полиароматни ВВ (ПАВ) в естуар-шелфова зона е изследвано чрез проби от устията на реките ОБ и Енисей. Забелязана е ясна зависимост на намаляване количествата на ПАВ, едновременно с намаляването на теригенният компонент в утаяващия се ОМ с отдалечаване от зоната естуар-шелф по посока открито море (Петрова, В.И., 2001).

Прието е да се смята, че по време на седиментогенезата се формират някои характерни черти на нефта, като разпределението на н-алкани, стерани, отделни хомоложни редове от тритерпаните (Петров, 1994; Конторович и др., 1999).

Натрупването на утайки на дъното протича много бавно. Процесът на седиментогенеза може да продължи от 10-20 години до 2000 години.

Черно море е предмет на голям интерес, тъй като в него се вливат няколко от най-големите европейски реки, в шelfовата зона са открити нефтени находища, на дълбочина има сероводородна зона. Освен чисто геохимичен интерес то е обект на засилен интерес от страна на еколозите поради високата антропогенна замърсеност. Различните аспекти са изучавани от учени от всички страни в района му.



Фигура 3.1Схема на зоните в Черно море при натрупване на ОМ и влиянието им върху формирането на изотопния му състав

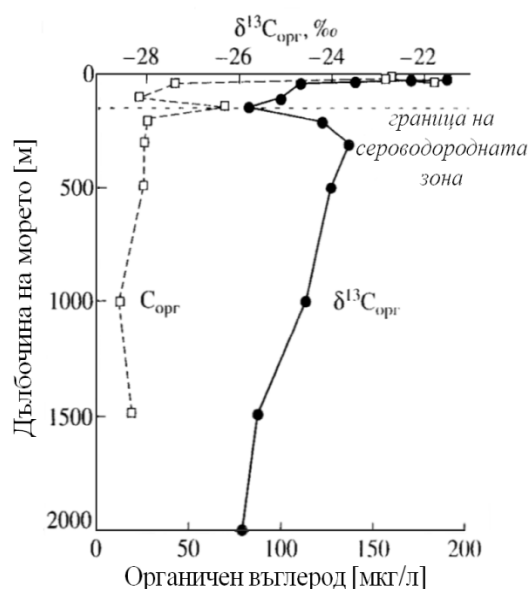
1-ОВ носено от реките; 2-Автохтонна морска биопродукция;
3-Биопродукция в сероводородната зона
(Галимов и др., 1999)

Руски учени изследват северозападния шelf , където се вливат реките Дунав, Днепър и Днестър. Те носят с водите си огромно количество ОВ. В зоната на смесване на пресни и солени води в устието на Днестър съдържанието на ВВ в пъти превишава количествата им в съседните зони. Финозърнистият материал има

повишена сорбционна способност по отношение на ВВ. Всъщност установена са високи количества на алифатни ВВ и ПАВ в крайбрежните дънни утайки. С нарастване на дълбочината количеството на алканите бързо спада (Немировская, И.А., 1999).

Изследвани са промените както в суспензиите от пресноводните, смесените и морските води, така и в дънните утайки от същите зони. Така са определени няколко зони, които условно са представени на схемата от фиг.3.1. Изследвано е и изотопното отношение в същите зони. Представени са изотопните отношения характерни за ОМ от различен произход, носения от реките теригенен ОМ, както и продуцирания от морските организми. В шелфовите зони преобладава планктоногенен въглерод с относително високи стойности $\delta^{13}\text{C}$ от -23 до -22‰ .

Установено е, че утайките в р. Дунав са с характерното изотопно отношение за пресноводни водоеми, т.е. в интервала -26‰ ... -28‰ (Галимов и др., 1999). Самото Черно море, вода и утайки, има малко по-различни изотопни отношения (фиг.3.2), което авторите обясняват с наличието на сероводородна зона. Количеството на органичния въглерод във водата плавно спада с нарастване на дълбочината (Кодина и др., 1996).



Фигура 3.2 Количество органичен въглерод и изотопното му отношение във водите на Черно море

(Кодина и др., 1996)

ОМ може да бъде *автохтонен* за обстановката в която се отлага, т.е. възникнал във водния слой над утайката или в нея. Възможно е ОМ да е донесен от водни потоци, т.е. да е чужд на обстановката на утайконатрупване и тогава се нарича *алохтонен*.

Коефициентът на фосилизация на брутната маса варира в широки граници. В реките и езерата, той е около 40%, а в шелфовите райони –1%. Глобалният коефициент на фосилизация на първична биомаса, за планетата е около 0,8% (Успенский, 1970).

Натрупването на утайки се контролира от множество геоложки фактори : хидродинамична активност на басейна, близост до брега, количество на постъпващия с реките материал, размер на басейна и релефа на дъното, размер на утаяващите се частици материал, скорост на утаяване.

За натрупването на утайки, богати на ОВ, т.е. съдържащи органичен въглерод (C_{org}) повече от 5%, според Тиссо и Велте (1981) най-благоприятни са следните условия:

1. Зоните на континентални склонове и шелфове, вътрешноконтинентални морета, лагуни, естуари и дълбоки долини, където циркулацията на водата е слаба;
2. Постъпления на значително количество ОМ – висока първична биопродуктивност и внос на алохтонен ОМ от прилежащата суша (делти и естуари)
3. Оптимално съотношение между динамичната активност на водните маси и скоростта на седиментация
4. Финозърнести минерални частици

След фиксирането на ОМ върху дъното на седиментационния басейн, той заедно със съдържащите го утайки преминават в зоната на същинската литогенеза. Тя включва няколко подетапа и подзони. В световен мащаб е прието подразделянето на три големи етапа : диагенеза, катагенеза и метагенеза.

3.1.1 Диагенеза

Диагенезата е процес през който отложения ОМ е подложен на биологично, химично и физическо въздействие.

Процесите протичат в първите стотина метра дълбочина, където температурата и налягането нарастват незначително, т.е. тези фактори нямат практическо значение.

Първоначално ОВ се подлага на микробиално въздействие. Така бентосът внася в утайките и продуктите от своята дейност. С помощта на ферменти микробите разлагат високомолекулните белтъчини, въглехидрати и липиди на прости съединения. През ранната диагенеза бактериите “разрязват” първоначално хлорофила, а след това и значително количество фитол на изопреноидни фрагменти. Така се получават нискомолекулните изо-алкани. В някои случаи новообразуваните прости молекули са нестабилни и встъпват в химическо взаимодействие помежду си. Следват физични и химични процеси, като дехидратация, окисление, декарбоксилиране, димеризация и др.

Първият етап на диагенезата протича в силно оводнените (60 – 90%) теригенни и карбонатни тини на дълбочина 20-40 см. Тук все още се осъществява интензивен масообмен между придънния слой вода и различните утайки. От водата в утайките постъпват кислород, сулфатни йони (SO_4^{2-}) и соли на желязото (Fe^{3+}). Живеещите в тези утайки микроорганизми (бактерии, гъби и водорасли) са аеробни. Те използват кислорода за жизнения си цикъл и така окисляват органичните останки до въглероден диоксид (CO_2) и други прости съединения. При голям достъп на кислород (подводни течения, едрозърнести утайки) окислението може да доведе до разрушаване на почти целия ОМ. Този геохимичен фациес се нарича окислителен и съответно силно окислителен. Окислително-редукционният потенциал на средата (Eh) има високи стойности. Частично разграждане на отложеното ОВ се осъществява там където достъпа на кислород е затруднен, т.е. водообмена е ограничен. Такива са условията във финозърнестите утайки (глинести, алевроитови, фини карбонати тини), тъй като придънните води почти не проникват в порните им пространства. В този тип утайки сравнително бързо се установяват анаеробни условия.

Вторият етап на диагенезата се осъществява при анаеробни условия, при които окислително-редукционният потенциал на средата силно намалява, дори може да падне под нулата ($\text{Eh} \cong 0$). В тези условия бактериите извличат кислорода от сулфатните йони (SO_4^{2-}) и редуцират сярата до S^{2-} , а желязото и мангана до двувалентните им форми. Този процес протича в рамките на няколко метра от дебелината на утайките.

Някои американски автори свалят долната граница на диагенезата, обхващайки и дълбочини, където нараства ролята на температурата и започва уплътняване на седиментите.

3.1.2 ОВ по време на диагенезата

Липидите са сравнително устойчиви на микробиално въздействие, но резултат от микробното въздействие върху ОМ в утайките, при което се разграждат макромолекулите на белтъчините и въглехидратите, е сложната смес на свободни и хидролизирани органични съединения: мастни киселини, индивидуални аминокиселини, полизахариди, монозахари, въгледороди, терпеноиди и др.

В съвременните утайки от различни участъци на Световния океан, съдържанието на различните класове съединения е променливо. Установено е, че колкото по-младо е ОВ, толкова по-слабо е преобразувано. Това означава ниско количество въгледороди като цяло и много малко съдържание на алкани и арени във фракцията на въгледородите.

При преминаване в утайките, в ОМ напълно изчезват ненаситените правоверижни алкени (олефини) - които са типични за фитопланктона – и се появяват циклоалканови структури – които не се срещат в живото органично вещество (Смирнов, 1985). В съвременните утайки, от различни водни басейни, са установени следи от леки ароматни въгледороди, както и кондензирани голоядрени полиароматни ВВ.

Много от протичащите през диагенезата процеси, целят повишаване устойчивостта на молекулите, без да се засяга основната структура, т.е. въгледородния им скелет. Такива са процесите, при които отпадат функционалните групи и се отделят газове, както и такива при които се извършва вътрешно преструктуриране. Това са декарбоксилиране (отпада -COOH група и се отделя CO_2), дезаминиране (отделя се аминогрупа и се освобождава N_2) дехидратиране (отделя се молекула вода), а дехидриране и хидриране са свързани с преразпределение на водород и циклизация. В тях участват съединения съдържащи съответните групи, (киселини, алкохоли, етери и др.) и/или ненаситени двойни връзки.

Природните мастни киселини, изграждащи животинските мазнини, обикновено са с права верига и съдържат една карбоксилна група. Броят на въглеродните атоми, изграждащи структурата им обичайно е четен, като максимално достига 34. В съвременни утайки са идентифицирани представители от C_{14} до C_{28} , като количеството на четните хомолози значително превишава това на нечетните. Ненаситените мастни киселини значително по-лесно встъпват в различни химични реакции, отколкото наситените. И едните и другите, в резултат на декарбоксилиране се трансформират във въглеводороди, по-точно в нормални алкани, чиято верига съдържа по-малък брой въглеродни атоми. Определена роля играе и литотипа на утайките. Когато тините са глинести се получават н-алкани с един въглероден атом по-малко, а когато са карбонатни – веригата на новополучения н-алкан съдържа два въглеродни атома по-малко.

Страничната изопреноидна верига на пигмента хлорофил се отцепва от ядрото. Първоначално се образува фитол, а след това в зависимост от геохимичния фациес, той се превръща във фитан (Ф) или пристан (Пр). В слабоокислителна среда (езера, блата) се получава пристан ($i-C_{19}$), а в редукционна – фитан ($i-C_{20}$).

В утайки намиращи се към края на диагенезата са идентифицирани природни стероли, междинни нестабилни съединения със скелет на стероли, но вече без –ОН група и регулярни или наричани още биостерани. Стероли са типични за всички фотосинтезиращи организми (висши сухоземни растения, зелени и синьо-зелени водорасли), което обяснява присъствието им в изходната биомаса (Waples and Machihara, 1992). Превръщането им в наситени стерани, наричани регулярни или биостерани, се осъществява още по време на диагенезата и лесно може да се проследи (фиг.4.3)

По време на диагенетичното преобразуване на ОВ се образуват известно количество течни ВВ. Хант (1982) смята, че по време на диагенезата се генерират около 9% от всички въглеводороди в седиментните скали, с брой на въглеродните атоми от 4 до 40. Разбира се най-голямо е съдържанието на ВВ в седименти, които са се отлагали в басейни с висока биопродуктивност. Тази пряка зависимост не винаги може да се проследи ясно, поради множеството най-разнообразни фактори оказващи влияние върху натрупването и запазването на ОМ и премиването му в седиментите. Обикновено това са фактори, отразяващи влиянието на

седиментационната среда; такива като: дълбочина на басйна, съответно височина на водния стълб, скорост на отлагане на минералните частици, съответно техния размер и състав, рН и Eh (окислително-редукционния потенциал) в утайките, количество на желязото и мангана в тях и др.

През етапа на диагенезата, ОМ губи голяма част от своята маса. Тези загуби са около 30-50% при редукционни фациеси и нарастват до 90 – 97% при окислителни геохимични фациеси.

Благоприятен за нефтогазообразуването е редукционен фациес. В състава на запазеното в седиментите ОВ, към края на диагенезата се установяват органични съединения, типични за изкопаемите горива. Те принадлежат към две категории: *наследени от живи организми и новообразувани по време на диагенезата.*

По време на диагенезата се формира, чрез поликондензация и полимеризация, неразтворимата част от ОВ (керогена), който на по-късните етапи, по време на катагенезата играе важна роля в генерирането на ВВ.

В северната част на българския черноморски шелф (срещу нос Калиакра) са изследвани утайки от 4 сондажа , като дълбочините варират от 0,10 м до 30,0 м, а възрастта им е къснокватернерна (Ковачева и др., 2008). Те са богати на органично вещество, а екстрахируемата част от ОВ е представена предимно от ациклени ВВ (около 50%) докато арените и хетеросъдържащите фракции са в чувствително по-малки количества. С нарастване на дълбочината и уплътняване на утайките, намалява количеството на органично вещество и кислород съдържащите съединения в него. Главна роля за състава и разпределението на въглеводородите, според авторите, имат фациалните условия при отлагането и натрупването на ОВ.

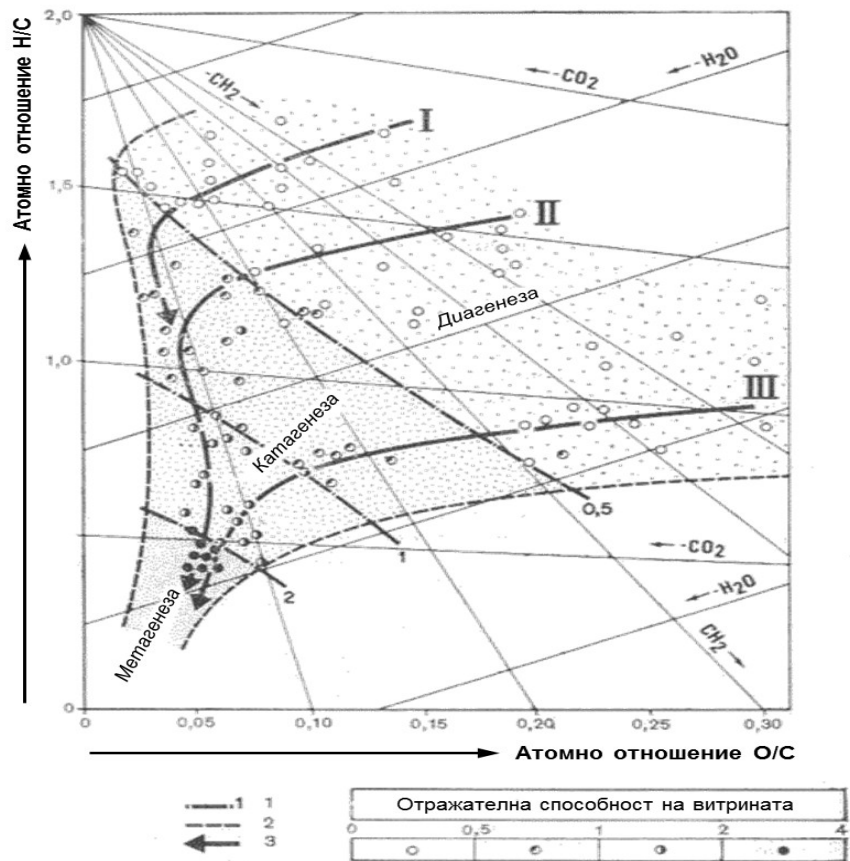
В съвременните утайки от залива Пюджет (20 – 45 см) и в седиментите (до 50 м дълбочина) са установени : н-алкани (C₁₄- C₃₅), изопреноиди (i-C₁₅, i-C₁₆ , Ф и Пр), също така ди- и тритерпеноиди, стероли. В съвременни утайки от Тихи океан е доказано наличието на изопреноиди, стероли и тритерпаноиди.

3.2 ТИПОВЕ ОРГАНИЧНО ВЕЩЕСТВО

В началото на XX век за първи път изкопаемото ОВ е разделено на два основни типа от немския палеоботаник Потоние. Той нарича типовете ОВ сапропелово и хумусово. Днес съществуват множество класификации на базата на различен брой и тип параметри. Някои от тях са представени по долу.

- Структурно-химични (алиново, арконово)
- Физико-географски (аквагенно и теригенно)
- Елементарен и мацерален състав, състав на генерираните продукти – четири типа
- Състав на генерираните продукти – нефтопроизводящо и газопроизводящо
- Резултати от пиролиза и последваща ГХ на получените продукти, както петрографски изследвания и елементарен състав на ОВ - осем типа

В утайките на дъното на различните водоеми попада ОВ. То носи характерни белези, отразяващи съотношенията между различните компоненти в живите организми, които се запазват и в седиментите. Определянето на фациално-генетичния тип на изкопаемото ОВ е първата задача пред геохимиците, независимо от крайната цел на изследванията, научна и/или практическа. Най-широко приложение намира класификацията, определяща три типа изкопаемо ОВ, които се класифицират на база атомните съотношения между трите основни елемента *въглерод* (C), *водород* (H) и *кислород* (O). Диаграмата представена на фиг.3.3. е предложена от Ван-Кревелен. Тя е изградена на основа атомните отношения на водорода към въглерода ($H_{ат}/C_{ат}$) и кислорода към въглерода ($O_{ат}/C_{ат}$). Тези отношения се различават за ОВ в седиментите и зависят от типа на различните изходни организми (планктон, висши сухоземни растения, бентос), а също така се променят в процеса на литогенезата.



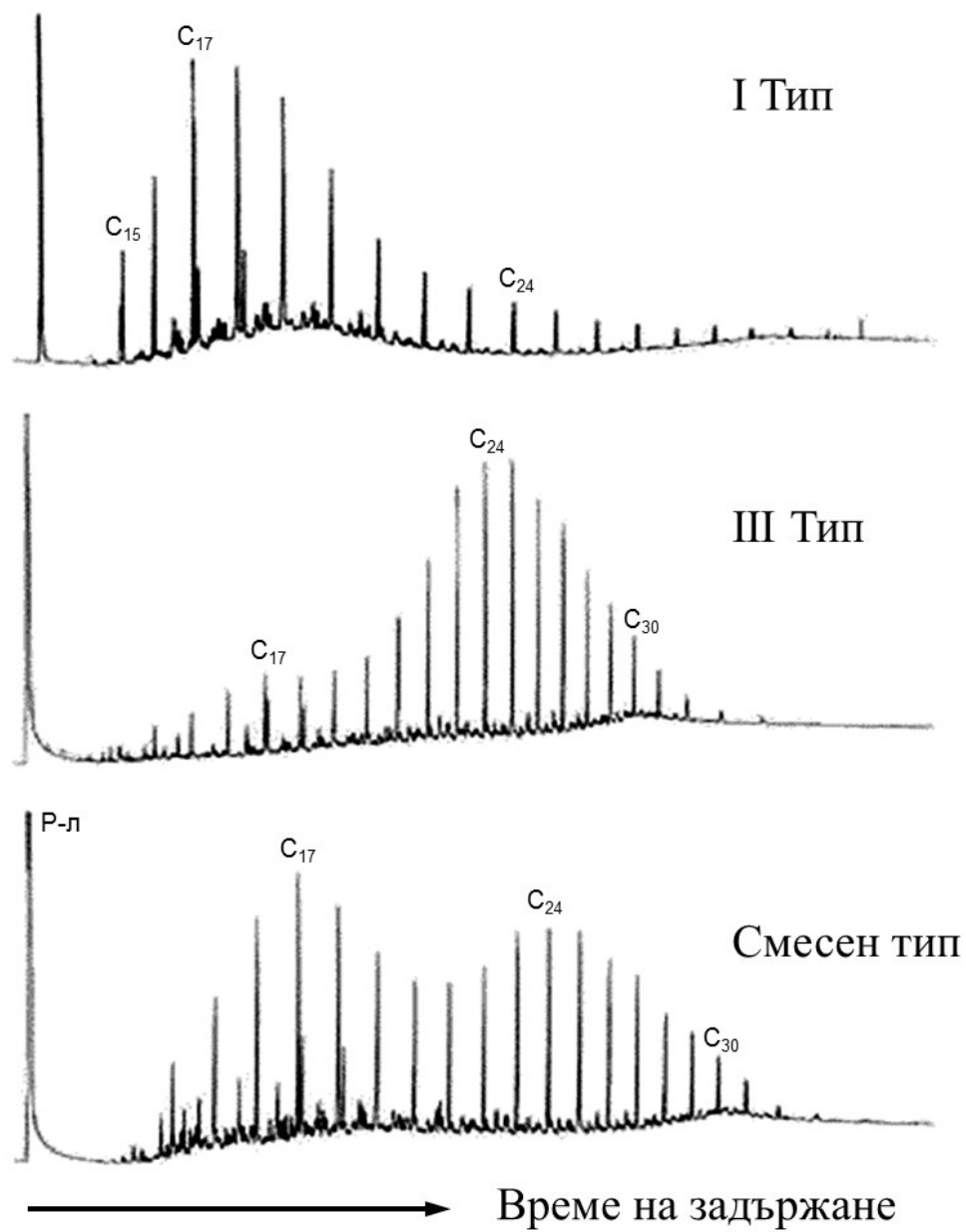
Фигура 3.3. Типове органично вещество, според елементния състав (диаграма на Ван Кревелен)
 1 - приблизителни значения на отражателната способност на витринита;
 2 - граници на I, II и III типове ОВ;
 3 – нарастване степента на литогенеза и тенденции в промените на елементния състав на органичното вещество

Тип I, сапропелово ОВ

Този тип ОВ е богато на водород и бедно на кислород. Атомните отношения $H_{ат}/C_{ат}$ са високи ($>1,5$), а съответно $O_{ат}/C_{ат}$ – ниски ($<0,1$) (фиг.3.3). В състава му участват предимно ВВ с късоверижни алифатни (фиг.3.4.) и циклични структури, които са типични за останките от водорасли (alga) (фиг.3.5). От тук идва и другото му име *алиново*. Разпределението на н-алкани в интервала $C_{12} - C_{25}$ е плавно с максимум на C_{17} или C_{19} (фиг.3.4). Съдържанието на полиароматни и хетероатомни молекули е ниско. Съдържанието на азот е 2 – 3%. Компонентът който участва с най-голям дял в този тип ОВ са липидите. Това се дължи на натрупването на останки от зоо- и фитопланктон и/или активна преработка на ОМ от микроорганизми по време на диагенезата.

От сапропеловото ОВ, при нагриване (пиролиза) се получават течни нефтени въглеводороди. По тази причина в руската литература го наричат нефтомайчино, а в английската литература – oil prone (фиг.3.3.).

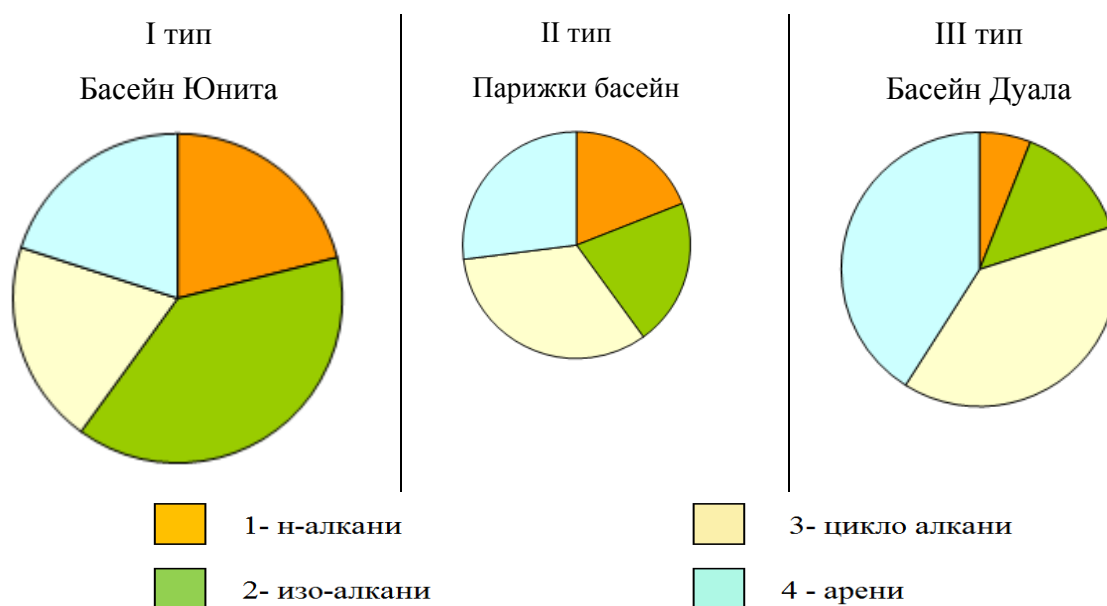
Този тип ОВ се акумулира в езера от аридната климатична зона или особени райони с ограничен речен сток. В някои източници го наричат *аквагенно*.



Фигура 3.4. Разпределение на н-алканите в различните типове органично вещество

Тип II

Втори тип ОВ се характеризира с относително високи стойности на отношението $H_{ат}/C_{ат}$ (1,0 – 1,45) и ниски на отношението $O_{ат}/C_{ат}$ (фиг.3.3). Съдържанието на азот достига до 5 –6%, а сярата е в значителни количества. Делът на наситените



Фигура 3.5. Състав на въглеводородите, генерирани от трите типа органично вещество (по Тиссо и Вельте, 1981)

въглеводороди (нормални и изо-) леко спада сравнен с I тип. Те са представени от въглеродни вериги предимно със средна дължина (до C_{24}), където попада и максимумът. Нараства делът на циклични – ароматни и наситени (нафтенови) – и хетероатомни молекули, съдържащи различни функционални групи (фиг.3.5).

Такъв тип ОВ е характерно за морски утайки, които съдържат автохтонно ОВ, което се е отлагало при редукиционен геохимичен фациес. II тип ОВ също е нефтомайчино, т.е. то е източник на течни нефтени въглеводороди, но потенциалът му е по-нисък от този на I тип ОВ (фиг.3.5). Въпреки относително по-ниския си

потенциал, II тип ОВ е източник на доста нефтени и газови залежи в световен мащаб.

III тип, хумусово, ОВ

Хумусовото ОВ е бедно на водород ($H_{at}/C_{at} < 1,0$) и богато на кислород ($O_{at}/C_{at} = 0,2-0,3$) (фиг.3.3). Главна роля имат полициклените структури (арконово), предимно ароматни, но и наситени (фиг.3.5), а също хетероатомни кетони и карбоксилни киселини. Алифатните въглеводороди като цяло, са слабо представени, а разпределението им обикновено е силно начупена линия. Най-голям е дялът на дълговерижни молекули ($C_{25}-C_{40}$; фиг.3.4). При ниска степен на катагенетична преобразуваност максимумът е при C_{29} или C_{31} и се отчита преобладаване на нечетните хомолози. Първоизточник на хумусовото ОВ е висшата сухоземна растителност. Големият сток на реките и високата скорост на седиментация, ограничават ролята на микробиалното разлагане по време на диагенезата.

От този тип ОВ, при нагряване се получават малко количество течни въглеводороди, за сметка на голямото количество газообразни въглеводороди. Нарича се газомайчино или gas-prone.

III тип ОВ е широко разпространен в седименти със значителни дебелини по бордовете на утаечно-седиментационните басейни.

Различните фациални условия по време на диагенезата са причина, в рамките на един седиментационен басейн, където се е отлагало еднотипно ОВ и дори в една литостратиграфска единица да се срещат различни типове нефт. С други думи, нефтът е тясно свързан както със състава на изходното ОВ, така и с фациалните условия по време на диагенезата.

3.3 КАТАГЕНЕЗА

Катагенезата е вторият етап от литогенезата. През този етап се извършват промени във всички елементи на седиментите, минерални, органични, пространствени. Ефектът от тези промени са закономерностите в разпределението на нефта и природния газ в земната кора. Процесите на преобразуване протичат в

резултат на нарастване на дълбочината на залягане и пластовата температура. В тези преобразуващи процеси не участват вещества от външни източници.

Факторите, които влияят върху скоростта на катагенетичните промени са многобройни. Към тях спадат дълбочината на залягане и скоростта на потъване, пластовата температура, възрастта на скалите (фактор време), състава и структурата на отделните компоненти, взаимодействието между тях и т.н. Ролята на всеки фактор е различна за различните компоненти (минерални, органични, пространствени).

За промените настъпващи в състава на разсеяното органично вещество (РОВ) в скалите най-голямо е значението на температурата, следвана от скоростта на потъване и каталитичните свойства на съдържащите го седименти.

3.3.1 Скали на катагенеза

Всеки от изброените фактори може да служи като показател за създаване на скала на катагенетичните промени. Все пак, като определящи фактори са избрани температурата и налягането (дълбочина на залягане, до която е потъвал даден пласт). Много важно е да се разбере и колко продължително е било въздействието на тези два фактора.

Прецизирането на температурите за всеки етап се извършва за конкретен район. Това се налага от факта, че геотемпературният градиент и пластовата температура, са в пряка зависимост от топлопроводимостта на различните литотипове скали, от тектонското развитие на басейна, от динамиката на подземните води, от геохимичната обстановка и т.н.

Налягането обикновено действа непрекъснато и едновременно с температурата. Неговата роля е много по-голяма за минералната част на седиментите – за тяхната плътност, пористост и други физични свойства – отколкото за преобразуването на органичната част в тях. Многобройни експерименти доказват, че все пак, повишаването на налягането води до забавяне процесите на преобразуване на ОВ в скалите.

Определянето степента на катагенетична преобразуваност на РОВ обикновено се извършва чрез две групи методи: оптични и геохимични.

От оптичните методи най-широко разпространение е намерила скалата, в която се използва изменението на отражателната способност на витринита R^0 (%). Тази скала отразява степента на катагенезата в най-широк температурен интервал, от 30^0 до $250-300^0\text{C}$ и геостатичното налягане.

Руската скала включва три големи етапа, всеки от тях разделен на няколко подетапа. Трите големи етапа са : *протокатагенеза* (ПК), *мезокатагенеза* (МК) и *апокатагенеза* (АК) (фиг.3.6).

Протокатагенезата има три подетапа ($ПК_1$; $ПК_2$; $ПК_3$) и обхваща температурен интервал от 30^0 до $80 - 90^0\text{C}$. За долна граница на ПК е приета отражателна способност на витринита 0,5%.

Много западни учени включват етапа на ПК към късната диагенеза. Те приемат за начална граница на катагенезата $R^0=0,5$ или температура – 50^0C .

Мезокатагенеза – По единодушното мнение на всички нефтяници, това е най-важният етап за нефтообразуването. По руската скала се разделя на пет подетапа:

- $МК_1 - R^0 = 0,50 - 0,65$;
- $МК_2 - R^0 = 0,65 - 0,85$
- $МК_3 - R^0 = 0,85 - 1,15$;
- $МК_4 - R^0 = 1,15 - 1,55$;
- $МК_5 - R^0 = 1,55 - 2,00$

Приблизителните температурни граници са от 90^0C до 220^0C . (фиг.3.6.)

Апокатагенеза - Това е последният стадий от катагенезата. Дели се на три подетапа: $АК_1$; $АК_2$; $АК_3$. Приблизителната температурна граница е около 300^0C .

За Централната част на Мизийската платформа в Северна България са приети за граници, следните палеотемператури: (Ковачева, Шиманов, 1982)

$ПК_3 - МК_1 = 90^0\text{C}$	$МК_3 - МК_4 = 190^0\text{C}$	$АК_1 - АК_2 = 240^0\text{C}$
$МК_1 - МК_2 = 127^0\text{C}$	$МК_4 - МК_5 = 220^0\text{C}$	
$МК_2 - МК_3 = 167^0\text{C}$	$МК_5 - АК_1 = 232^0\text{C}$	

В англоезичната литература катагенезата има само три подстадия: ранно зряло, средно зряло и късно зряло. Границите на всеки от етапите са различни за *oil-prone* и *gas-prone* (табл.3.1).

Освен с отражателната способност на витринита, те работят и с друг оптичен метод, така наречения TAI (Thermal Alteration Index) индекс на термично преобразуване. Той се основава на промени в цвета на неразтворимата част от ОБ, гладана под микроскоп в проходяща светлина. TAI има стойности от 1 до 5.

Друг използван оптичен метод е SCI – „Показател за цвета на спори”, който определя цвета на спорите в проходяща светлина. Тази скала има 10 стойности.

И двете скали не може да се ползват при висока степен на преобразуваност на ОБ.

Таблица 3.1. Основни параметри за зрялост на ОБ

Етапи на Зрялост на ОБ	OIL-PRONE I и II тип			GAS-PRONE III тип		
	R ^o %	SCI	TAI	R ^o %	SCI	TAI
Immature (незряло)	<0.5	1.0—3.5	<2.2	<0.8	<5.0	<2.5
Early mature (Ранно зряло)	0.5-0.7	3.5-4.5	2.2-2.3	0.8-1.0	5.0-7.0	2.5-2.6
Mid mature (средно зряло)	0.7-1.0	4.5-7.5	2.3-2.6	1.0-2.2	7.0-(10.0)	2.6-3.6
Late mature (късно зряло)	1.0-1.3	7.5-(9.0)	2.6-3.5	2.2-3.0		3.6-4.0
Post mature	>1.3	(9.0)-10.0	>3.5	>3.0		>4.0

3.3.2 РОВ по време на катагенезата

В ранните етапи, на протокатагенезата органичното вещество се характеризира с намаляване количеството на кислорода и съответно нарастване количеството на въглерода. С други думи чувствително намалява стойността на отношението O_{at}/C_{at} и леко се понижава отношението H_{at}/C_{at} .

При изследвания на молекулният състав е установено, че намаляването на количеството на кислорода се дължи на практически пълно отсъствие на карбоксилни групи ($-\text{COOH}$), т.е. РОВ вече не съдържа киселини, в частност – мастни киселини. Разкъсват се хетероатомните връзки и въобще, енергийно неустойчивите връзки (двойни). В резултат се получават по-малки молекули от групите на правоверижните, изопреноидните алкани и циклоалканите. Освен това се образуват и газове: CO_2 ; CH_4 ; H_2 ; което е особено характерно за анаеробни условия (Хант, 1982). На този стадий протича интензивно метанообразуване, нарастване количеството на екстрахируемото ОВ и на въглеводороди (коефициенти β и μ).

Промяната на битумоидния коефициент β през различните етапи на катагенезата, описва характерна крива, потвърдена от множество изследователи. Тя е представена на фиг.3.6 (по Вассоевич и др, 1986). На същата фигура е представена руската скала на въглефикация, която дълги години се използваше в страните от бившия източен блок, за степента на преобразуваност на РОВ, преди да се приемат степените на катагенеза описани по горе.

При навлизане в етапа на мезокатагенезата, РОВ е подложено на въздействието на температури над 90°C . В резултат се разкъсват множество атомни връзки от най различен тип (ненаситени, сложноетерни). Процесът е известен с името *крекинг*. Под въздействието на температурата и в присъствието на различни минерали, високомолекулните биоорганични съединения, които практически са останали непроменени по време на диагенезата, се разпадат на няколко фрагмента, с по-елементарна структура. Всеки от тях се стреми към стабилност и присъединява водород или регрупира атомите си. При многобройните експерименти симулиращи процесите в скалите е доказано, че това е пътят по който се образуват нискомолекулните нефтени въглеводороди.

Изследванията на реални седиментационни басейни показват скок в нарастването на количеството на екстрахируемо ОВ (коефициент β) и въглеводороди на етап МК₁-МК₃. Точно тази зона е известна като **“главна зона на нефтообразуване” (ГЗН) или “oil window”**(фиг.3.6). В тази зона се появяват и леките въглеводороди, които изграждат бензиновата и керосиновата фракции. Приблизително на всеки 10°C нарастване на температурата, скоростта на

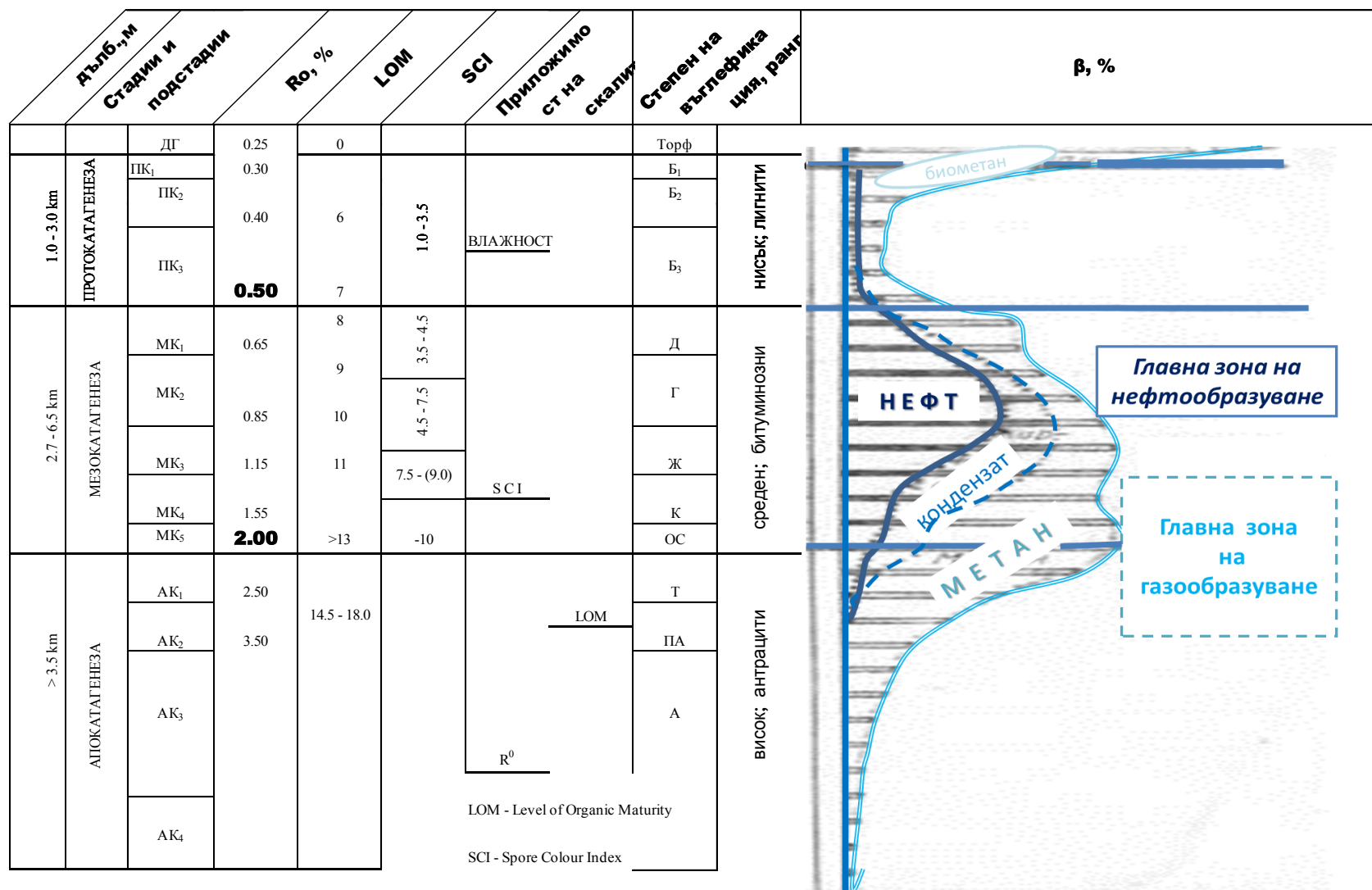
образуване на въглеводороди се удвоява. Все пак не трябва да се пропуска факта, че ОВ е нееднородно и от различен изходен тип, което влияе върху образуването на въглеводороди.

Друг важен фактор е литоложният тип на седиментите и съответно тяхната каталитична активност. Конан (1974) е установил, че в карбонатните скали температурата на интензивно новообразуване на въглеводороди е по-висока от тази температура в глините. Този факт се обяснява с по-голямата каталитична активност на глинестите минерали.

Към края на ГФН обемите на леките циклични ВВ (арени и нафтени) рязко спадат.

ГФН обикновено се осъществява до 130-170⁰С и се разполага в дълбочинния интервал от 2 – 2,5 км до 5 – 7 км (Вассоевич, 1986). През последните години, интервала в който протича масовата генерация на ВВ, вече е разширен и обхваща дълбочини от 2 –10 км (Баженова и др., 2000). За всеки седиментационен басейн температурата и дълбочината са индивидуални.

Когато излязат от главната зона на нефтообразуване, седиментите с включеното в тях РОВ и продуциран нефт, попадат в зона с още по-висока температура и геостатично налягане. Това се дължи на продължаващите в седиментационния басейн, процеси на потъване. При това, колкото по-бързо и по-продължително потъват седиментите, толкова по-голямо количество топлина поемат от издигания се топлинен поток, т.е. по-бързо се осъществява новообразуването на ВВ. При достигане на температура около 150⁰С отново се засилва деструкцията (крекинга). Сега вече се разрушават най-стабилните С-С връзки (σ връзки) във верижните и в цикличните алкани. Започва усилено продуциране на газови въглеводороди. Успоредно протичат процеси на ароматизация, кондензация и подреждане на молекулите, което води до нарастване делът на би- три- и полиароматни кондензирани системи.



Фигура 3.6. Преобразуване на POV през различни етапи на литогенезата (Вассоевич и др., 1986)

До края на мезокатагенезата основно се продуцира тлъст газ, а при навлизане в първия етап на апокатагенезата – сух газ. След излизане от етап АК₃ седиментите вече напълно са реализирали своя нефто- и газомайчин потенциал.

След АК₄ останалите компоненти от ОВ са подложени на графитизация.

Западни автори предлагат зоната с $R_o > 2$ да се нарича метагенеза, а иначе е известна като “след зрялост” (post mature).

3.4 КОЛИЧЕСТВЕНИ И КАЧЕСТВЕНИ ПОКАЗАТЕЛИ НА РОВ

3.4.1 Количествени показатели – C_{org} ; β ; μ ; ЕОМ

Общото съдържание на РОВ в седиментните скали е първият въпрос, който интересува нефтените геолози. То се определя посредством количеството органичен въглерод (C_{org} ; Total Organic Carbon = TOC) в конкретните седименти и отношението му спрямо кларка.

Кларк е константна величина за разпространението на даден химичен елемент в интересувания ни обект (вода, земна кора, атмосфера и т.н.) *Субкларк* е стойността за определен елемент от обекта – примерно литотип скала и определена геоложка възраст (Амосов, 1980). Разбира се тези стойности се определят на база стотици и хиляди аналитични измервания и последваща статистическа обработка на получените резултати.

В англоезичната литература не работят с кларкове и субкларкове. Там е възприето да се говори за:

- оскъдно количество ОМ ($TOC < 0,5wt\%$),
- задоволително ($TOC = 0,5 - 1,0wt\%$),
- средно ($TOC = 1,0-2,0wt\%$),
- богато ($TOC = 2,0-5,0wt\%$)
- изобилно ($TOC > 5,0wt\%$) (Miles, 1994).

Каква част от общото количество ОВ участва или е участвала в нефтогазогенериращите процеси се определя по количеството екстрахируемо органично вещество (ЕОВ или ЕОМ) с органични разтворители. В руската литература, по предложение на Н.Вассоевич, то се нарича *битумоид*. В англоезичната литература е bitumen, но по-често

използват термина ЕОМ. Независимо от името което се използва, много важно е да се укаже с какъв разтворител е извършена екстракцията и дали преди това скалния образец е обработван с киселини. Това е важен момент, защото различните разтворители влияят върху количествения и качествения състав на полученото ЕОВ. Така например когато се използва н-пентан, полученият екстракт не съдържа асфалтенова фракция. Най-широко приложение, като екстрахиращ агент в световен мащаб, е намерил хлороформът (CHCl_3). През последното десетилетие все по-често хлороформът е изместен от дихлорметан (dichloromethane =DCM; CH_2Cl_2). И с двата разтворителя, хлорпроизводни на метана, екстрахираното вещество е най-неутралната, богатата на въглеводороди част от РОВ.

$$\beta\% = [\text{ЕОМ}/\text{C}_{\text{орг}}] \times 100$$

β се нарича **битумоиден коефициент**. Той представлява частта на екстрахируемо органично вещество (битумоид) в РОВ, изразена в проценти. Когато екстракцията е проведена с хлороформ битумоидният коефициент се записва β^{XB} .

Стойността на битумоидния коефициент се променя, като описва характерна крива (фиг.3.6). На първите подетапи на мезокатагенезата ($\text{МК}_1 - \text{МК}_2$) β^{XB} нараства до 12-15% (Баженова и др., 2000), тъй като генерацията на ВВ е много интензивна, а първичната миграция още не е започнала. На следващите подетапи ($\text{МК}_2 - \text{МК}_3$) стойността на β^{XB} започва да се снижава ($\beta^{\text{XB}} \leq 6-7\%$) поради усилено развитие на първичномиграционни процеси. На по-късните подетапи ($\text{МК}_4 - \text{АК}_1$) новообразуването на течни въглеводороди намалява и $\beta^{\text{XB}} \leq 2-4\%$ (фиг.3.6 крива на нефта). Обикновено тези процеси се развиват до дълбочина 2,5 – 3 км, след което количеството на екстрахируеми компоненти спада. Стойността на β^{XB} на дълбочина 4 км обичайно е под 1,5%, а при още по-голяма дълбочина спада под 1%

Количеството ЕОМ (битумоид) и количеството $\text{C}_{\text{орг}}$ се определят по аналитичен път.

Количеството на въглеводородите в РОВ се определя чрез **въглеводороден коефициент** μ

$$\mu\% = [\text{въглеводороди}/\text{C}_{\text{орг}}] \times 100$$

Стойностите на μ варират, в зависимост от генерацията на ВВ и развитието на миграционни процеси в изследваните седименти. На подетап $\text{МК}_1 - \text{МК}_2$ μ рязко нараства, тъй като делът на ВВ достига до 54% от количеството на ЕОМ (Баженова и др., 2000).

Подробното изучаване на ЕОВ се осъществява чрез хроматография. Този метод дава възможност да се определи компонентния състав, т.е. групите въглеводородни съединения,

които ЕОВ съдържа. Тези групи са три: *Масла (ВВ), Смоли и Асфалтени*. В зависимост от целите на изследването всяка от трите групи може да се раздели на няколко подгрупи.

Класификация на ЕОМ

Делът на всяка от групите, изразена в проценти, и отношенията между тези групи са в основата на класификацията на битумоидите (ЕОМ). Те се делят на :

- *Сингенетични или автохтонни* - техният състав се определя от изходния тип и степента на катагенетична преобразуваност на РОВ.
- *Епигенетични или алохтонни* - съдържат висок процент лесно подвижни съединения – предимно нискомолекулни въглеводороди –които са се отделили от продуциралото ги ОВ и са мигрирали извън пределите на генерацията ги пласт седименти.
- *Остатъчни* - това са битумоиди, които са изгубили най-подвижните си съединения, т.е. те са богати на смоли и асфалтени и съдържат повишено количество на хетероатомите (N, S, O). Тяхното присъствие е показател, че този пласт е нефтопродуциращ.

3.4.2 Качествени характеристики

3.4.2.1 Елементен състав

Елементният състав на ЕОВ е един от важните показатели в органичната геохимия. Аналитично се определя количеството на водород, въглерод, азот, сяра и кислород, което се изразява в тегловни проценти.

Коефициентите изчислени на база атомните съдържания намират широко приложение. Атомните отношения $H_{ат}/C_{ат}$ и $O_{ат}/C_{ат}$ се използват за определяне изходния тип на ОВ и степента на катагенетичната му трансформация. (фиг.3.3.).

На ранните подетапи на катагенеза съдържанието на въглерод в ЕОВ нараства, а съдържанието на водород - намалява. След започване на миграция рязко се увеличава количеството на хетероеlementи, което определя ЕОВ като остатъчни сингенетични.

Коефициентът $(C_{ат}+H_{ат})/(N_{ат}+S_{ат}+O_{ат})$ дава информация за типа битумоид, т.е. дали присъстват епигенетични съединения.

ГЛАВА 4. БИОМАРКЕРИ

Качествените показатели характеризиращи ОМ, се основават на определяне на тесни групи съединения, т.е. хомоложни редове и идентифицирането на индивидуални съединения.

Съединенията, които са обект на такива детайлни изследвания са носители на много ценна геохимична информация. Тяхната висока информативност е причина за нестихващия интерес към тях, през последните 30 години. Те са известни под името *биомаркери*, *хемофосилии* или *реликтови ВВ*. Голяма част от тези съединения се отнасят към клас “алкани” – при това и към двата подкласа верижни и циклени – и само някои са представители на клас “арени”.

4.1 ВЕРИЖНИ НАСИТЕНИ БИОМАРКЕРИ

4.1.1 *n*-алкани

Тези съединения имат най-простата структура, относително висока концентрация в ЕОМ и съответно се идентифицират лесно. По тези причини отдавна вече, установяването на тяхното разпределение е рутинна практика в геохимичните лаборатории.

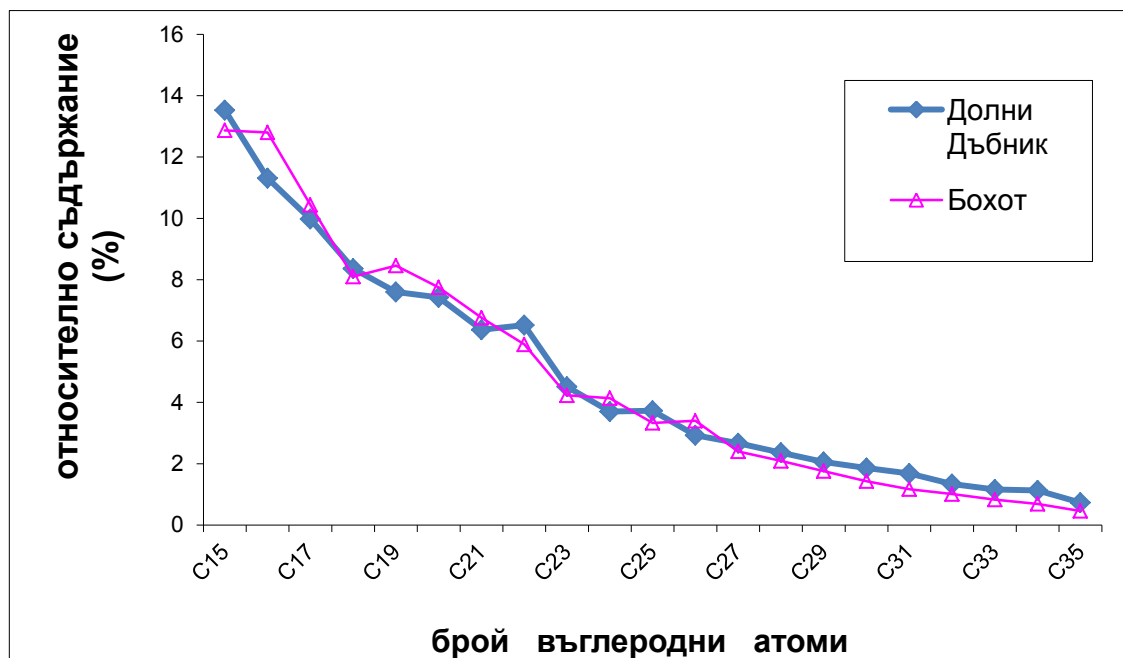
Прието е за безспорен факт, че разпределението на *n*-алканите отразява изходния тип на ОВ. За сапропеловото ОВ е типично да съдържа високи концентрации на *n*-алкани с по-малко от 20 броя въглеродни атоми във веригата, като максимума обикновено е C_{17} (фиг.4.1.) Хумусовото ОВ се характеризира с високи концентрации на *n*-алкани в областта $n-C_{25} \div n-C_{34}$, с максимум $n-C_{27}$. В много от образците се забелязва бимодално разпределение (максимуми при $n-C_{17}$ и $n-C_{27}$), което се дължи на участието, както на морско ОВ, така и на сухоземно. Предполага се, че *n*-алкани със средно дълги вериги $n-C_{20} \div n-C_{24}$ отразяват делът на ОВ от бактериите/бентоса.

Важни характеристики на *n*-алкани от РОВ е преобладаването на молекули с нечетен брой въглеродни атоми над молекулите с четен брой. (Odd/Even Predominance) като ОЕР индекс. Този показател отразява степента на катагенеза (зрелостта) и прогресивно намалява със съзряването на ОВ, като се стреми към единица. Особено широко приложение е намерил индекса, който отразява промените в областта на дълговерижните *n*-алкани $n-C_{24} \div n-C_{34}$. Той е известен с името CPI (Carbon Preference Index) и е предложен от Еванс и Брем през 1961г.

Стойности на $CPI > 1,5$ обикновено е характерно за РОВ, от III тип, което не е влязло в Главната зона на нефтообразуване. При използването на CPI е нужно да се вземе предвид изходния тип на РОВ, определен по някои от другите критерии

$$CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right]$$

При изследване на нефт този показател губи своята информативност за типа на ОВ, тъй като навлизайки в нефтения прозорец дълговерижните ВВ се накъсват и стойността на коефициента клони към 1, а кривата на разпределение спада плавно (фиг.4.1).



Фигура 4.1. Разпределение на н-алкани в български отбензинен нефт (Пеева, непубл. данни)

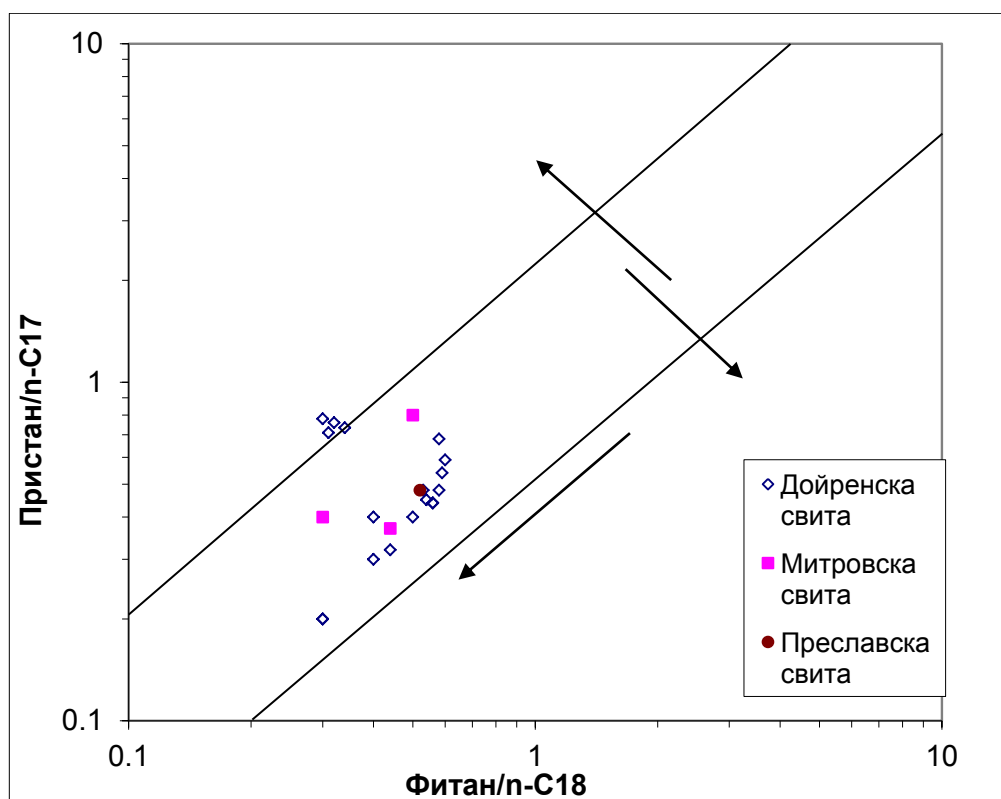
4.1.2 Изопреноиди (i-алкани)

Обикновено количеството на i-алканите в РОВ, нефта и въглищата е по-ниско от това на н-алкани, но геохимичната им информативност е висока.

В редица геоложки обекти са установени цели хомоложни редове от регулярни i-алкани от i-C₁₂ до i-C₄₀ (ликопан). Присъствието на дълговерижни изо-алкани, също както и на нормални дълговерижни, се обяснява с участието на ОМ от сухоземна растителност.

Алтернативен източник на $i\text{-C}_{16}$ – $i\text{-C}_{30}$ в седиментите и нефта, може да са и някои бактерии.(Pillp, 1985). Максимално количество на регулярен $i\text{-C}_{25}$ алкан индикира лагунен тип соленоводни условия на отлагане.

Освен регулярни, във всички геоложки обекти се срещат и дълговерижни изопреноиди с нерегулярна структура. Те може да имат един от трите типа свързване: „глава към опашка“; „опашка към опашка“ и „глава към глава“. Сквалана е представител на съединенията със свързване тип „глава към опашка“ (виж структура.XII в т.2.3.).



Фигура 4.2. Условия на отлагане за ОВ в седиментите от Искърската карбонатна група (Пеева, непубл.данни)

Разпространени са и представителите на типа „глава към глава“, които се срещат в някои въглища.

Най-голяма популярност сред геолози и геохимици имат коефициентите, в които са включени регулярните $i\text{-C}_{19}$ (Пристиан; Pr) и $i\text{-C}_{20}$ (Фитан; Ph). Отношението Пр/Ф, а също така Пр/н- C_{17} и Ф/н- C_{18} дават информация за условията по време на седиментация и ранната диагенеза. Пр/Ф>1 сочи окислителен фациес, а по-голямо количество фитан се образува в редукционна среда, характерна за делтови или морски условия на седиментация.

Отношението Pr/Φ се влияе и от изходния тип ОВ. Обикновено $\text{Pr}/\Phi > 1$ когато основен източник на ОВ е сухоземната растителност, но е възможно и при значително участие на планктон.

Отношението $(i\text{-C}_{19} + n\text{-C}_{17}) / (i\text{-C}_{20} + n\text{-C}_{18})$ не се влияе от температурата. Всъщност различните геохимични задачи, които могат да се решат с помощта на Pr и Φ са добре отразени на графика 4.2. Тя е предложена за първи път от Огт през 1975г. Колкото по-ниски са стойностите на приложените отношения, толкова по-голяма е катагенетичната преобразуваност на ОВ (стрелката сочи към 0,1).

Интересно е да се отбележи, че има патентован коефициент, включващ изо-алкани (M.Smith, 1976). $\text{Ph}/(i\text{-C}_{16} + i\text{-C}_{18}) < 3$, показва генерация и емиграция на въглеводороди от нефтомайчина скала.

От другите изопренани намерени в геоложки обекти, определен геохимичен интерес представляват ботриококан ($i\text{-C}_{29}$) и тези, които имат Т-образна структура. Те може да се ползват като индикатори на определени, локални условия на седиментация (крайбрежни, затворени басейни с възсолена вода).

Други групи алкани: бициклични, трициклични също са установявани в почти всички геоложки обекти.

4.2 ВИСШИ БИОМАРКЕРИ: НАСИТЕНИ, АРОМАТНИ, ХЕТЕРОСЪЕДИНЕНИЯ

4.2.1 Висши наситени

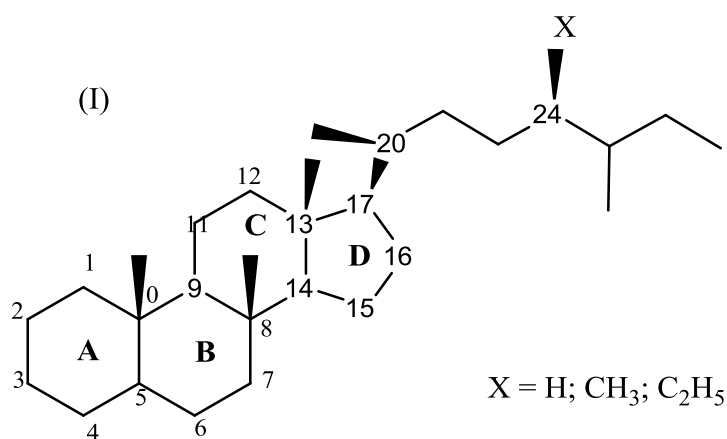
Съединенията, които фокусират вниманието на геохимиците са тетра- и пентацикличните алкани. Тетрацикличните алкани са известни с общото име *стерани*, а пентацикличните – *хопани*. Общото между тях е сложната структура, стереохимичните промени, все неща които изискват сложна апаратура и висококвалифицирани специалисти. Все пак информацията, която те съдържат, напълно си струва времето и цената. Тази информация честичко я наричат “отпечатък от палците”, поради високата ѝ специфичност.

След стотиците публикации посветени на съдържанието и разпределението на стерани и тритерпани в различни геоложки обекти, днес вече се знаят както прекурсорите им, така и най-вероятните пътища и фактори, в резултат на които се получават *геостерани* и *геохопани*.

СТЕРАНИ

Формулата на регулярните биостерани (I) е представена на другата страница.

Терминът регулярни означава, че техният въглероден скелет е същият като на природните им предшественици. Той е изграден от четири кондензирани наситени цикъла, като цикъл D съдържа пет въглеродни атома. Общият брой на въглеродните атоми варира от 27 до 30. Когато пръстените имат транс-свързване говорим за α -холестани. Природният холестеран се записва $5\alpha14\alpha17\alpha20R$ (фиг.4.3).



Природните прекурсори на стераните са стеролите, които се срещат в повечето висши сухоземни растения и във водораслите. Четирите стерола, съдържащи 27, 28, 29 и 30 въглеродни атома, са идентифицирани в редица фотосинтезиращи организми. От тях, по време на диагенезата, се получават четирите регулярни стерани, които се отбелязват $\alpha\alpha\alpha$ или дори $\alpha\alpha$. Всъщност, освен отсъствието на хидроксилна група и двойна връзка, структурите на новообразуваните стерани са идентични с предшествениците си. Всички те имат само 20R епимер, защото само такъв се продуцира от живите организми.

Под въздействието на различни фактори в седиментите по време на късната диагенеза и ранна катагенеза, настъпват стереохимични изменения: цис-свързване на пръстени C и D; епимеризация на C-17 и C-20. В резултат се образуват структурни изомери наречени **изостерани**: $5\alpha14\beta17\beta20R$ и $20S$ (фиг.4.4.и фиг.4.3.), които се бележат $\alpha\beta\beta$ или $\beta\beta$.

Трите вида изомери $\alpha\alpha$ (20R) и $\beta\beta$ (20R и 20S) се наричат регулярни.

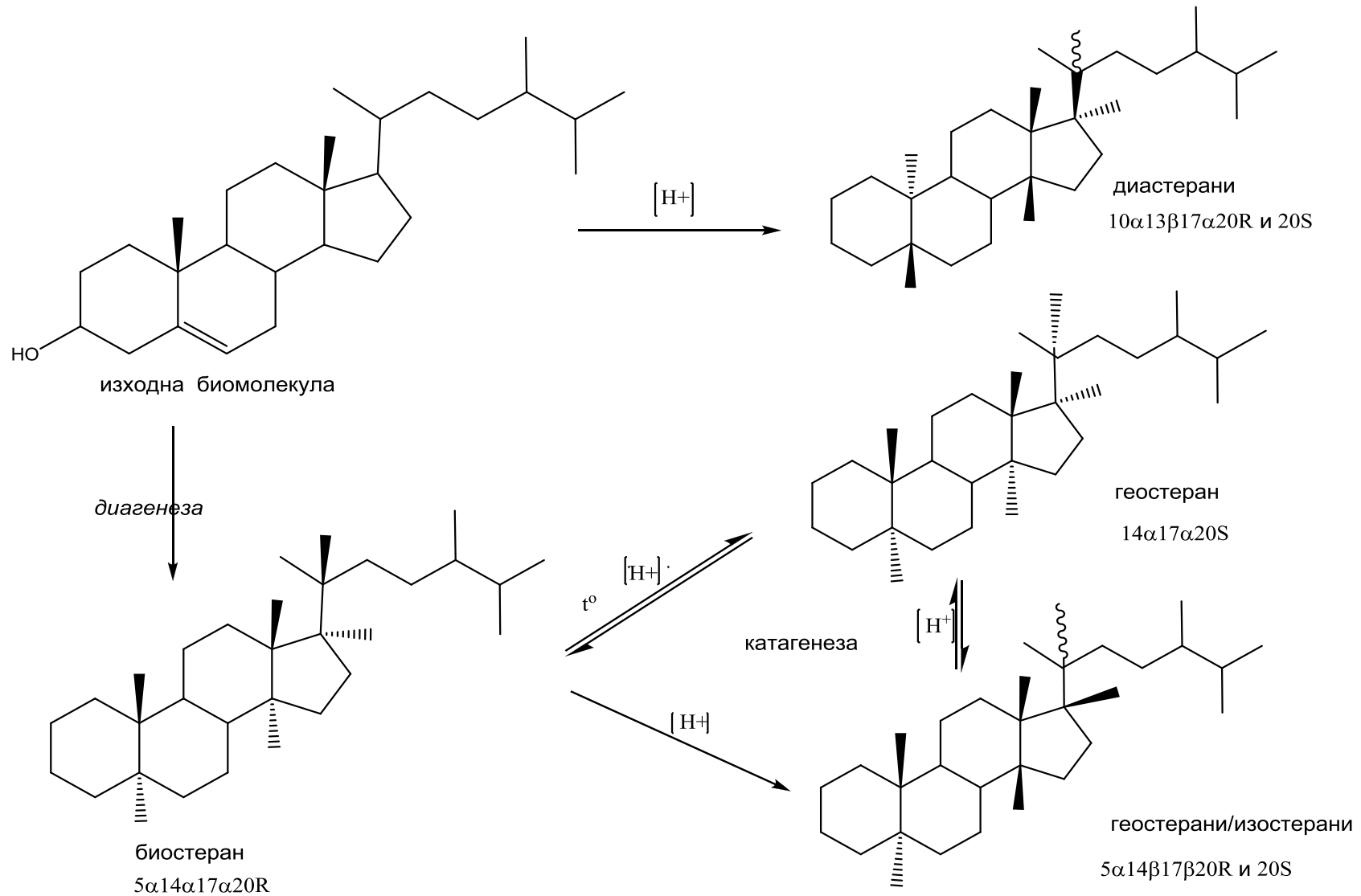
Установена е линейна зависимост между преобразуваността на ОВ (R_o) и концентрацията на изостерани ($\beta\beta$) при близки фациеси и тип ОВ. На тази база е предложен коефициент за зрялост K_m .

$$K_{\text{maturity}} = 14\beta_{20R} + 14\beta_{20S} / 5\alpha_{20R}$$

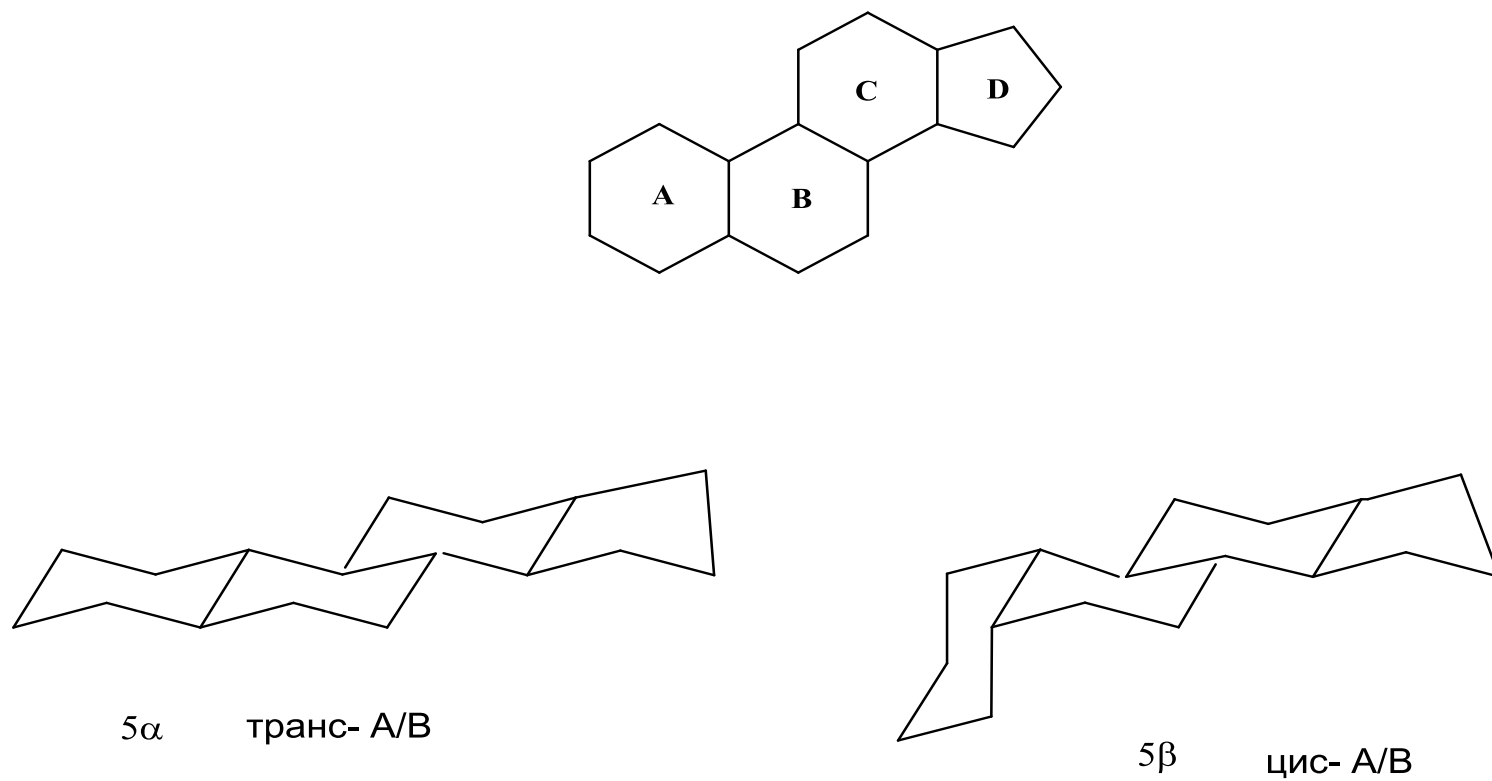
В резултат на прегрупиране – обикновено в присъствие на глинести минерали-катализатори – възникват **диастерани** (*diasteranes or rearranged*). При тях циклите А/В и С/Д имат транс-свързване. Най-често се срещат диастерани 13 β 17 α 20R и 20S (фиг.4.3.)

Естествено отсъствието и/или присъствието на съответния стеран C_{27} , C_{28} и C_{29} се обяснява с морския или сухоземен характер на изходната биомаса. Установено е, че количеството на въглеводороди със скелет на стеран е много ниско при континентален генезис. ОВ с морски произход (водорасли и планктон) се характеризира с присъствието на стерани $C_{27} - C_{30}$, като максимума обичайно е C_{27} . Създадена е триъгълна диаграма на база на количеството на всеки от трите стерана, която показва типа на изходната биомаса и условията на седиментация. На фиг. 4.5. е представен български нефт от различни находища (Пеева, 1997). Разбира се специфичните условия за дадени седименти може да се отразят върху количеството и разпределението на стераните.

Някои автори предлагат отношението между диастераните да се ползва като индикатор за миграция



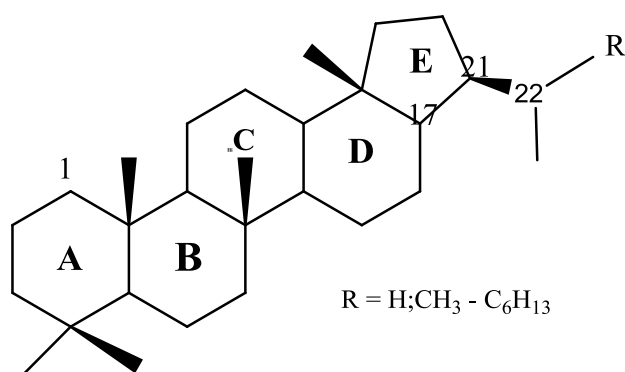
Фигура 4.3 Трансформация на изходните биостероли до геостерани (Philp, 1985)



Фигура 4.4. Стереохимично изображение на стерани с различно свързани пръстени

ТЕРПАНИ (ХОПАНИ)

Пентациклените терпани са любим обект за изследване в различни геоложки обекти. Тези от тях, които имат скелет на хопана са вездесъщи, за разлика от стераните. Тритерпаните се срещат в РОВ, битумолити, нефт, въглища, малт и твърди природни битуми. Това се обяснява с факта, че техните прекурсори са широко разпространени в различни бактерии, синьо-зелени водорасли, треви, папрати, лишей, мъхове и тропически дървета. На свой ред микроорганизмите съществуват при най-различни условия на отлагане.



(II)

Структурната формула на истинския хопан $C_{30}H_{52}$ (II), има два еписмера S и R при C-22, циклите A/B, B/C и C/D имат транс свързване; D/E – също транс свързване в природния биохопан. Биохопана съкратено се записва $17\beta(H)21\beta(H)$ или $\beta\beta$. Негов предшественик е тритерпеноид, който участва в изграждането на клетъчните мембрани на бактериите и съдържа хидроксилна група и двойна връзка.

Биохопанът е твърде неустойчив и затова се среща само в торф, битумолити, кафяви въглища и незряло РОВ, т.е. до $R^0 < 0,5\%$, поради което не представлява интерес за петролната геохимия.

Основния скелет на терпаните слабо се променя по време на диагенезата. Първата по-съществена стереохимична трансформация по време на ранната диагенеза се изразява в появата на $17\alpha(H), 21\beta(H)$ изомер. Той е наречен *геохопан*. С други думи биохопаните се трансформират в геохопани ($\alpha\beta$) през диагенезата и ранната катагенеза. На схемата (фиг.4.4) е представена трансформацията на изходните биомолекули с хопанов скелет, в условията на литогенезата. C_{35} тетрахидороксихопан се среща в различни организми и съвременни утайки

Тритерпаните образуват няколко фамилии, групирани според броя на пръстените, които ги изграждат. Най-разпространени и съответно най-добре изучени са представителите с пет броя цикли и оттук името пентациклични. Повечето съединения съдържат от 27 до 35 въглеродни атома, но са идентифицирани и такива включващи до 40 въглеродни атома. Обикновено ги делят на хопани и не-хопани. Тези които съдържат петатомен цикъл и имат конфигурация $\alpha\beta$ са известни като **хопани**, а по-висшите хомолози C_{31} - C_{35} често биват наричани и **хомохопани**. Пентацикличните терпани с конфигурация $17\beta 21\alpha$ ($\beta\alpha$) са известни с името **моретани**. Моретаните обичайно съдържат от 29 до 35 въглеродни атома. Като техни прекурсори много учени сочат висшите сухоземни растения.

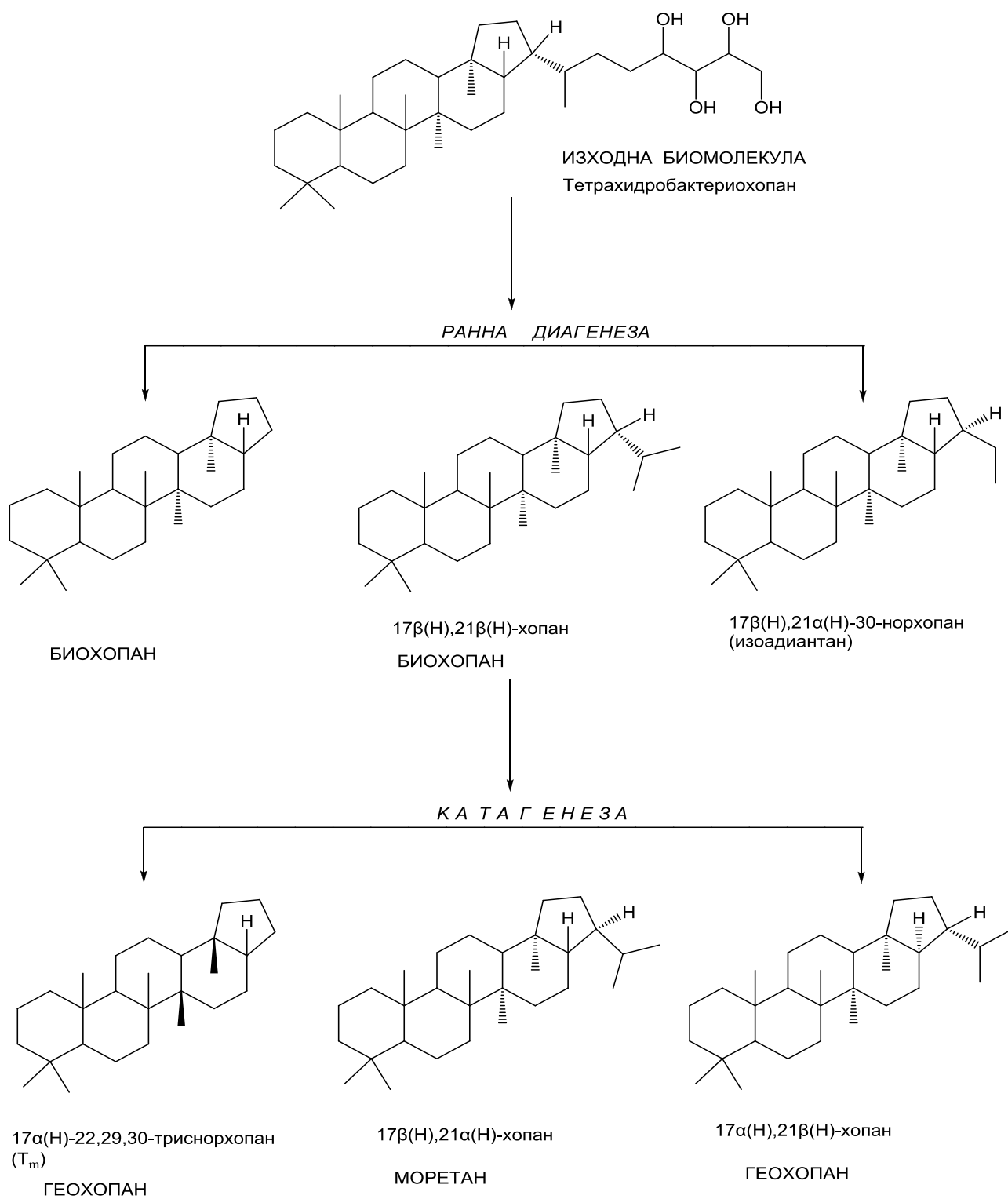
Друга група са трицикличните терпани, които са по-слабо разпространени. Те съдържат само три пръстена. Броят въглеродни атоми варира от 21 до 40, но обикновено доминират тези с 25.

Най-рядко срещана и съответно предизвикваща най-слаб интерес е фамилията включваща съединения, чийто скелет е изграден от четири броя пръстени.

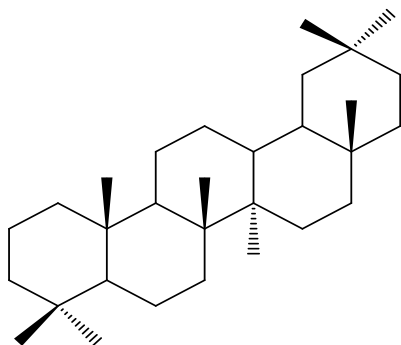
Разпределението на хопаните е “пръстов отпечатък” за даден район и седиментационен басейн. В изкопаемите горива те присъстват като хомоложен ред C_{27} – C_{35} . Най-характерен показател е отношението (адиантан) C_{29}/C_{30} (хопан) и отсъствието на хомолога C_{28} . Този хомолог отсъства в много битумоиди и нефт от различни находища и басейни.

Когато екстрахируемото ОВ съдържа голямо количество биохопани ($\beta\beta$), седиментите не са достигнали главната зона на нефтообразуване

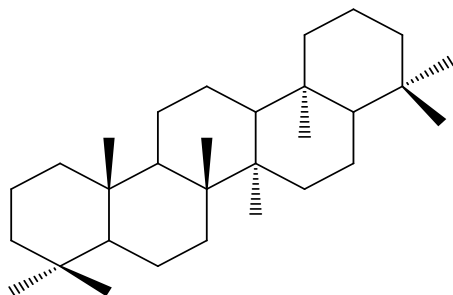
Освен хопаните съществуват и други пентациклични терпани, които се ползват като биомаркери. Те спадат към не-хопаните и са от фамилиите на олеанана (III), лупана, церана (IV), фернана и урсана. При тях петият цикъл **Е** може да е изграден, както от пет, така и от шест атоми. Всички те индикират присъствие на висша сухоземна растителност, а понякога и геоложката възраст на изходния органичен материал. На територията на България χ -церан е установен в РОВ от долно-юрски седиментни скали (Пеева, 1997) и в значително по-младите олигоценски скали от Долнокамчийското понижение (Пеева, 1993).



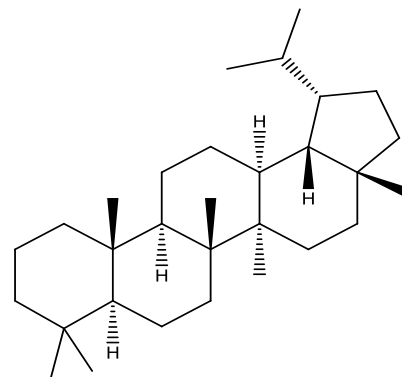
Фигура 4.5. Най-вероятни пътища за трансформация на хопани



(III) 18-олеанан



(IV) γ -церан

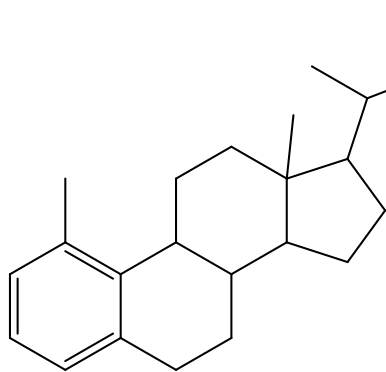


(V) лупан

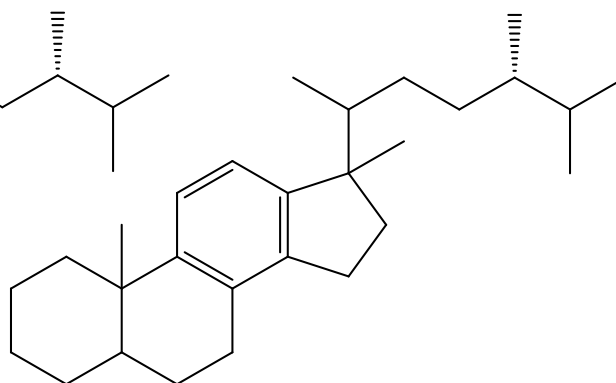
Присъствието на γ -церан, според доста автори, индикира повишена соленост на водния басейн в който се е отлагал органичния материал.

4.2.2 Висши ароматни и хетероатомни биомаркери

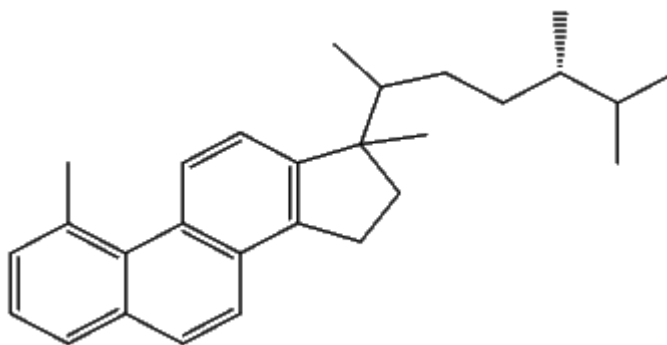
В геоложки обекти са установени моно-, би-, три- и полиароматни въглеводороди, както и такива с хибриден характер, т.е. съдържащи ароматни и наситени пръстени. Не рядко в някои от наситените цикли е включен хетероатом. Някои от тези хибридни молекули притежават скелета на наситените биомаркери и тогава се говори за моноароматни (структури VI и VII) или триароматни стерани (структура VIII).



(VI)



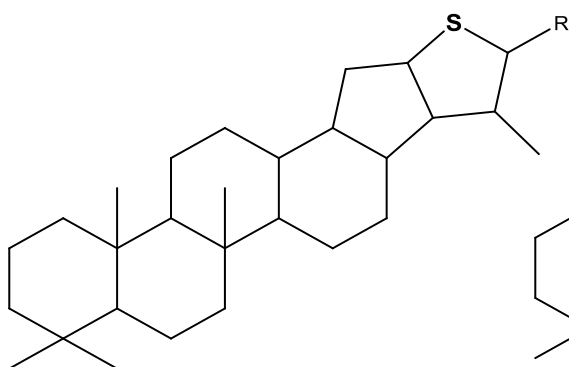
(VII)



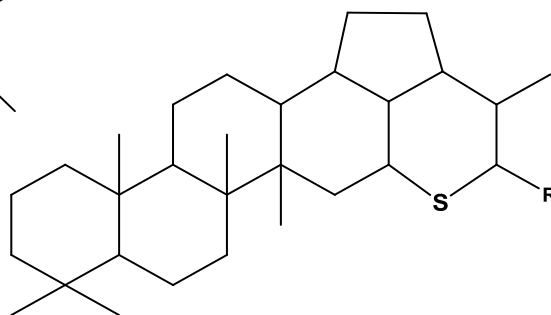
(VIII)

В суровия нефт обикновено преобладава съединението с С-ароматен пръстен (структура VII) над това в което е ароматизиран А пръстена (структура VI). Предполага се, че тези съединения се получават по време на катагенетичните промени, т.е. под въздействие на температура и налягане, а други автори приемат, че те се получават директно от природните стероиди в присъствие на глинести минерали.

Съединения със скелета на тритерпаните освен ароматен пръстен, може да съдържат и хетероатом. Установени са цели хомоложни серии от шестпръстенни тритерпани със сяра в един от пръстените (структури IX и X), в нефт от басейна Алберта (Канада). Наричат ги хопан-сулфиди.

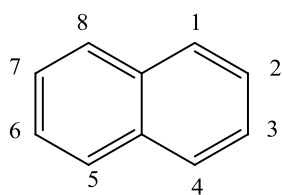


(IX)

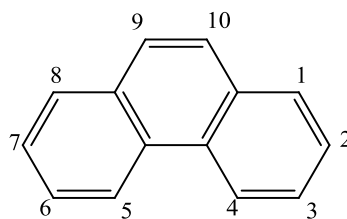


(X)

От ароматните ВВ, вниманието на геохимиците привличат *нафталина* (XI) и *фенантрена* (XII), и съответно техните производни. Установено е, че съдържанията на нафталина и фенантрена са чувствително по-ниски от концентрацията на метил- и етил- производните им.

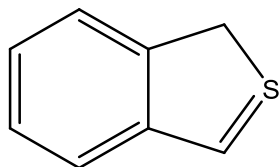


нафталин (XI)

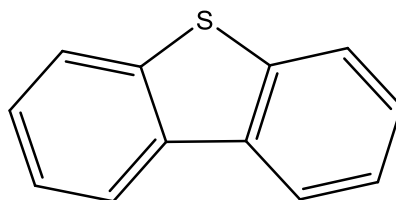


фенантрен (XII)

Първоначално е установено, че количествата на нафталин, фенантрен, бензотиофен (XIII) и дибензотиофен (XIV), както и на техните алкилпроизводни, се променя при нарастване степента на катагенетична преобразуваност. Добра корелация между параметрите базирани на количествата ароматни ВВ в екстракти от скали и



бензотиофен (XIII)

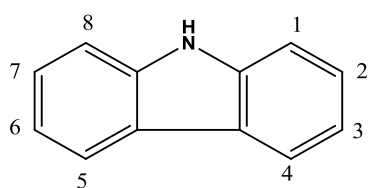


дибензотиофен (XIV)

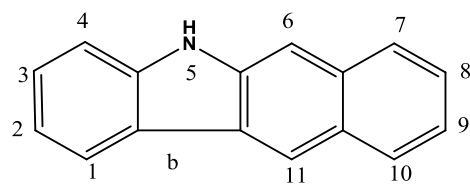
въглища и зрелостта, съществува в диапазона R^0 от 0,7% до 1,3%. На по-късен етап е изследвано влиянието на изходния тип на органичното вещество върху тези промени при това в доста по-широк диапазон от 0,45% до 2,5% (Radke M., et al., 1980, 1982, 1983, 1984, 1986). Предложени са индекси, метилнафталинов, метилфенантренов и метилдибензотиофенов, които отразяват степента на зрялост на изследвания геоложки обект.

Други хибридни структури привлекли вниманието на геохимиците са *карбазол* (XV), *бензокарбазоли* (трите структури XVI) и *дибензокарбазолите*, както и техните алкилзаместени производни. Тези съединения съдържат азотен атом, ароматен и наситен пръстени. Що се отнася до алкилните заместители, те може да са един, два, но най-често са четири на брой. Карбазолите и другите съединения от тяхната група се причисляват към групата на неутралните азотни съединения съдържащи се в нефта.

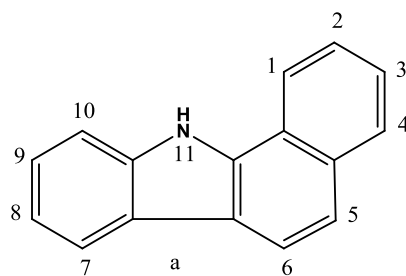
Тяхното присъствие, отбелязано за първи път през 1960 година, е повсеместно. Срещат се във въглища, нефт, битумолити, екстрахирано от скали органично вещество, макар че количеството им е много малко (обикновено <1%).



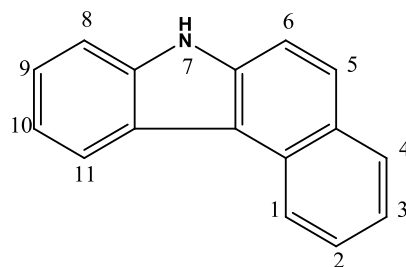
Карбазол (XV)



бензо(б)карбазол (XVI)



бензо(а)карбазол (XVI)



бензо(с)карбазол (XVI)

Изследванията на нефт от различни находища, с различна геоложка възраст и различен тип продуциращо органично вещество, категорично показват значително преобладаване на структурите с ъглово разположение на пръстените (бензо-а- и бензо-с-карбазоли) над тази с права структура (Dorbon et al., 1984). Алкилкарбазолите изследвани в същата работа, сочат доминиране на метил- и диметилкарбазоли. Тези заключения са потвърдени и от други изследователи, които свързват разпределението на карбазолите с условията на отлагане (Oldenburg et al., 1999). По-късни изследвания на китайски учени (Chen et al., 2008) сочат, че от трите изомера термодинамически най-нестабилен е бензо(с)карбазол.

4.3 ПРИЛОЖЕНИЕ НА БИОМАРКЕРИ

Първоначално наличието на биомаркери в даден геоложки обект е възприемано, като възможност да се подкрепи или отхвърли органичната теория за произхода на нефта, чрез максимално точно определяне типа на изходната продуцираща маса. С натрупване на данни от изследвания, постепенно се осъзнава, че биомаркерите носят разнообразна, но винаги ценна информация и чрез тях може да се решат множество геолого-геохимични задачи, както и практически проблеми на търсенето и добива на нефт и газ. Днес съществуват и се

прилагат редица отделни показатели, много коефициенти, както и графични изображения, които ползват за основа закономерностите в качественото и количествено разпределение на отделните класове биомаркери. На биомаркерите и тяхното приложение са посветени огромно количество отделни публикации, както и цели монографии от учени с различна националност (Петров, А., 1984, 1990; 1994; Арефьев, О.А. и др., 1992; Mackenzie, A.S., 1984; Philp, R., 1985a,b, 1997; Waples, D., T. Machihara. 1992; Peters, K.E. et al., 1989, 1990, 1995, 2005).

4.3.1 Индикатори за тип на ОМ и фациеси

Типа на изходната биомаса предопределя както доминиращия вид на генерираните ВВ (течни или газообразни), така и генерационния потенциал на седиментите. По тази причина едни от първите въведени в практиката геохимични индикатори и коефициенти са за определяне доминиращия тип на изходния ОМ. Разбира се, за повечето от биомаркерите в природата съществуват различни, повече от един, прекурсори и е възможно те да идват от твърде различни видове организми, които живеят при най-разнообразни условия. Това налага при интерпретацията да се отчита целия комплекс данни получени от различните класове биомаркери, като е добре да се вземат предвид и данни получени чрез други методи.

Коефициентите свързани с разпределението на *n*-алкани, такива като: начален и краен присъстващ хомолог, местоположение на максимума, Нечетни/Четни в целия интервал, $СРІ$, $n-C_{17}/n-C_{27}$, са първите които започват да се използват (края на 50^{те} и началото на 60^{те} години на XX век). Когато към тях се добавят и закономерностите в разпределението на изопреноидните алкани, вече може да се определят и условията по време на отлагането и диагенезата. С особена популярност се ползват съединенията Пристан ($i-C_{19}$; Pr) и Фитан ($i-C_{20}$; Ph). (виж т.4.1.2).

Естествено, освен разпределението на верижните алкани, типа на изходната биомаса и фациеса могат да се определят и с помощта на висшите наситени биомаркери, т.е. чрез разпределението на стерани и тритерпани.

Регулярните природни стероли C_{27} - C_{29} и съответстващите им стерани, които са характерни за определени живи организми се свързват и със специфични условия на отлагане. Доминирането на регулярен **стерол** C_{29} е резултат от преобладаващото присъствие на сухоземна растителност. Високото съдържание на морски фитопланктон в изходната биомаса обяснява преобладаването на регулярен стерол (стеран) C_{27} . Отлагане в езерни условия, където делът на специфичния фитопланктон е значителен (от вида на диатомовите

водорасли) рефлектира във високото относително съдържание на **стеран** C₂₈ (фиг.4.5.). Отношението C₂₈/C₂₉ определено може да се ползва като индикатор за изходния тип ОМ и условия на отлагане (Peter et al., 2005). Добре е инетрипрецията на диаграмата, да бъде подкрепена от други геоложки данни.

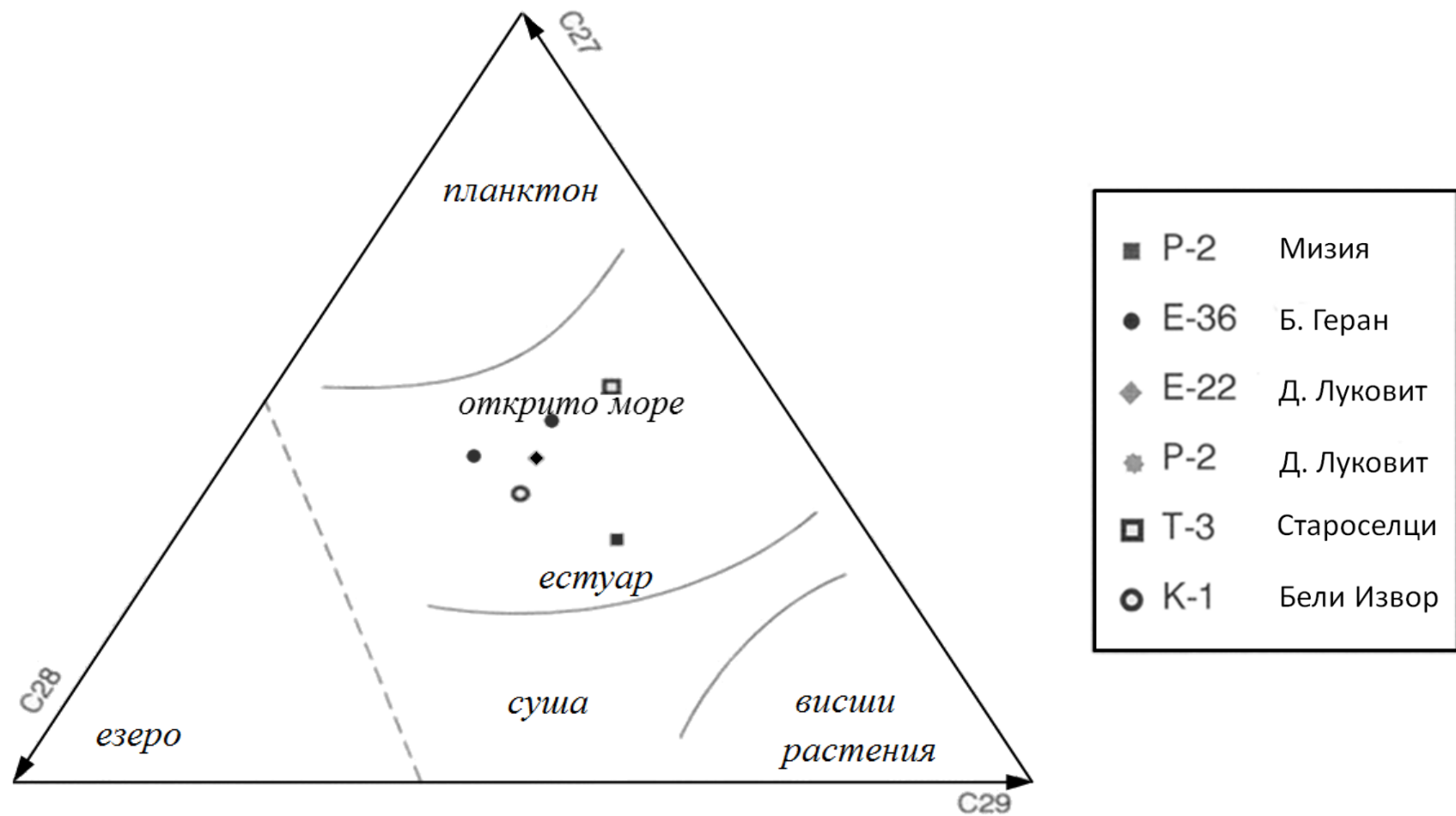
Относителното количество на диастераните показва по-силна връзка с литологията на седиментите, отколкото с условията на отлагане. Тази зависимост най-опростено може да се сведе до кластични и некластични седименти или до съдържание на глина в седиментите. Някои автори допускат, че окислително-редукционния потенциал на средата, също оказва влияние на отношението диастерани/стерани.

Пентацикличните терпани също се използват при решаването на задачи свързани с изходния тип на ОВ, макар задачата тук да е още по-сложна поради техния предимно микробиален произход. Двата хопана, които присъстват в най-големи количества в почти всички геоложки проби са адиантан C₂₉17α(H) и C₃₀17α(H)-хопан. Обичайното им съотношение е 2:1, което доста затруднява използването им като индикатори за условия на отлагане. За разлика от C₂₉ и C₃₀, количествата по-висши хомолози C₃₁-C₃₅ 17α(H)-хопани, т.е. **хомохопаните** показват значителни различия в различни обекти, като съотношенията между тях се менят. Техен прекурсор, най-вероятно е бактериохопанететрол. Това ги прави ценни индикатори за условия на отлагане. Обичайното им разпределение, плавно намаляване на количествата от C₃₁ към C₃₅ се свързва с кластичен фациес, а необичайно високо съдържание на C₃₅ говори за морски-карбонатен или евапоритен фациес. Във всички случаи, отношение C₃₅/C₃₄ се препоръчва за индикатор на морски условия на отлагане с нисък окислително-редукционен потенциал. Концентрацията на C₃₁ хомохопан и отношението Пр/Ф се корелират добре, което говори за връзка с диагенетичните условия.

Особено популярен е индекса T_m/T_s

$$\frac{17\alpha - 22,29,30\text{триснорхопан}}{18\alpha - 22,29,30\text{триснорхопан}} = T_m/T_s$$

Първоначално е установена добрата корелация между стойностите на този индекс и отражателната способност на витринита. По-късно доста изследователи забелязват връзка между отношението T_m/T_s и литологията. Високи относителни



Фигура 4.6. Триъгълна диаграма за условия на седиментация за български нефт според количеството на стераните в него

стойности обикновено са характерни за карбонатни морски фации, но не винаги връзката е ясна.

Друг пентацикличесен терпан, който може за се ползва като индикатор за условия на отлагане е гамацера. Негов източник са примитивни организми, разпространени в езера със солена вода, но не и в пресноводни езера. Установена е обратнопропорционална връзка между съдържанието на гамацера и отношението Пр/Ф, което също говори за необичайни окислителни или солени фации.

Олеанани се намират в седименти отлагали се при делтови или евапоритно-езерни фации. Всички седименти са с Неозойска и/или Късно-кредна възраст. Това се обяснява с факта, че сухоземните растения от които произхождат са широко разпространени през Късната Креда. Двата най-често срещани, $18\alpha(\text{H})$ и $18\beta(\text{H})$ -олеанани, когато присъстват обичайно са доминиращи над другите тритерпани.

Количеството, абсолютно и относително на стераните и тритерпаните варира в широки граници. Прието е, че отношението **тритерпани/стерани** зависи преди всичко от фацията. Този коефициент е по-лесен за изчисление, за разлика от съдържанието на индивидуалните биомаркери, но и с него трябва да се работи внимателно. Препоръчително е неговите стойности да се интерпретират съвместно с абсолютните количества на стераните и тритерпаните. Високите общи съдържания и високи стойности на отношението тритерпани/стерани (≥ 20) говори за значителен дял на бактериалната маса. Обратното, ниски стойности на отношението тритерпани/стерани (≤ 10) съвместно с ниски абсолютни съдържания на стерани и тритерпани, индикира преобладаване на висша растителност и гъби в изходната биомаса.

Някои от вече описаните коефициенти и отделни биомаркери се ползват и като „евапоритни молекулни маркери”. Към тях се отнасят: ниско отношение на n -алкани Четни/Нечетни; присъствието на регулярни $i\text{-C}_{25}$ и $i\text{-C}_{30}$; много ниски стойности на отношението Пр/Ф ($\leq 0,2$); необичайно разпределение на хомохопаните ($\text{C}_{35} > \text{C}_{34} > \text{C}_{33}$); тритерпани/стерани < 1 ; значителни количества на γ -цера; високи концентрации на 4-диметилпрегнан и 4-диметилхомопрегнан. Повечето от описаните в литературата евапоритни маркери кореспондират с морско-карбонатен фация, но доста от тях се срещат и в солени или хипер солени езерни условия на отлагане.

Ароматните биомаркери участват при определяне типа на изходното органично вещество. **Ретенът**, който всъщност е 1-метил-7-изопропилфенантрен, е широко разпространен в геоложки обекти. Обичайно той се възприема като индикатор на

висша растителност и по-точно на иглолистна растителност. Китайски учени (Zhang et al., 1999) са идентифицирали ретен и 9-метил ретен, при това концентрациите са високи, в силурски карбонати, което навежда на мисълта, че освен висша растения ретенът вероятно има и друг прекурсор.

Хетероатомните биомаркери също играят ролята на индикатори за определен фациес. Тяхното присъствие често характеризира определени условия на седиментация. Така сяросъдържащите биомаркери се свързват със сухоземни, езерени фациеси. В различни басейни в Китай, нефтът характеризиращ се със сухоземен произход съдържа алкилбензотиофени, тиохопани, алкилтиолани. Отношението **дибензотиофен/фенантрен** може да се използва като индикатор за литологията на производящите скали. Стойност по-висока от 1 сочи карбонатни седименти, докато <1 показва преобладаване на глинести съставки в нефтомайчините скали.

След изследване на 100 нефтени проби от три различни нефтени басейни в Китай, през 2010 година авторите (Min Zhang and P. Philp) предлагат отношенията

$$\frac{\text{дибензотиофенкое}}{\text{флуорен}} \quad \text{и} \quad \frac{\text{дибензофуран}}{\text{флуорен}}$$

да се прилагат при определяне на генетичния тип на нефта и условията на отлагане. Те установяват, че съдържанието на диароматни съединения (бифенил и нафталин) е най-ниско в „морски“, а най-високо в „заблатен“ нефт, т.е. нефт чийто изходен ОМ се е отлагал в съответните водни басейни, море или мочурище.

Разпределението на азотсъдържащите биомаркери, по-точно бензокарбазолите също се влияе от типа на изходната биомаса (Clegg, H. et al., 1998) и условията на отлагане. Идентифицираните във всички изследвани геоложки обекти, бензо(а)- и бензо(с)карбазоли се свързват с морско-карбонатни и морско-кластични седименти. Смята се, че техни прекурсори може да са както сухоземни, така и морски организми. Най-рядко срещания бензо(б)карбазол кореспондира единствено със сухоземна растителност и е типичен за континентално-делтови условия на отлагане. В чисто морски седименти просто отсъства. (Oldenburg, T. et al., 1999).

Хетероатомни съединения, които съдържат в молекулата си едновременно азот и сяра са идентифицирани в 13 броя нефтени проби и в екстракти от източникови

скали. Китайски изследователи изучават тази група съединения (бензотиазоли) и предлагат тяхното разпределение да се използва като индикатор за условия на отлагане.

4.3.2 Индикатори за преобразуваност „зрялост“

Основната разлика между използването на биомаркери и другите методи на база анализи на отделни части от керогена (отражателна способност на витринита, TAI, SCI) за определяне преобразуваността на ОВ, е в това, че биомаркерите са част от подвижни фази. С други думи, първо трябва да се определи дали ЕОМ (битумоидът) е сингенетичен за изследваните скали и това да се има предвид при интерпретацията. Напълно възможно е зрелостта на ОВ, определена чрез биомаркерите, да е различна от тази на вместиците го скали, когато ОВ е алохтонно. Температурата на резервоарните скали пък оказва влияние върху зрелостта на нефта в тях, като може да я променя.

Един от най-популярните биомаркерни коефициенти за определяне преобразуваността на ОВ, използва количествата на двете епимерни форми (20R и 20S) на $\alpha\alpha$ стераните. Наричат го $K_{\text{зрялост}}$ или просто **20S/ (20S+20R)**. Принципно може да се използват промените в количествата на епимерите 20S и 20R, за който и да е от трите C₂₇, C₂₈ и C₂₉ стерани. На практика най-удобно и най-точно се работи с този $\alpha\alpha$ -стеран, който присъства в най-големи концентрации в изследваната проба. Повечето геохимици приемат, че началното отношение 20S/ (20S+20R), т.е. когато температурата започва да влияе, е равно на 0,00, пренебрегвайки възможността по време на диагенезата все пак да са се образували малки количества от S епимера. В повечето случаи грешката е пренебрежимо малка, но е добре тази възможност да се има предвид. Доверителният интервал за работа с този коефициент е $R^0 = 0.40\% \div 0.70\%$.

Други два параметър за зрялост използващи стереохимичните изменения на стераните са известни като **$\beta\beta/\alpha\alpha$** и **диастерани/регулярни стерани** [$13\beta 17\alpha 20R + 20S/\alpha\alpha + \beta\beta$]. Все пак тяхното самостоятелно използване не е препоръчително, поради високото влияние на диагенетичните условия върху крайния резултат. При хипер солен фациес, коефициентът $\beta\beta/\alpha\alpha$ има ненормално високи стойности, а стойностите на диастерани/регулярни стерани обичайно се променя при промяна литологията на

изследваните седименти, т.е. сравнение може да се прави само за проби с еднаква литология.

Двете епимерни форми 22R и 22S на хомохопаните C_{31} - C_{35} , също както при стераните могат да се ползват за определяне преобразуваността на ОВ. Коефициентът се записва като **22S/ (22S+22R)**. Неговите стойности обичайно се пресмятат като се ползват епимерите на хомохопана C_{31} , макар че могат да се ползват епимерите на който и да е член на хомоложната серия.

Друг популярен индекс за преобразуваност е T_m/T_s , въпреки че върху неговите стойности, както вече стана дума, влияе и типа на изходната биомаса. Хопан наречен T_s не се влияе от температурата, докато T_m завършва напълно трансформацията си по време на катагенезата. Когато се вземе предвид геохимичния фациес, този индекс показва степента на катагенетична преобразуваност на изследваната органика. За нефта неговите стойности варират от 0,08 до 0,12.

Отношението **моретан/хопан** ($C_{29}\beta\alpha/C_{29}\alpha\beta$) също има ниски стойности в „зрял“ нефт. То варира в рамките 0,03 до 0,06 в цяла серия, но в нефт от по-млади скали, където температурата е въздействала по-кратко време, нараства до 0,1-0,3. Началните стойности на този параметър варират от 0,5 до 1,0, в редки случаи и >1 . Въобще, ако отношението моретан/хопан е по-високо от 0,2, то изследваната органика има $R^0 < 0,6\%$, или с други думи това е индикатор за „незрялост“, ОВ все още не е навлязло в ГЗН.

При степен на катагенеза по-висока от MK_3 ($R^0 > 1,1$), т.е. извън главната зона на нефтообразуване нараства геохимичната роля на биомаркерите, които съдържат ароматни ядра в структурата си. В нефтения прозорец, концентрацията на моноароматни стерани и тритерпани намалява от 15,00% на 10,00%, а количеството на алкилнафталините и алкилфенантрените нараства от 14,00% до 25,00% и повече (Tissot et al., 1978). За по-голяма сигурност, при определяне зрелостта в главната зона на газообразуване се ползват метил- и диметилфенантрени. Индикатор, който добре се корелира със стойностите за отражателната способност на витринита в сравнително широк интервал, е така нареченият Метилфенантренов индекс (MPI). Той се базира на промените в съотношенията между различни метилпроизводни на фенантрена (Radke et al., 1986). С други думи това е индекс използващ ароматни биомаркери.

$$\text{MPI 1} = \frac{1,5(2\text{МФ} + 3\text{МФ})}{\text{Ф} + 1\text{МФ} + 9\text{МФ}}$$

$$\text{MPI1} = \frac{1.5(2\text{MP} + 3\text{MP})}{\text{P} + 1\text{MP} + 9\text{MP}}$$

английско изписване

Ф – фенантрен (P; Phenanthren)

1-МФ – 1-метилфенантрен

2-МФ – 2-метилфенантрен

3-МФ – 3-метилфенантрен

9-МФ – 9-метилфенантрен

Този индекс линейно нараства с нарастване отражателната способност на витринита до 1,35%, след което плавно намалява. Особено ясна е зависимостта за ОВ от III тип, докато за II тип не е така добре изразена и за това е по-добре да не се прилага.

В същата работа са изследвани и други ароматни биомаркери (нафталин и метилпроизводните му), както и хетероатомни биомаркери, по-точно сяросъдържащи. Установено е, че и за двата типа - II и III - ОВ, напълно коректно може да се прилага индекс на база съдържанието на метилдибензотиофени, който позволява да се разграничи зряло от незряло ОВ. Стойността на МДБТ започва да нараства при достигане на $R_0=0,55$, като скокообразно достига максимални стойности в ГЗН (около $R_0=0,85\%$). Това се обяснява с факта, че 4-метилизомера е термически по-устойчив от 1-метилизомера.

$$\text{МДБТ} = \frac{4\text{Метилдибензотиофен (4 MDBT)}}{1\text{Метилдибензотиофен (1MDBT)}} = \text{MDR}$$

Други хетероатомни биомаркери, привлекли вниманието на геохимиците, са азотсъдържащите бензокарбазоли. Количествата на трите изомера се контролира от изходния тип на биомасата, но те притежават различна устойчивост спрямо температурата. Това прави отношенията между тях много подходящи за индикатори на зрелостта. С нарастване степента на катагенеза, концентрациите на бензо(а)карбазол и банзо(с)карбазол също нарастват до около $R^0 = 0,85\%$, след което започват да намаляват.

$$K_{\text{бкз}} = \frac{\text{бензо(а)карбазол}}{\text{бензо(а)карбазол} + \text{бензо(с)карбазол}}$$

Според доста автори, този коефициент се контролира преди всичко от температурата, като определено нараства в интервала $R^0 = 0,6 \div 0,9\%$. (Clegg et al., 1998; Bennett et al., 2002).

Всички биомаркери и различните показатели отразяващи техните абсолютни и относителни концентрации, както и отношенията между тях, дават възможност за точна корелация между нефт от: различни пластове в едно находище; от различни находища в един седиментационен басейн; от резервоарни скали с различна възраст в един басейн; както и между нефт – изходно ОВ, т.е. потенциални източникови скали.

Биомаркери може да се приложат и при определяне геоложката възраст на изходното за даден нефт ОВ. Сред нефт с морски произход, от различно с различна възраст са отбелязани интересни закономерности за разпределението на стераните C_{28}/C_{29} . Нефтът с по-голяма възраст, палеозой-триас се характеризират със силно проеобладване на C_{29} и по-ниски концентрации на стеран C_{28} . Съответно отношението $C_{28}/C_{29} \geq 0,5$. В нефт с юрска или долно-кредна възраст, периоди когато нараства количеството на вероятните прекурсори на стерол C_{28} (диатоми, динофлагелати) отношението C_{28}/C_{29} вече достига единица (Grantham P., L.Wakefield, 1988).

Индикатори на база разгледаните биомаркери (н-алкани, изопреноидни алкани, стерани, хопани, бензотиофени и бензокарбазоли) се ползват и при такива изключително сложни задачи, като дестинация и изминато разстояние от нефтената фаза по време на вторичната миграция, а също и за определяне нивото на биодеградация на въглеводородните акумулации в резервоарните скали (тези въпроси се разглеждат в следващите глави).

Биомаркерите са носители на ценна информация, но с нея трябва да се работи много внимателно, като е хубаво получената чрез тях информация да се съпостави с такава, получена чрез други методи.

Закономерностите в качественото и количествено разпределение на различните класове биомаркери се използват при решаването на много геохимични задачи, както научни, така и чисто практически:

- Корелации нефт-нефт; нефт- потенциални източникови скали;
- Определяне типа на изходното ОВ (морско, континентално, крайбрежно-лагунно)
- Определяне степента на зрялост
- Определяне на фациалната обстановка по време на диагенезата: карбонатни или теригенни седименти, соленост на водата в седиментационния басейн, окислителна или редукционна обстановка;
- Степен и мащаби на биодеградация на нефта в находището;
- Определяне геоложката възраст на нефта, по-точно възрастта на продуциралото го ОВ;
- Миграционни процеси

ГЛАВА 5. МИГРАЦИЯ НА НЕФТА И ГАЗА

Миграция - този природен феномен е забелязан от хората още в древността, но едва в XIX век са оставени първите записани научни наблюдения. Редица естествоизпитатели описват газо-нефтопроявления в различни участъци от земната кора.

През последните години са открити повече от 150 находища в Западен Сибир, предимно в битуминозни глинести седименти, които са се сформирали на мястото на генерация на въглеводородните фази, т.е. миграция там не е протичала. Това обаче представлява изключение от правилото, тъй като *миграцията*, т.е. придвижването на нефтени компоненти в скали, е един от основните постулати на всички теории за произхода на нефта. Друго обяснение за големите натрупвания от нефт в скали-резервоари, които са бедни на органично вещество, за сега няма.

Придвижването, водещо до акумулация и/или разсейване на течни и газообразни въглеводороди е повсеместно явление в литосферата. Миграционните процеси протичат много бавно, за човешките представи, вероятно 2 – 3 километра за период от милиони години.

5.1 ФАКТОРИ ВЛИЯЕЩИ ВЪРХУ МИГРАЦИЯТА

Различните компоненти на ОВ имат различна миграционна способност. Тя се определя от вътрешни и външни фактори.

Естествено, при еднакви други условия, различните съединения имат различни миграционни способности, които се определят от вътрешни фактори към които спадат техния *химичен състав*, *големината* и пространствената *структура* на молекулата им. Най-подвижни при всички случаи се явяват молекулите с най-малка маса от даден хомоложен ред и с най-малък обем при една и съща маса. Газообразните съединения са по-подвижни от течните.

Сложността на миграционните процеси се определя от факта, че „еднакви други условия” в природата не съществуват. Такива условия се моделират експериментално с цел изучаване миграционните способности на различните типове и класове съединения, участващи в състава на нефта: въглеводороди (верижни-с права или

разклонена верига, циклични, ароматни), хетероатомни съединения, смоли и асфалтени; както и изомерите на конкретен биомаркер.

Външните фактори, които подпомагат или затрудняват, придвижването на генерираните от РОВ нефтени компоненти са геоложките характеристики на даден седиментационен басейн. Те се делят на няколко големи групи:

- *тектонски* – тип и интензивност на движенията, определящи наклона на пластовете и напукаността на скалите, наличието на разломи и др.
- *литоложки* – еднородност, сорбционни свойства на скалите, минерален състав на скалите, проникваемост, електоромагнитност, еластичност;
- *хидрогеоложки* – генезис на водите, състав и концентрация на соли, наличие на повърхностно-активни вещества, наличие на водоразтворени газове, рН на водите, хидрофобност на седиментите;
- гравитационно и геостатично *наляган*,
- *геотермичен градиент*.

Обикновено се набелязват два етапа в придвижване на прото-нефта до възникването на находище: първична миграция и вторична миграция.

5.2 ПЪРВИЧНА МИГРАЦИЯ

Първична миграция се нарича предвижването и концентрацията до капко-течно състояние на битуминозните компоненти от разсеяното в скалите ОВ. Следите от първична миграция са един от основните диагностични признаци за нефтопроизводящи седименти. Самата първична миграция се диагностицира по появата на паравтохтонни битумоиди в дадена литостратиграфска единица (свита). Този тип въглеводороди са генерирани в същата свита, но вече са се откъснали от продуциралото ги ОВ и се намират в по-проницаемите пачки на свитата. Тяхната поява е основният показател за развитие на първично-миграционни процеси.

Механизми и направление

Върху първичната миграция влияят редица геоложки фактори: литоложки, тектонски и хидрогеоложки. Специфичната, за даден район, комбинация от тези фактори, превръща първичната миграция във феномен. На това се дължат и многогодишните дискусии и спорове по въпроса за първичната миграция

Придвижването на продуцирания нефт може да се извършва по няколко начина:

- Миграция в колоиден (мицелен) разтвор;
- По мрежата, образувана от органичното вещество;
- В газова фаза
- В истински (молекулен) разтвор;
- В нефтена фаза
- Чрез дифузия

Всички тези механизми имат своето място в природата и дълги години са обект на изучаване от много изследователи, в различни страни.

Дифузията е процес, който води до изравняване концентрацията на съответното вещество в определен обем, с други думи тя протича в посока на най-ниската концентрация. Първичната миграция, осъществяваща се чрез дифузия обикновено се смята за фактор без голямо значение, поради ниските скорости на дифузия на течните въглеводороди. Въпреки това, дифузията подпомага първичната миграция именно чрез малката си скорост. Тя е достатъчна за откъсване на новообразуваните течни и твърди въглеводороди от изходното органично вещество, но недостатъчна за напускане на продуциращите ги скали и разсейването им в стратосферата (Конторович и др., 1981).

Благодарение на дифузията, която е повсеместно явление в литосферата, големите молекули въглеводороди и соли мигрират и образуват добре известните ореоли около частиците органично вещество. Тези ореоли много добре се наблюдават в шлифи. Ореолите подпомагат десорбцията на въглеводороди от РОВ и от повърхността на минералните частици, а след това и проникването им в порите на скалите, където протичат другите видове първична миграция.

Активността на въглеводородната частица е свързана с нейната разтворимост в течна и/или газова фаза и способността да се адсорбира от твърдата фаза. Съединение, разтворено в течност или свързано с минерална повърхност, има ниска активност, тъй като активните му центрове (функционалните групи) са заети. Въглеводород, отблъскван от течната и твърдата фази, има висока активност.

При първична миграция движението на флуидите е насочено от финозърнестите (обикновено глинести) към грубозърнестите скали, пясъчници и алевролити, в които поровите пространства са значително по-големи. Съответно пластовото налягане в тези скали е по-ниско. Голяма роля за експулсирането на ВВ има и дебелината на

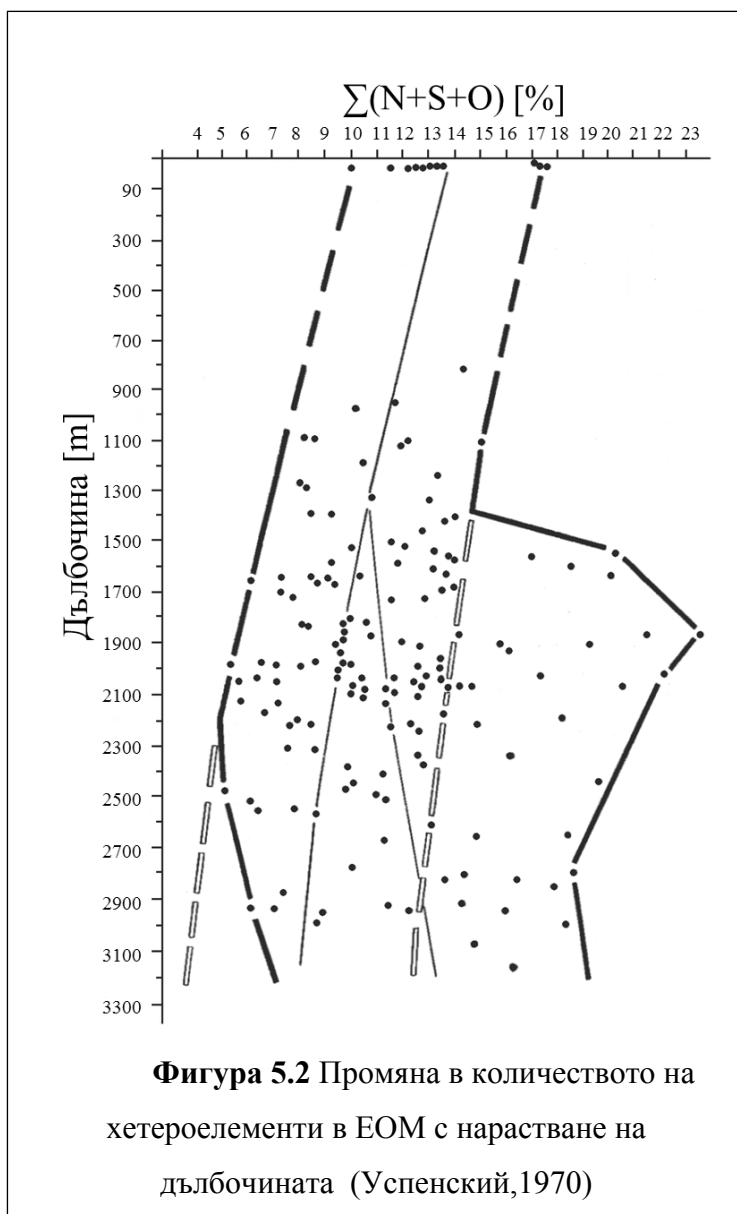
източниковия глинестия пласт, като най-лесно се осъществява когато майчиният пласт е съвсем тънка прослойка, или експулсирането протича от ръба му (фиг.5.1)



Фигура 5.1 Схема на първична миграция (по Тисо и Велте, 1984)

Определена роля в процеса на експулсирането играе големината и стереохимията на експулсираното съединение. Коефициентът на експулсиране намалява когато нараства дължината и/или разклонеността на молекулата. Пристанът и Фитанът имат чувствително по-ниска способност за експулсиране от $n\text{-C}_{19}$ и $n\text{-C}_{20}$ (Leythaeuser et al., 1984).

Изомерите на карбазола пък не се влияят от експулсирането, т.е. то не оказва въздействие върху индивидуалното разпределение на трити карбазола (Clegg et al., 1998). Според Bennet et al. (2002) глинестите източникови скали експулсират съединенията в следния ред: *наситени BB* > *ароматни BB* > *NSO съединения*. Това добре се обвързва с допускането на Успенский (1970), който обяснява рязкото нарастване на сумата от хетероатомни съединения (N+S+O) в седиментите, започващо на дълбочина около 1400 м, с навлизане на ОМ в Главната зона на нефтообразуване и съответно започващата емиграция на въглеродороди (фиг.5.2). В действителност става дума за остатъчни хетеро-съединения, независимо дали сингенетични, т.е. останали на място в пачката-източник след експулсирането на ВВ или епигенетични за изследваните седименти., т.е. изпаднали от първите порции придвижващ се микро нефт.



При детайлни изследвания на съединенията в откритото и закритото порово пространство на седименти със средноюрска възраст от Южномизийската периплатформена област са установени доста развити първично миграционни процеси. Те включват не само метано-нафтови ВВ, но също така и арените. Преобладава емиграцията, с други думи съединенията са предимно остатъчно-сингенетични. Все пак установени са и епигенетични ВВ, предимно моноциклични нафтени, както и сяросъдържащи съединения (Пеева, Н.и М.Дончева, 1992).

Напускайки източниковите скали, прото-нефтът попада в най-близките високопроницаеми пластове в литоложкото тяло, които обикновено са водонаситени. От тук нататък миграцията може да протича в истински или колоиден разтвор.

В подземните води е установено наличието на почти всички съединения включени в състава на нефта, като най-висока е концентрацията на кислородсъдържащи съединения (мастни киселини, алкохоли, феноли, етери, кетони и др.), следвани от моноароматни ВВ. Тяхното количество се определя от разтворимостта им във вода. Значителна роля играят температурата и налягането, т.е.

термобаричните условия, като зависимостта между тях и разтворимостта на течните ВВ е правопрпорционална, а за газообразните ВВ минава през минимум. Освен термобаричните условия, върху истинските разтвори влияние оказват рН и генетичния тип на водата. При високо съдържание на соли, т.е. силно минерализирана вода, разтворимостта на органичните съединения намалява. Водата която се отделя при дехидратацията на глините и карбонатите притежава добри разтварящи способности.

Всяка, дори незначителна промяна в термобаричните условия води до разслояване на разтвора, т.е. изчезва истинския, молекулен разтвор, а възниква колоиден разтвор. Всъщност колоидните разтвори се образуват спонтанно на границата вода-нефт. Тъй като при пластови условия повечето ВВ са в течно състояние, то говорим за получаване на емулсии.

Устойчивостта на колоидно-емулсионните разтвори също се влияе от температурата, рН на разтвора, концентрацията на соли, но тук съществена роля играе и присъствието на *повърхностно-активни вещества (ПАВ)*. В подземните води ролята на ПАВ обичайно изпълняват масните киселини и/или алкохолите. По принцип ПАВ са полярни вещества, които съдържат активни, функционални групи: карбоксилни, хидроксилни, карбонилни, амидни и др. Разтворимостта на лек нефт във вода е 0,003%. При съдържание на масни киселини във водата нефтената разтворимост се увеличава до 2%, а до 0,2% когато е в емулсионна форма. Висока повърхностна активност притежават и порфириновите комплекси включващи ванадий.

Интересен факт е, че ролята на ПАВ с успех се изпълнява и от много фини глинести минерали.

Важно условие за възникване и запазване на емулсията вода-нефт е средата да има основен характер ($\text{pH} = 8,0\text{--}9,5$). При понижаване рН на водата до неутрално, емулсията се разрушава, т.е. образуват се два отделни слоя.

Друга възможност за придвижване на прото-нефта е в газова фаза. В този случай, разтворимостта на различните нефтени съединения се влияе изключително силно от температурата и налягането в пласта, като зависимостите са твърде сложни и нееднозначни. Доказано е, че най-добри разтварящи способности притежават висшите хомолози на метана, а най-ниска – самият метан. От всички класове нефтени ВВ, в газ най-добре се разтварят парафиновите ВВ.

Руски учени са установили, че присъствието на CO_2 – който се генерира едновременно с течните ВВ – рязко променя физическите свойства на флуидите, като намалява вискозитета и така се увеличава течливостта и фазовата проницаемост, което води до нарастване на обема. В пластови условия, ако нефтът съдържа 5% CO_2 , то обемът му се увеличава с повече от 30%, което значително облекчава протичането на миграционните процеси (Белецкая, 1990).

В природата едновременно и независимо действат няколко от разгледаните механизми, като осигуряват откъсването на новообразуваните ВВ от ОВ, експулсирането от скалата-източник и придвижването им в границите на литостратиграфската единица. Различните условия, характерни за даден нефтен басейн, определят кой от възможните механизми на първичната миграция е преобладаващ.

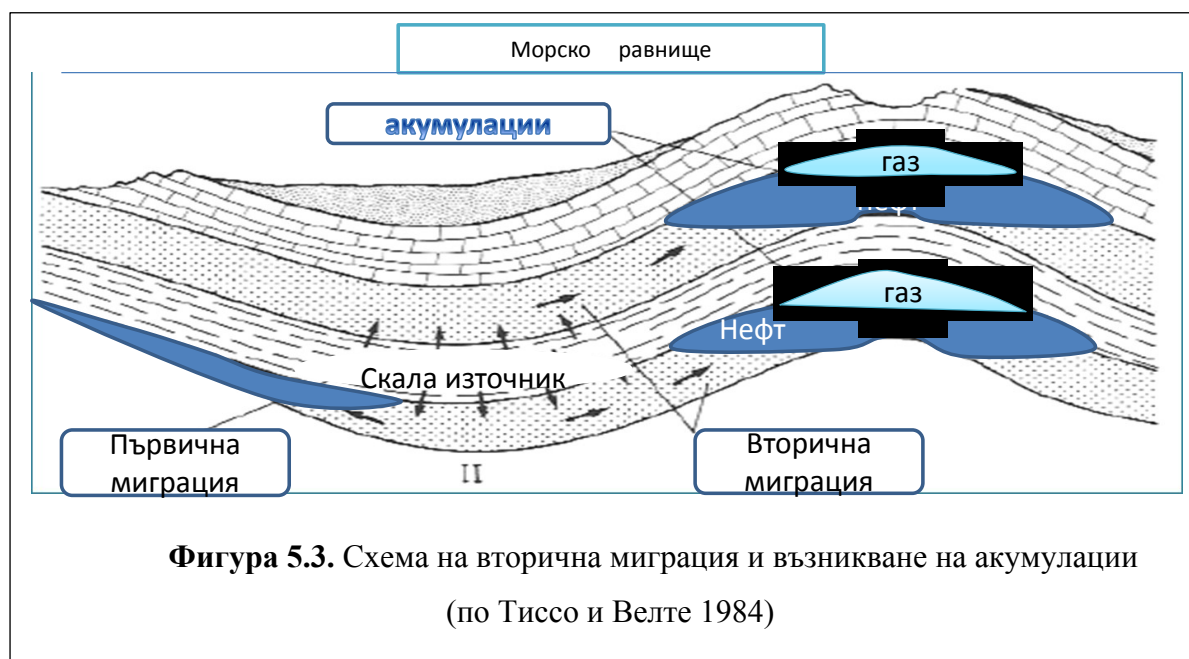
Пътят на въглеводородите се удължава, когато миграцията се осъществява по няколко начина. Направлението и дължината на първичната миграция се определят от дебелината и разположението, редуването на пластовете в източниковата литостратиграфска единица. Прието е, че придвижването се извършва нагоре, но това правило не винаги е валидно. За нефтените находища в Китай е съвсем обичайно, нефтомайчините скали да са разположени над колекторите (Цзинь Чжицзюнь, 2007).

5.3 ВТОРИЧНА МИГРАЦИЯ

Този етап започва, когато прото-нефтът напусне пределите на литостратиграфското тяло включващо генериращите го седиментни скали и завършва с формирането на находище.

Информация за миграцията се получава от закономерните и насочени промени във въглеводородния, фракционния, компонентния и изотопен състав на мигриращите въглеводородни системи (Чахмачев, 1983).

В нефтогенериращите наслаги рязко нараства делът на остатъчни сингенетични битумоиди. $[\Sigma(\text{Cm} + \text{Asf}) > \text{ВВ}]$. Пътят на миграция се бележи от присъствието на собствено епигенетични битумоиди – тях Вассоевич (1986) нарича микро- или прото нефт - или от остатъчни епигенетични битумоиди.



В епигенетичните битумоиди, т.е. мигриращия прото-нефт, намалява плътността и преобладават въглеводородите [$BB/\Sigma(C_m + A_{сф}) > 1,2$]. Изследванията на ВВ показват нарастване делът на нискомолекулни алкани и нарастване стойността на коефициента Нечетни/Четни. Отношението Пр/Ф се изменя незначително.

Наситените и ароматни въглеводороди имат различна миграционна способност. Различна е миграционната способност и на съединенията от един хомоложен ред. Най-миграционно способни са първите членове, т.е. съединенията с най-малък размер на молекулата. Тези съединения са и най-разтворими, независимо дали във вода или в газова фаза, което подпомага мигрирането им независимо от механизма по който протича процеса на миграция. Присъствието на големи количества моноциклични структури е признак за епигенетичност (Корчагина, Четверикова, 1980).

Присъствието на остатъчни епигенетични битумоиди се дължи на филтрирация или наричан още хроматографски ефект, които седиментните скали оказват върху мигриращите съединения. Различните литотипове скали оказват различен ефект, но общо взето може да се засече една "опашка" останала след преминаването на микронефта. Тя обикновено включва нискомолекулни арени, с които се обогатява фракцията на бензолните смоли (Б См), в резултат на което цветът ѝ видимо просветлява. Освен различните ароматни ВВ, между първите адсорбиращи се от скалите съединения, са високомолекулните представители на алканите и циклоалканите.

Диференциращото въздействие на скалите намалява в реда: *монтморилонит* > *хидрослюдеста* > *глина* > *каолинит* > *алевролит* > *глинест пясъчник* > *доломит* > *органогенен варовик* > *кластичен варовик* (Белецкая, 1991).

Според днешните схващания, същия този хроматографски ефект е в основата на преразпределението на всички класове ВВ, включително и на биомаркерите, като част от нефтените ВВ. С него се обяснява, че по време на миграцията нарастват редица отношения: изоалкани/н-алкани; алифатни/ароматни ВВ; н-алкани/нафтени; триароматни/моноароматни стерани. Ролята на фракционирането по време на миграция е много важен фактор и с него обясняват формирането в един и същи нефтогазов басейн както на кондензатни, така и на находища от парафинов (восъчен) нефт (Zhang Sh., 2000).

Bennet et al. (2002) изследват промени в концентрацията и разпределението на бензокарбазоли във връзка с миграцията. Те установяват силна диференция, когато майчините скали са кластични, а изминатия път при вторичната миграция е ограничен. Фракционирането е чувствително по-слабо, когато скалите са карбонатни. Стойностите на предложения от тях коефициент $K_{бкз}$ намаляват когато пътят на миграцията се удължава, но преди това трябва да се отчете отражателната способност на витринита. Все пак, когато нефтът не е фракциониран в резултат на миграция, коефициентът има стойност равна на единица.

$$K_{бкз} = \frac{a + c \text{ бензокарбазол в нефт от резервоар}}{a + c \text{ бензокарбазоли в прото – нефт}}$$

Всъщност те установяват, че нефтът не се фракционира когато се движи вертикално по големи пукнатини и/или разломи. Значително фракциониране се забелязва, когато малко количество нефт мигрира на голямо разстояние. Когато количеството мигриращ нефт е голямо, дори да се движи по същия път, фракциониране не се забелязва.

От изследваните бензокарбазоли, дибензотиофени и фенантрени при миграция през кластични скали най-силно се фракционират бензокарбазолите, следвани от дибензотиофените. Най-слабо се влияят от миграцията фенантрена и производните му.

Задължително условие за осъществяване на миграционни процеси е нееднородността на скалите; както в литоложко (пористост, проницаемост), така и в

структурно-тектонско отношение. Точно тази нееднородност определя пътя на миграцията и местата където се формират находища. Миграцията протича там където филтрационното и капилярното съпротивление е най-ниско. Обикновено това са:

- най-проницаемите скали (пясъчници) ;
- зоните на несъгласие;
- границата между два разнородни пласта;
- система от пукнатини и разломи.

Главните пътища на вторична миграция – преди мигриращите съединения да достигнат до разлом или система от пукнатини - са алевроитовите и пясъчни прослойки, в които хидростатичното налягане е чувствително по-ниско. По този начин се осъществява предимно *латералната (наричана още пластова)* миграция. Предложен е метод за установяване пътищата по който протича (Liu, Eadington., 2003). Методът отчита редица показатели на скалите като: водонаситеност, пористост, порово пространство. Вертикалната миграция обикновено протича по ситеми от пукнатини и/или разломи.

В България вторично миграционни ВВ са установени в проба от Близнашкия разлом. Количеството на трициклични ВВ рязко нараства , докато в другите изследвани проби от същия сондаж, под и над разлома, тяхното количество е характерно за типа и катагенетичната преобразуваност на ОВ (Пеева, 1993).

Вторичната миграция се осъществява по същите механизми както и първичната, но тук значително по-голяма роля играе преносът в самостоятелна нефтена или газова фаза, през водонаситени скали. Всъщност нефтът заема много малка част от провото пространство. Според някои автори заеманият от нефта обем представлява едва от 1÷10%, от пространството в скалите, а другата част е заета от вода. Други учени дават още по-ниски стойности, около и под 1%. Все пак нефтът мигрира и това е възможно, тъй като прото-нефтът се движи по оставената „опашка“ в скалите, които са импрегнирани с полярни съединения. Обикновено пясъчните зърна са „облечени“, т.е. покрити с асфалтово-смолисти вещества (арени +N+S+O съединения) и мигриращият нефт няма пряк контакт с тяхната повърхност, т.е. не се адсорбира от тях. Импрегниращите вещества изпадат от първите преминаващи порции нефт при интензивно пресичане на колоидния разтвор (фиг.5.1). В случай, че се придвижват големи количества нефт, не се отбелязват големи промени в състава му. Все пак, при

изследвания на остатъчни епигенетични битумоиди и петна в скалите George et al.(2004) идентифицират пълния набор от нефтени съединения: н-алкани, изоалкани, три-, тетрациклични, хопани, стерани, алкил производни на ароматните ВВ, алкилдибензотиофени и др.

Освен чрез чисто геохимични методи, миграцията, по точно пътя ѝ може да се установи и чрез оптични (луминисцентно-битумологични) методи, но тогава не се получават данни за състава на остатъчните битуми.

При комбинация от няколко механизма пътят на миграция чувствително се удължава. Днес се смята за нормално придвижването на микро-нефта да протича на десетки и стотици километри (Хант, 1982).

Вторичната миграция продължава докато микронефтът се натъкне на непроницаема преграда, пласт. Тогава започва акумулиране и така се формира първично находище.

Съществуването и местоположението на акумулациите може да зависи от няколко, понякога противоречиви фактори.

- Нефтът, който е по-лек от водата, се стреми да заеме най-високата част от резервоара.
- Всяка бариера в резервоара води до произволни промени в разпределението на нефта
- Нефтената акумулация в карбонатни скали, често е нестабилна, защото част от свободното пространство е заето от минерални включения, които се отделят от водните разтвори след формиране на скалите.
- С движението на земните пластовете, акумулацията може да се измести далеч от първоначалното си място на формиране
- Разломите понякога прорязват резервоара на отделни, несвързани части или нарушават целостта на флуидоупорите
- Напукването на покривката може да доведе до вертикална миграция към много по-плитко разположени резервоари
- Издигането и ерозията издигат акумулацията по-близо до повърхността , където леките ВВ може да се изпарят, в резултат на което се получава тежък нефт, малт

ГЛАВА 6. ГЕОХИМИЯ НА НЕФТА

6.1 ФИЗИЧЕСКИ СВОЙСТВА НА НЕФТА

Физическите свойства на нефта: цвят, плътност, вискозитет, точка на втвърдяване, варират в широки граници, в зависимост от температурата и съдържанието на газ.

Като първо трябва да се отбележи, че по редица физически свойства, нефтът в резервоара се отличава от нефта добит от сондата, а още по-големи са различията с нефтопроявленията по повърхността.

Нефтът е течност с различен цвят – от прозрачен и безцветен (редки случаи, бял нефт от Сураханов), през светло жълти и светло кафяви до непрозрачен, тъмен почти черен.

При нормални условия (на повърхността) вискозитетът, плътността и относителното тегло на нефта зависят от състава му. Съответно и трите показателя, които са свързани помежду си, са променливи. Вискозитетът на нефта варира в широки граници. Плътността и относителното му тегло се променят от $0,75 \div 1,1$. Тези показатели са много важни при добив, транспорт и съхранение на нефт и нефтени продукти. Във връзка с това, да се избегне объркването, през 1921 година Американският нефтен Институт въвежда понятието API gravity. Стойностите се определят спрямо вода, като всички продукти, чиято API gravity е по-малка от 10 потъват, а тези с по-високи стойности от 10 плуват на повърхността. Тази скала се ползва и до днес, особено при търговията с петрол и петролни продукти. Колкото по-лек е един нефт, толкова по-високи стойности има неговата API gravity. Почти всички добиван нефт в световен мащаб, попада между 10 – 70 API°.

Температурата при която нефтът се втвърдява е различна. Температурният интервал е доста широк от -60°C до $+23^{\circ}\text{C}$. С други думи има нефт, който се втвърдява при стайна температура.

Температурата на кипене варира в интервала $30^{\circ} \div 600^{\circ}\text{C}$ в зависимост от състава.

Нефтът е диелектрик, т.е. не провежда електрически ток.

Нефтът се разтваря добре в органични разтворители. Във вода той е практически неразтворим. С водата може да образува стабилни емулсии.

Специфично свойство на нефта е неговата “оптическа активност”. Почти всеки нефт върти поляризираната светлина на дясно. $+\alpha_D$ варира от 0,12 до 0,63 в зависимост от възрастта на нефта. Най-ниските стойности са типични за силурски нефт.

Луминисценцията е типична както за нефта, така и за неговите производни.

6.2 ХИМИЧЕСКИ СЪСТАВ И СВОЙСТВА НА НЕФТА

Нефтът всъщност е сложен, многокомпонентен разтвор на течни, газови и твърди вещества, с променлив състав.

6.2.1 Елементен състав

Елементният състав на нефта е показателят, който най-слабо се променя. Основните химични елементи са едни и същи винаги: въглерод (C), водород (H), сяра (S), азот (N) и кислород (O).

Таблица 6.1. Елементен състав на нефт

H	H	C	C	O+N+S	O+N+S
Тегл. %	атомно	Тегл. %	атомно	Тегл. %	атомно
12,0-14,5	60,0-65,0	83,0-87,0	34,0-38,0	0,5-8,0	0,1-3,0

От трите хетероелемента, най-ниско е съдържанието на азота, което достига до 1,7%, но обикновено е под 1%. Кислородното съдържание варира от 0,05 до 3,60%, а сярата обикновено е в най-големи количества и достига до 7,00%.

В състава на нефта обикновено участват и много метали, макар и в микроколичества. Те са концентрирани главно в смолите и асфалтените. Най-често това са соли на органични и неорганични киселини, както и комплексни металоорганични съединения. В нефт от различни руски находища са установени 27 метала. Това са ванадий(V), никел(Ni), желязо (Fe), цинк(Zn), молибден (Mo), сребро (Ag), мед(Cu), хром(Cr), манган(Mn), кобалт (Co), живак (Hg). Общото им количество рядко превишава 0,02 – 0,03% тегловни. На фиг.6.1. ясно се виждат множеството микроелементи, който може да се срещнат в нефт от различни находища (Степанов и Вашеv, 2000).



Фигура 6.1. Микроелементи в нефт
(Степанов и Вашев, 2000)

Основните биогенни микроелементи, който се използват от геохимиците, са ванадий и никел. Съдържанието на никел се корелира много добре със съдържанието на асфалтенови и смолисти компоненти в съответния нефт. Руски учени са установили сходство в разпределението на микроелементите в нефта и в живите организми.

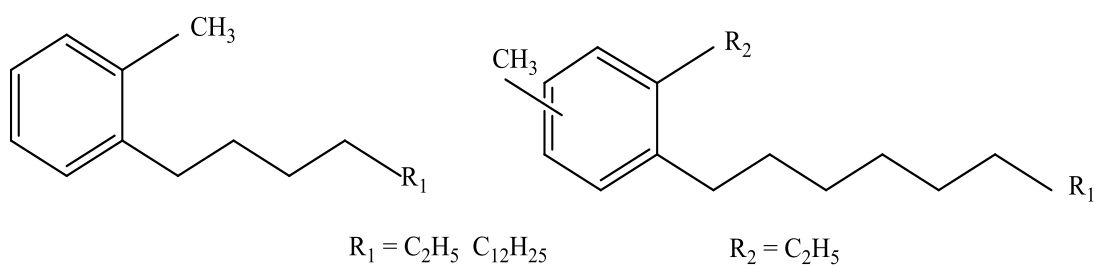
Освен метали са установени и цяла редица неметали в микроколичества, както ясно се вижда на фиг.6.1.

6.2.2 Компонентен състав (класове въглеводороди)

Компонентен състав е условно наименование и отразява съдържанието на три основни фракции: *масла* (М; наричани понякога ВВ), *смоли* (См), *асфалтени* (Асф).

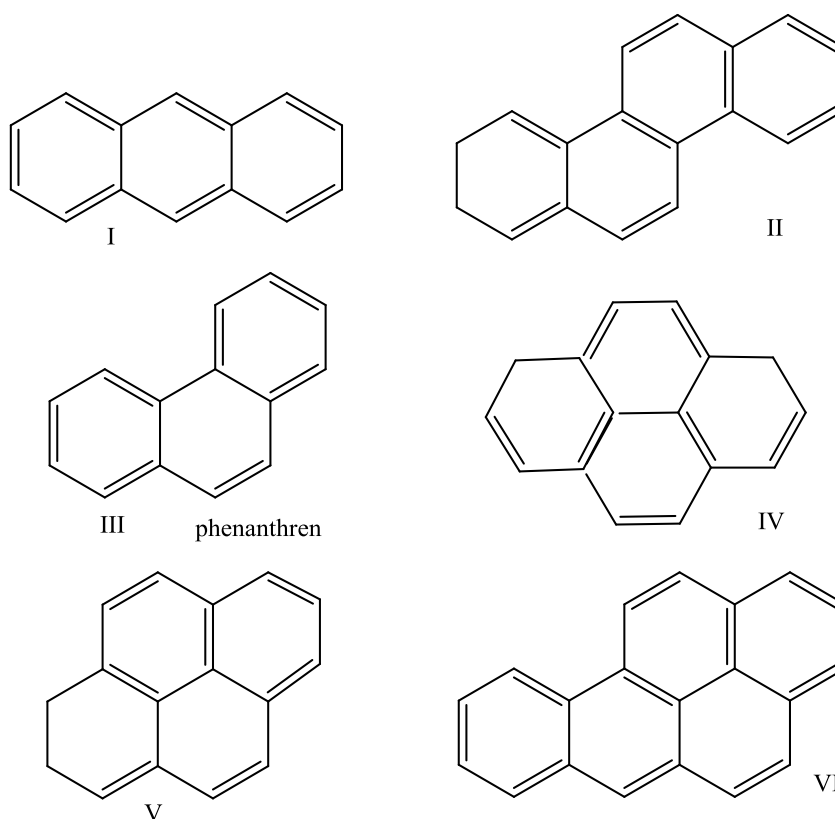
Важно е да се отбележи, че в първата фракция попадат наситени и ненаситени въглеводородни съединения, с алифатна (верижна) и циклична структура, т.е. алкани, алкени, изоалкани и нафтени, съдържащи различен брой цикли. Това е причината в

англосезичната нефтена литература тази фракция да се нарича *saturated*. Наличието на ненаситени дълговерижни структури в нефт (около 15%) - доказано последните десетина години само в отделни находища – се обяснява с въздействието на естественото радиоактивно излъчване на близко разположени източници на радиоактивни елементи (Фролов,Смирнов, 1990). Тук попадат и моноароматни представители с различен брой алкилни заместители, като дължините им също варират. В нефт от Маринов Геран са установени две хомоложни серии (фиг.6.2; Пеева Н., Куманова Б., 1988).



Фигура 6.2 Заместени моноарени в нефт от Маринов Геран

Молекулите, които съдържат два- три и повече кондензирани ароматни пръстена, от типа на фенантрена и другите структури представени на фиг.6.4, се включват в смолите и асфалтените. Общото съдържание на арени варира в широки граници от 10 до 50%, но обикновено е значително по-ниско от съдържанието на алкани и нафтени.



Фигура 6.3 Кондензирани полиарени, съдържащи се в нефта: I- антрацен;

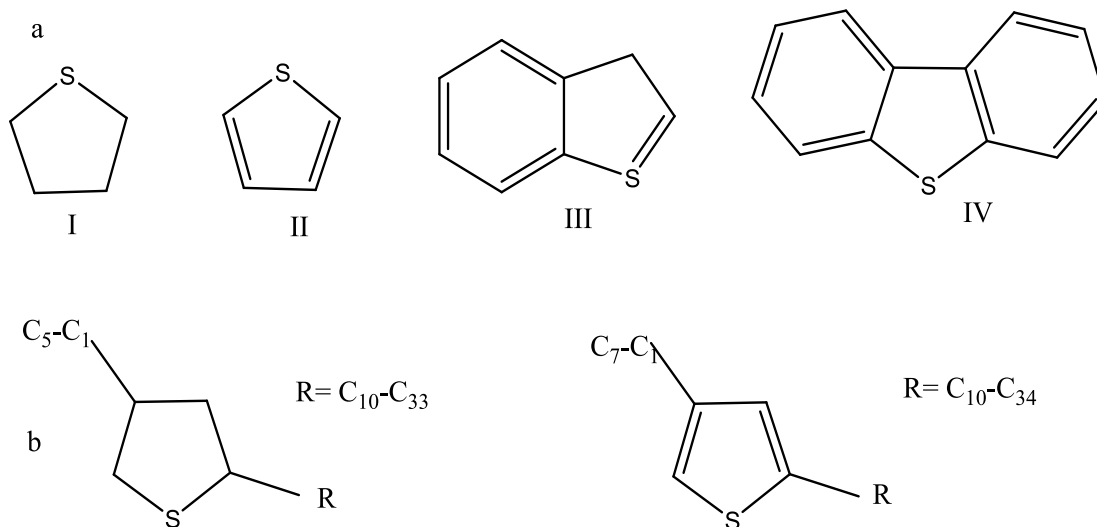
II-хризен; III- фенантрен; IV- пирен; V- бензофенантрен, VI- бензпирен

В нефт добиван от резервоар разположен в нефтен басейн преобладават моноароматни въглеводороди, докато в нефт свързан с хидротермални прояви концентрациите на арени се променят в следния ред: моно < три < тетра (Didyk B. M. and B. R. T. Simoneit, 1990; Kawka O. and B. R. T. Simoneit, 1990; Michaelis, W. et al., 1990). Друг интересен факт е, че в хидротермалния нефт определено преобладават незаместени кондензирани полиарени, със силно токсично действие

Хетероатомни съединения в нефта

Фракциите на смолите и асфалтените, освен полиароматни ВВ съдържат съединения, в чийто състав са включени атоми на сярата, азота, кислорода, понякога на метали. Те са известни под общото наименование хетероатомни съединения.

Сяросъдържащи съединения В нефта техни представители са верижни структури, както наситени и ненаситени цикли, съдържащи сяра, а също и комбинацията им с ароматни ядра (фиг.6.5.a).



Фигура 6.4 Съединения на сярата установени в нефт:
а) I- тиолан; II- тиофен; III-бензотиофен; IV-дибензотиофен;

б) алкилтиолани и алкилтиофени

Двете хомоложни серии от дълговерижни тиолани и дълговерижни тиофени (фиг.6.4.b) се съдържат в нефт с ниска степен на зрялост, който се е формирал от сухоземна растителност в басейни с евапоритов фациес (Jiamo Fu and Sheng Guoying. 1989). Въз основа на подробните изследвания на нефт от басейни с различни седиментационни условия (Китай), авторите допускат, че тези серии могат да се ползват като индикатор за евапоритни условия.

Съдържащите ароматни ядра, съединения на сярата (бензотиофен $C_nH_{2n-10}S$; дибензотиофен $C_nH_{2n-16}S$ и нафтобензотиофен $C_nH_{2n-22}S$) са разпространени и в „хидротермален“ нефт.

Кислородсъдържащи съединения Те са представени от киселини, алкохоли (алифатни и ароматни), кетони и различни естери.

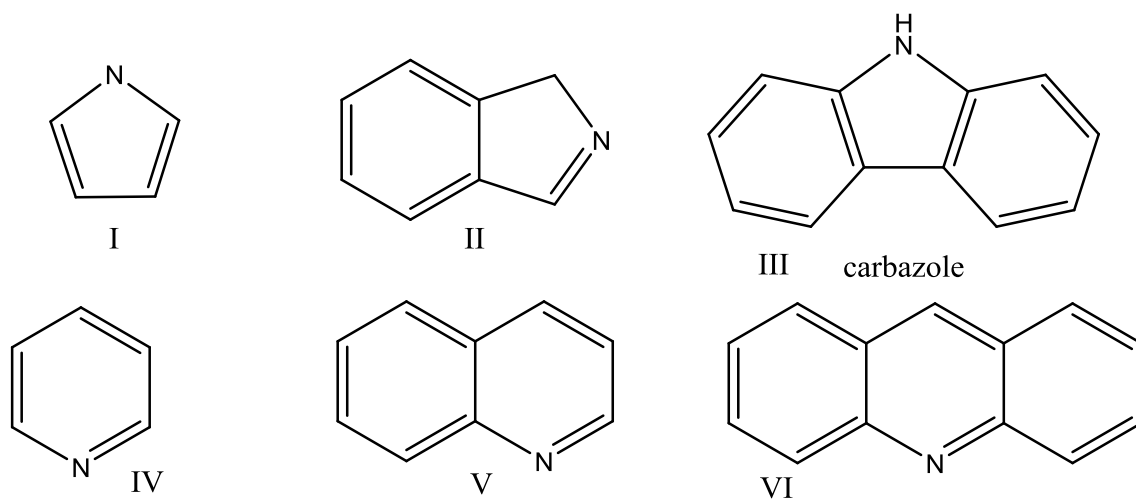
Киселини и феноли (ароматни алкохоли) са съединенията, които преобладават и имат киселинни свойства. Това се използва за отстраняването им от нефта, чрез

обработка с основа. Количеството КОН (калиева основа) с което се обработва 1g нефт се нарича *киселинно число* и се измерва в mg.

Киселините са всички възможни видове: алифатни (мастни), циклични (нафтенowi), ароматни и с хибридна структура. Масните киселини с права верига съдържащи до 25 въглеродни атома присъстват в нефта (RCOOH). Освен с права верига са идентифицирани киселини с разклонена верига, между тях с изопреноидна структура (пристанова $C_{19}H_{39}COOH$, фитанова и др.).

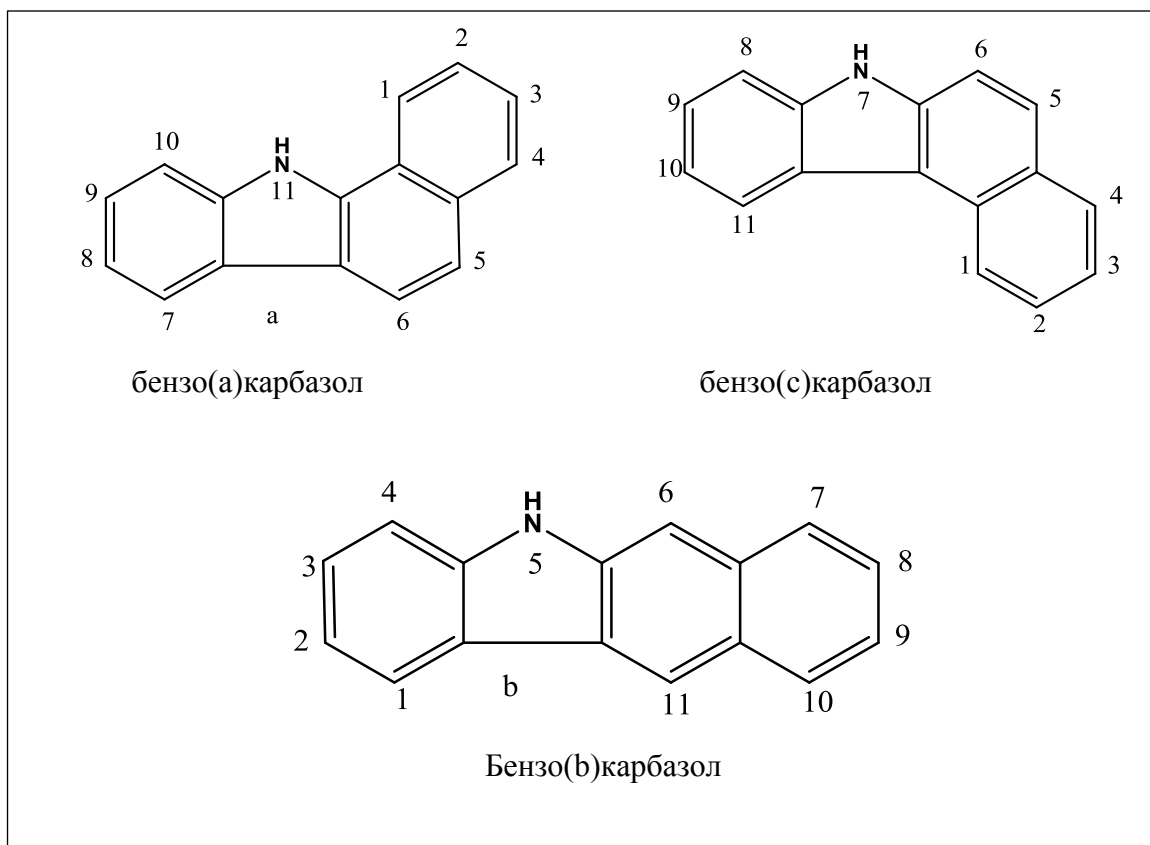
Азотсъдържащи съединения В суров нефт са идентифицирани азотни съединения с различни структури: алифатни, циклични, ароматни и хибридни. (фиг.6.5.), както и техни алкил производни. Съответно, те притежават различна химична активност и се разделят на: основни, слабоосновни и неутрални.

В РОВ и нефт с относително ниска зрялост $R^0 = 0.35\%$ са установени алкил производни на бензохинолина и бензокарбазола (Bennett B. and G.D.Love. 2000;). Установени са големи вариации в разпределението на азотните съединения, като преди нефтения прозорец най-голям е делът на индола. Предполага се, че при ниска зрялост разпределението на азотните съединения отразява първоначалното разпределение типичното за живите организми



Фигура 6.5 Азотсъдържащи съединения в нефт: I-пирол;II-индол;III-карбазол;
IV- пиридин; V-хинолин;VI- бензохинолин

Карбазол и производните му (фиг.6.6) са установени в РОВ и в нефт от Северно море, Северна Германия, Мексико и Канада, а също в Китай и Скандинавия. При това литоложкия тип (глинести или карбонатни) на седиментите не играе роля. Обичайно доминират бензо(а)карбазол и бензо(с)карбазол. На база карбазола и бензокарбазолите са въведени индекси свързани с фациесите, зрелостта, миграцията и биодеградацията на нефт (виж съответните раздели).



Фигура 6.6. Трите изомера на бензокарбазола

Интересни са нефтените порфирины, които съдържат в молекулата си 4 броя пиролови ядра и комплексно свързан метален атом (от типа на хлорофил). Най-често срещаните метали са ванадий и никел, а алифатните заместители, които са с права или разклонена верига, съдържат различен брой въглеродни атоми. Порфириновите комплекси се запазват по време на седиментогенезата и диагенезата, само ако в басейна има сероводород. Те са резултат от откъсването на дългата странична верига на хлорофила (структура 2.XXI) и заместване на магнезия с ванадий. Тези съединения

са първите биомаркери установени в нефта през трийсетте години на XX век, а по-късно и в други геоложки обекти, от един от бащите на геохимичната наука Алфред Трейбс.

Изследвайки съдържанието на хетероатомни (N, S, O) съединения в юрски нефт от югоизточната част на Западен Сибир, руски учени разделят изучавания район на три зони. Всяка зона се характеризира освен с различни количества хетероатомни съединения, така също и с различни условия на отлагане и степен на катагенетична преобразуваност (Стрельникова и Стахина, 2004).

Количественото разпределение на трите фракции (масла, смоли, асфалтени) е важен технически показател, с който трябва да се съобразяват при добив, транспорт и преработка на нефта. То съдържа и определена геохимична информация.

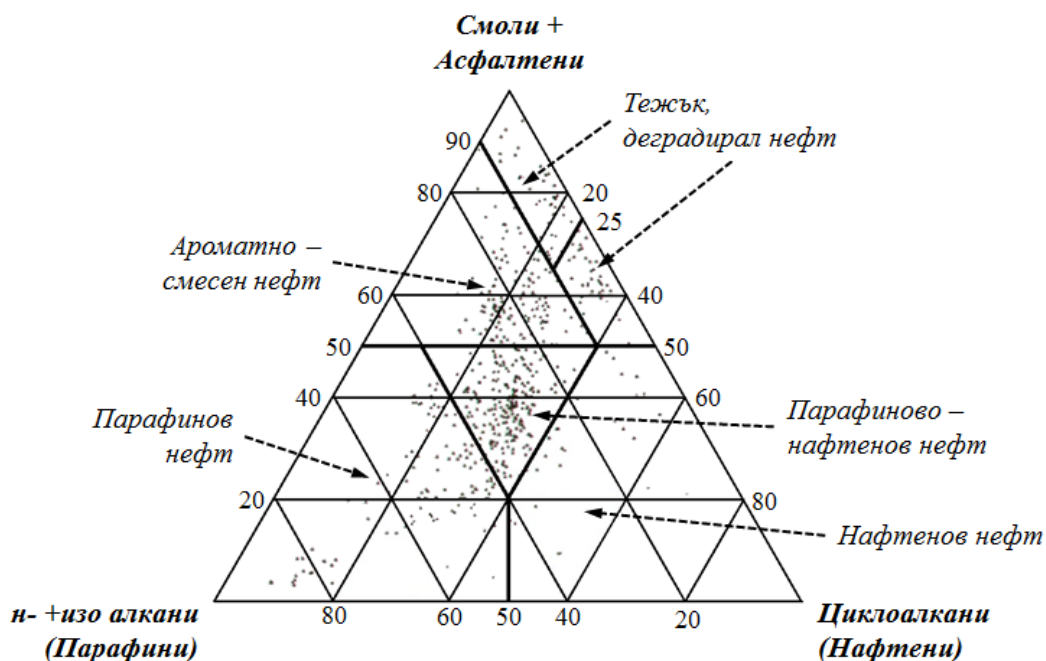
6.3 КЛАСИФИКАЦИИ НА НЕФТ

Класификациите на нефт са многобройни и са били и са свързани с информацията за състава на нефта в даден момент, както и с това за какви практически цели се прилагат (добив, транспорт, преработка и т.н.). Основа на повечето класификации са наличните данни за състава на различни нефтени фракции, а данните се менят, тъй като са в пряка зависимост от аналитичните методи.

Компонентният (наричан още групов) състав се мени в широки граници. Той е в основата на някои от най-широко прилаганите класификации на нефт (фиг.6.7.) Така например по съдържанието на парафини нефтът се дели на: парафинов нефт (3,0 – 8,0 %тегл.), високо парафинов (>8%тегл.) и т.н. За смолист нефт се говори когато съдържанието на смоли е от 6,0 до 15% тегл. (фиг.6.7.)

Важен показател (главно за добива и транспортирането) е количеството на сяра в даден нефт. По този показател има 4 категории нефт:

- | | |
|-------------------|--------------------------------|
| 1. Ниско сернист | $S < 0,5\% \text{тегл.}$ |
| 2. Средно сернист | $0,6 < S < 1,0\% \text{тегл.}$ |
| 3. Сернист | $1,0 < S < 2,0\% \text{тегл.}$ |
| 4. Високо сернист | $S > 2,0\% \text{тегл.}$ |



Фигура 6.6 Типове нефт според групово-въглеродородния състав
(Тисо и Велте, 1981)

Разработена е и класификация въз основа на количеството на фракциите, които се получават при дестилация на нефта. Според тази класификация – съществена при преработката на нефт – при добив на 15,0 – 30,0% бензин, нефтът се нарича бензинов.

В основата на химичните класификации лежи количественото разпределение на отделните класове съединения, които доминират в нефта. Това са : парафини (наситени верижни ВВ с обща емпирична формула C_nH_{2n+2}), нафтени (наситени циклични ВВ с емпирична формула C_nH_{2n}) и арени (ароматни ВВ с емпирична формула C_nH_{2n-6}). През 1978г. Ал. Петров предлага класификация, която се базира на резултатите от газотечна хроматография (ГХ). На газ хроматографски анализ се подлага целия нефт и така се получава реалната картина на разпределението на н- и изо-алкани, а също може да се определи относителния дял на нафтените. Като допълваща характеристика се ползва групово-въглеродният състав на отбензинен нефт, т.е. фракцията кипяща от 200° до 400°С или наречана още “тяло на нефта”. По почти същата схема работят и във Френския нефтен институт. Те включват като допълнителен показател съдържанието

на сяр. Въз основа на тези данни се определят 4 типа нефт (Петров, 1984; Тиссо, Вельте, 1981):

Парафинов нефт (A^1) - Характеризира се с високо съдържание на бензинова фракция, малко количество смоли и асфалтени (под 10,00%), а $S < 1,0\%$ тегл. ГХ показва: високо съдържание на н-алкани (5,00–25,00%); изо-алкани от 0,05% до 6,00%.

$$K_i = \frac{Pr + \Phi}{n - C_{17} + n - C_{18}} \leq 1 \quad \frac{\sum \text{нечетни}}{\sum \text{четни}} = 0,9 \div 1,1$$

K_i – изопреноиден коефициент

Общата концентрация на нафтените е малко по-ниска от тази на алканите. (фиг.6.7)

Към този клас нефт спадат почти всички високо дебитни промишлени находища, независимо от местоположението и възрастта на резервоарните скали. (Ромашкино, Самотлор; Индонезия, Западна Африка; Панонския нефт в Централна Европа; Южна Америка; възраст от палеозой през креда до неозой)

2.Парафино-нафтенев тип (A^2) - Съдържа умерено количество смоли и асфалтени ($\Sigma C_m + A_{сф} = 5,00 \div 15,00\%$); сярата е до 1,00% тегл.; В количественото разпределение на ВВ преобладават арените, които са от 25,00% до 40,00%. Н-алкани са от 0,50 до 5,00%, а изо-алканите. от 1,00 до 6,00%.

$K_i > 1$ Стойността на изопреноидния коефициент е отличителен белег. Общ хроматографски показател – нисък фон, на който ясно личи разпределението на н- и изо-алканите.

Находища на този тип нефт : Южно Каспийски и Западно Сибирски басейни, Северна Африка и Северна Америка; възраст – палеозой, юра, креда и терциер.

3.Нафтенев тип (B^2) - $S < 1,00\%$ тегл. Нафтените преобладават, количеството им е 60,00÷75,00%; н-алкани $< 0,50\%$; изо-алкани 0,50÷6,00%.

Общ хроматографски показател – доста голям нафтенев фон, отсъстват пикове на н-алкани, личат само пикове на изо-алкани (фиг.6.7.)

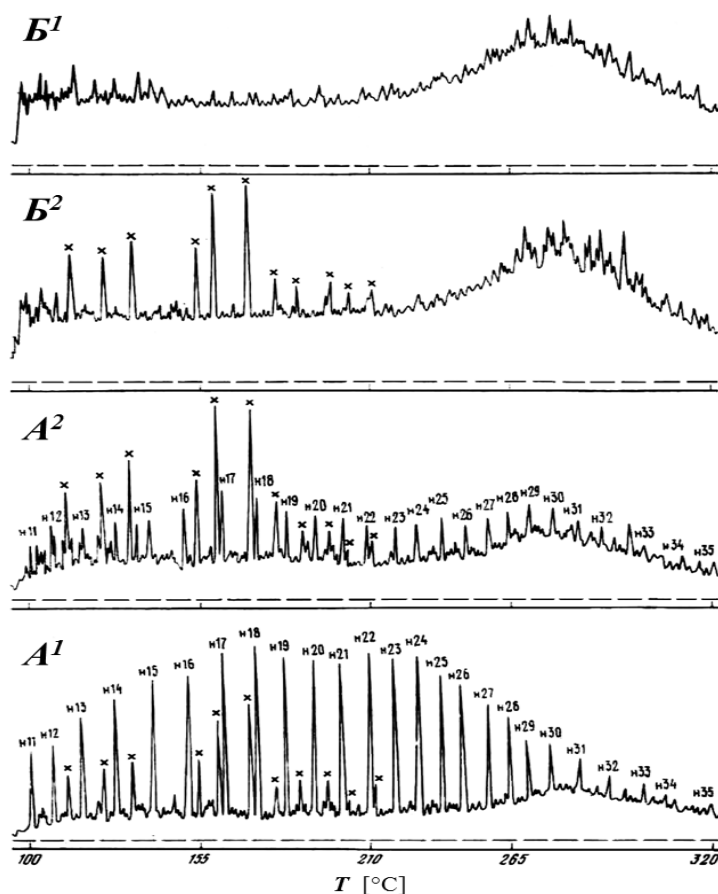
Този тип нефт се среща рядко. Обичайно възрастта на находищата е кайнозойска. Разпространен е в Северен Кавказ (Грузия), Северно море и Мексиканския залив.

4. *Аромато-нафтен* тип (B^1) - обикновено го наричат тежък нефт, $\Sigma C_m + A_{сф} \geq 10,00 \div 30,00\%$; $S > 1,00\%$.

Тук, преобладават ароматните въглеводороди. Съдържанието им е в интервала $40,00 \div 70,00\%$. Наситените структури са от 4,00 до 10,00%, като н-алкани = 0,00%; i-алкани $\cong 0,00\%$, с други думи нормални и изопреноидни алкани практически липсват.

Хроматографски показател – голям нафтен фон, напълно отсъстват пикове на н-алкани, личат само пикове на силно разклонени парафини.

$$Ki = \frac{Pr + \Phi}{n - C_{17} + n - C_{18}} \cong 0 \quad \text{клони към нула}$$



Фигура 6.7. Типове нефт по Петров (1984)

крайбрежно- континентални условия. В Китай се добива нефт тип A^1 , който се е образувал при типично сухоземни условия; разнородни езерни фации в вътрешно-планински седиментационен басейн (Jiamo and Sheng, 1989).

Този тип нефт има находища в Западен Сибир, Близкия Изток (Ирак, Кувейт, Саудитска Арабия, Турция),

Средиземноморието (Испания, Гърция) и в Южна Америка (Венецуела). Възрастта е юра, креда и терциер. Към този тип се причислява и нефта от първото българско находище Тюленово.

Петров (1984) смята, че нефт типове A^1 и A^2 обикновено се образуват в делтови или

Неразделената чрез ГХ, част от ВВ се състои от нафенови ВВ, т.е. циклоалкани. С помощта на масспектрометрия се определя концентрацията на отделните групи циклоалкани, които съдържат от 1 до 5 кондензирани цикъла в молекулата си. Относителното концентрационно разпределение на нафтените, в зависимост от броя на циклите е известно под името “нафенов паспорт”. Този паспорт, действително е идентификационен документ, защото описва характерните белези на нефт от даден район. Установено е, че разпределението по брой цикли в молекулата, не зависи от общото количество на нафени в нефта, а също така, че когато отношението Пр/Ф за два нефта съвпада, то съвпадат и нафеновите им паспорти.

Според Ботнева (1987) за да бъде една класификация геохимична, генетична, тя трябва да включва освен характеристики показващи изходния тип на ОВ (което е водещо, първично) и данни за катагенетичната история на ОВ, за съдбата на нефта в резервоара и т.н. Всички тези фактори от историята на нефта и находището може да се нарекат вторични. Генетичните критерии са свързани преди всичко с ВВ и биомаркерите, които са преминали в нефта от ОВ в източниковите седименти. Друг важен геохимичен критерий е изотопният състав на въглерода и сярата. Изотопните данни не се влияят от вторичните фактори или поне промените са пренебрежимо малки.

В диаграмата представяща класификацията на Тиссо(фиг.6,7) е определена зоната на тежък, деградиран нефт и тази на термично зрял нефт (централната част). тази. Друга диаграма представя развитието на вторичните процеси (6.11), но някои автори смятат че все пак класификацията не дава пълна генетична представа за даден нефт.

През 1994г. А.Петров допълва своята класификация като включва количествата висши наситени биомаркери и коефициенти на тяхната база. За отразяване степента на катагенетичната зрялост той предлага да се ползват коефициентите :

$$K^1 = 20S / (20S + 20R) \dots \text{за област } R^0 \ 0.3 \div 0.6$$

$$K^2 = 14\beta 20R + 14\beta 20S / 5\alpha 20R \text{ за област } R^0 \ 0.4 \div 0.8$$

И разделя процеса на съзряване на ОМ на 4 етапи, за които предлага да се ползват определени стойности на тези два коефициента:

1. Незрял нефт, който се е образувал в интервала $R^0 = 0.3 \div 0.5$; $K^1 = 0.3 - 0.4$

2. Раннозрял нефт $R^0 = 0,4 - 0,6$; $K^1 = 0,25 - 0,5$ и $K^2 = 0,5 - 2,0$
3. Зрял нефт $R^0 = 0,6 - 0,9$; $K^1 = 1,0 - 1,1$ и $K^2 = 3,0 - 5,5$
4. Област на газокондензати $R^0 \geq 1,0$ K^1 и K^2 губят информативност. Трябва да се ползват **трициклични/пентациклични терпани $\geq 0,5$ диастерани/регулярни стерани $\geq 1,0$; $T_m/T_s \geq 1,0$**

Биодеградацията на нефта може да се определи още с първата класификация. A^1 е нефт който не е бил подложен на биодеградация в своята история на развитие, A^2 е на началните етапи на биодеградация, B^2 биодеградацията е със средна интензивност и B^1 е подложен на силна, интензивна биодеградация.

Тази допълнена класификация Петров прилага на примера на нефт с различна възраст от Западно Сибирския нефтогазоносен басейн (Петров, 1994).

6.4 КЛАСИФИКАЦИЯ НА АКУМУЛАЦИИ ОТ НЕФТ И ГАЗ

Откритите акумулации, като първо се класифицират по типа на съдържащите се в тях флуиди, т.е. нефтени, газови, газокондензатни, при положение , че всички пластове съдържат еднофазови флуиди. Много по-често се срещат находища, в които присъстват различни флуиди. По съотношения между нефт и газ могат да се отделят пет типа натрупвания. В тези случаи, на първо място се поставя флуида, чието съдържание е най-ниско, т.е. количеството му е най-малко. Когато говорим за газо-нефтен залеж, разбираме преобладаване на нефт, а газът е съпътстващ елемент. В тези случаи газът може да е свободен, т.е. да образува газова шапка и/или да е разтворен в нефта. Количеството разтворен газ и налягането в системата от флуиди, наричано налягане на насищане, определя дали нефтеният залеж е силно газирани или слабо газирани. Макар рядко, но се срещат и напълно дегазирани нефтени залежи.

Наличието или липсата на свободен газ и значително количество разтворен в нефта газ, е важен показател определящ методите на експлоатация.

Естествено, находищата могат да бъдат систематизирани по най-различни показатели : по заемана площ, по броя на продуктивните пластове, по количеството запаси, по генезис и строеж на формите с които са свързани, по геотектонското положение и т.н.

Площта, която заема дадено находище варира в широки граници; от десетина до стотици квадратни километра. Всъщност това са и най-често срещаните находища. Известни са и гигантски по площ находища, които заемат хиляди квадратни километра, но те са едва 3-4% от общия брой в света. Едно от тях е, откритото през 1948 година нефтено находище Гавар, разполагащо се в Саудитска Арабия, което се простира на 280 км по дължината на Персийския залив и е широко средно 50 км ($12 \div 78$ км). Заеманата от находище Гавар площ е 5100 км^2 . Другото известно находище в района на Персийския залив, Голям Бурган (Кувейт), което представлява три непосредствено свързани находища Бурган-Магва-Ахмади, заема около 920 км^2 . В тази площ не се включват последните открити през 2011 г. акумулации.

Броят на продуктивните пластове, които изграждат дадено находище, също играе съществена роля при определяне на капацитета му, но не рядко се случва залежи, който първоначално се приемали за самостоятелни на по-късен етап от проучвателните работи да се окажат свързани. Такъв е случаят на уникалното нефтено находище Боливар (Венецуела), което обхваща 325 залежа, разположени на площ с размери 79×49 км, т.е. около 3900 км^2 .

По количеството запаси, които съдържа дадено находище обичайно, то се

Таблица 6.2. Класификация на находищата по запаси (Русия)

Големина на находището	Извлектаеми запаси нефт, Милиона тона	Балансови запаси газ Милиарда тона
Малко	< 10	< 10
Средно	10 – 30	10 - 30
Голямо	30 - 300	30 – 500
Уникално	>300	>500

определя като малко, средно, голямо, гигантско или уникално. В различните държави обаче, са възприети различни количества запаси за едно и също определение. С други думи средно нефтено находище в Русия означава запаси от 10 – 30 млн т нефт (табл.6.2.), докато в САЩ и страните използващи тяхната класификация по запаси те са чувствително по-ниски.

Така двете последни открити нефтени находища в Русия , попадат в категория голямо : Нижнечутинское (2010г) - извлекаемите запаси са 100,1 млн тона, а Савотияново (01.2011г) – запасите са около 160,2млн тона.

Американската класификация дели находищата на категории : **A, B, C, D, F**. Доста разпространено е запасите да бъдат изчислявани в милиарди барели (1 барел = 158,987л). Капацитетът на последното открито гигантско газово и нефтено находище (декември 2010г) в шелфовата зона на Израел се изчислява на около 3 милиарда барела нефт и 457 милиарда кубични метра газ. Откритите в Афганистан, през месец август 2010 година находища на нефт и газ в северните провинции на страната съдържат по първоначални оценки 1,8 милиарда барела или 280 милиона тона нефт.

Много голяма роля играе видът на запасите, дали става дума за геоложки или извлекаеми запаси. Под геоложки запаси се разбира общото количество ВВ което се съдържа в дадено находище. На английски за тези количества използват термина *inplace*. Това е така, тъй като голяма част от официално декларирания капацитет на находищата не може да бъде усвоена по чисто технически причини. Обемът на тези недостъпни към момента количества нефт често достигат 40% от общите, геоложки запаси.

В Русия наричат извлекаеми (балансови) запаси, тези количества ВВ, които могат да бъдат извлечени от находищата при съвременното състояние на добивното оборудване, без да застрашат здравето и безопасността на работниците и екологичното равновесие в околната природа. В САЩ използват думата „*reserves*” само и единствено за количествата ВВ, които може да се извлекат на повърхността с прилагането на съществуващите технологии и технически средства, при подходящи икономически условия (.т.е. с генериране на печелба). Тази дефиниция е дадена от American Petroleum Institut (API).

По англоезичната класификация (табл.6.3) гигантско е находище, което съдържа повече от 13,5 милиона тона (100 млн барела) нефт или повече от 1,7 милиарда кубични метра газ (60 млрд кубични фута).

За избягване недоразуменията предизвикани от приложението на различните класификации, Европейският съюз предлага нова, обща за страните членки, класификация на находища на различни суровини, включително нефтените. Тя е

наречена **United Nations Framework Classification for Energy and Mineral Resources**. Приложението на UNFC в различните държави среща известни затруднения и все още не е окончателно въведена, но се очаква това да стане в близките години.

Таблица 6.3. Американска класификация на находища според запасите

Големина на находището	Запаси нефт, Милиона тона	Запаси газ Милиарда m ³
A	>6,75	>8,2
B	3,67- 6,75	4,25 – 8,5
C	1,35 – 3,67	1,7 – 4,25
D	0,135 – 1,35	0,17 – 1,7
E	<0,135	<0,17
F	изчерпани	изчерпано

Тази класификация се използва и от Канада, Саудитска Арабия и други страни производителки на петрол от Близкия Изток.

Независимо коя класификация се използва, най-голямо в Света и до днес е нефтеното находище Гавар (Саудитска Арабия, Персийски залив НГБ, J₂-J₃) с начални извлекаеми запаси 10 125 милиона тона, следвано от Голям Бурган, което заедно с най-новите открития вероятно ще заеме първото място, тъй като запасите му нарастват от 9 900млн т на 10 700млн т (12 милиарда барела).

Находище Боливар, което до скоро осигуряваше третото място на Венецуела по добив на нефт, има начални извлекаеми запаси 4 380 милиона тона.

6.5 НЕФТА В РЕЗЕРВОАРА

6.5.1 Разпространение по дълбочина и възраст на находищата

Разпространението на нефтените акумулации в световен мащаб се подчинява на определени закономерности. Дълбочинният интервал от 1830 м до 2440 м включва

около 40% от гигантските находища. Средната дълбочина на залягане на резервоарните скали е 2130 м (Муди, 1975).

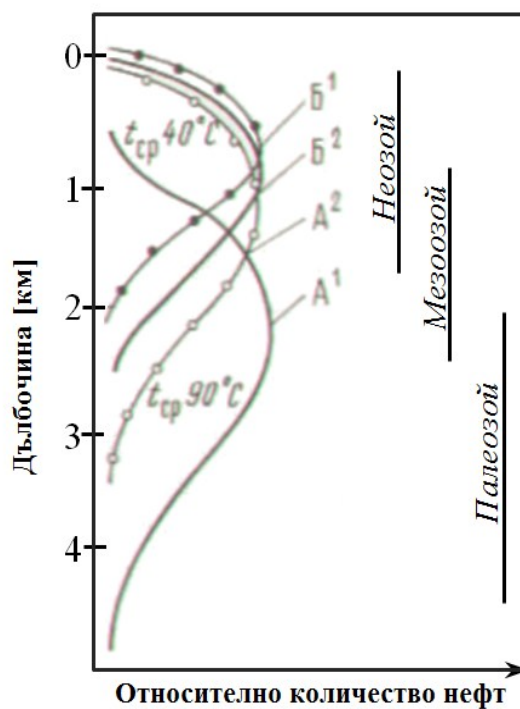
В световен мащаб 90% от запасите се разполагат в дълбочинния интервал 1 – 3 км. В Русия (и страните от бившия СССР) това важи за 95% от нефтените запаси и за 88% от запасите на газ (Баженова и др., 2000).

В същия дълбочинен интервал 1800 м – 2500 м се забелязва тенденция да нараства броят на газовите находища.

Независимо от типа на капаните (стратиграфски или структурни) и литоложките характеристики на скалите-резервоари, най-продуктивни в световен мащаб, са мезозойските седиментни скали. Всъщност, ако изключим Близкоизточните находища (намиращи се обикновено в късноюрски и кредни карбонати), то тогава най-продуктивен е неозоят. (Фиг.6.9.)

Трябва да се има предвид факта, че ВВ акумулации обикновено имат различна възраст от съдържащите ги седименти, т.е. те са продуцирани от други скали. В находище Боливар, където резервоарите са в миоцена, само около 10% от залежите на ВВ са образувани от миоценски седименти, останалите са продуцирани в еоцена.

Независимо от възрастта на резервоарните скали, се забелязва, че с нарастване на дълбочината има постепенен преход от нафтенно-ароматен тип нефт, към парафинов нефт тип А¹ (Петров, 1984). На дълбочина над 2000m преобладават парафиновият тип нефт А¹. (фиг.6.9).



Фигура 6.9. Разпределение на нефта по дълбочина (Петров, 1984)

6.5.2 Изменения в състава на нефта при прогресивна катагенеза

Повсеместно се установява намаляване на плътността на нефта с увеличаване дълбочината на залягане. Тази обща тенденция има различни по стойност параметри, за различните нефтоносни басейни и дори райони. По тази причина прогнозирането на плътността на нефта е доста приблизително.

При продължаващо потъване, образувалото се находище попада в зони с по-висока температура, т.е. катагенетичните процеси продължават. Това значи, че се осъществяват разпадане (деструкция) и новообразуване на ВВ. Според Хант (1982) съществуват няколко закономерности между температурата и нефтените ВВ:

1. При ниски температури най-устойчиви са молекулите на парафините, а при много високи температури – ароматните въглеводородни молекули, което се дължи на спецификата на ароматната връзка.
2. Устойчивостта на парафините спрямо температурата нараства с намаляване на броя въглеродни атоми в молекулата. Метанът (CH_4) е стабилен до 550°C .
3. Нафтените (циклоалканите) заемат средно положение.

С други думи, въглеводороди може да се подредят в следния ред: *парафини < нафтени < арени*. Този ред отразява тяхната устойчивост при повишаване на температурата.

Деструкцията, в резултат на температурното въздействие, засяга наличните алкани и дългите странични вериги - както нормални, така и разклонени – на циклоалканите и арените. В резултат се получават по-нискомолекулни алкани и така се намалява средната молекулна маса.

Характерните геохимични показатели съответно се променят:

$$Ki = \frac{Pr + \Phi}{n - C_{17} + n - C_{18}} \quad \text{намалява}$$

$$\frac{n - C_{13} \div n - C_{15}}{n - C_{25} \div n - C_{27}} \quad \text{нараства}$$

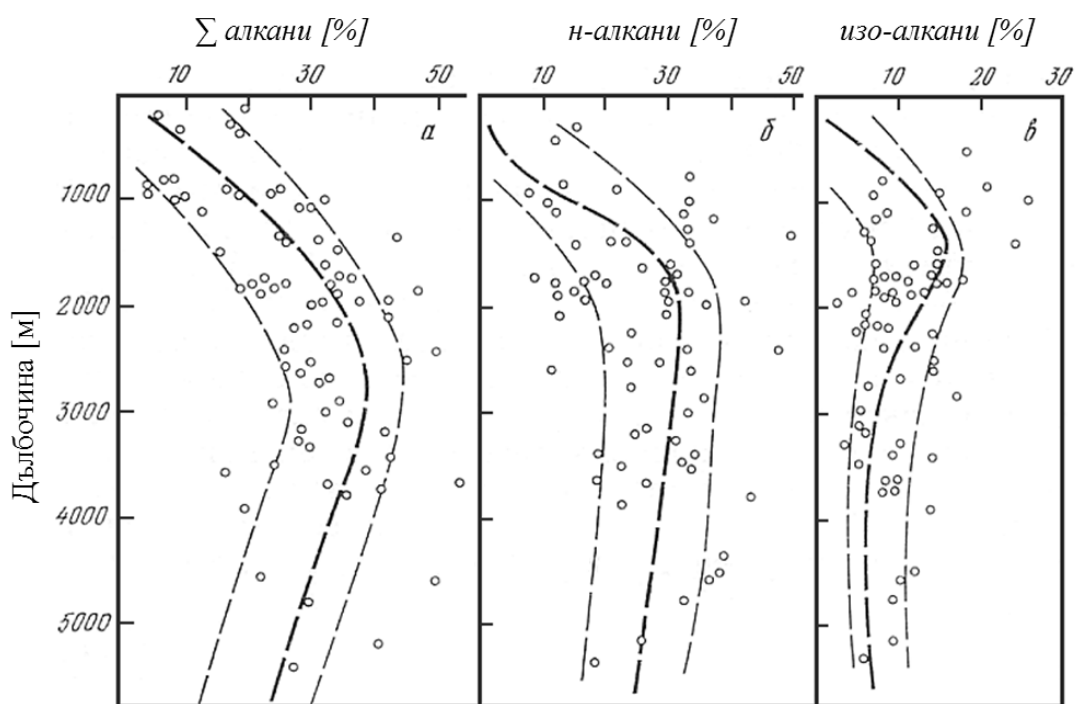
$$\frac{i - C_{14} \div i - C_{18}}{i - C_{19} \div i - C_{25}} \quad \text{нараства}$$

Пристан/Фитан нараства (слабо)

Тези закономерности са валидни независимо от типа на нефта.

Общата концентрация на алкани в нефта рязко нараства при достигане на дълбочина 800 м и това нарастване продължава до към 2000 м. Максималната концентрация на изопrenoиди е преди тази на н-алкани, след това има спад около два пъти по-малко на дълбочина 1500-2000м последвана от несъществени изменения на концентрацията (фиг.6.10.)

Когато включим и фактор време, освен температурата, става ясно защо “младия” нефт съдържа повече изо-алкани, а “стария” зрял нефт съдържа повече н-алкани. Общата концентрация на нефтени леко намалява под въздействието на температурата. Смята се, че нафтените изпълняват двойна роля: в някои молекули настъпва разрив на $-C-C-$ връзките и се образуват верижни алкани.



Фигура 6.9 Количество алкани в зависимост от дълбочината
(Петров, 1984)

. Други представители на нафтените претърпяват ароматизация, като освободения H^+ участва в изграждането на новообразуваните парафинови вериги.

Разпределението на различните типове нефт има ясно определени температурни граници. Нафтените, ароматно-нафтените и нафено-парафиновите типове нефт

обикновено се добиват от седиментни скали със средни температури $40^{\circ} - 70^{\circ}\text{C}$. Болшинството от находищата на парафиновия тип нефт (A^1) попадат в зони с температури над 90°C . Тази зоналност е забелязана и в многопластовите находища.

Измененията в състава на нефта при нарастване на температурата са изследвани чрез симулиране. Резултатът от опитите е еднозначен: “Да се измени химическия тип на нефта в находището, за сметка само на повишаването на температурата, е практически невъзможно”. Просто няма достатъчно количество алифатни ВВ.

Доказано е, че при високи температури са устойчиви само въглеродородните газове, а при много високи – единствено метана.

6.5.3 Изменения в състава на нефта при хипергенеза

Хипергенеза това е съвкупност от процеси при които настъпват изменения в състава на седиментните скали и флуидите в тях, под въздействието на атмосферни агенти (кислород, вода и др.). Крайният резултат от процесите на хипергенезата в дадено находище е образуването на тежък нефт и природни битуми.

В природния резервоар флуидите са: вода, нефт, газ. При нормална хидродинамична връзка между находището и повърхностните води, в колектора с инфилтрираната вода постъпват, както кислород и разтворени минерали, така също и микроорганизми. Съществуват повече от сто вида бактерии, гъби и дрожди, които включват в метаболизма си въглеродороди. При това между тях има както аеробни, така и анаеробни организми. Трябва да отбележим, че живи организми в недрата на Земята съществуват вероятно докъм 80°C и тази температура е праг за биодеградацията на ВВ (Head et al., 2003). В резервоари където температурата е по-висока, нефтът обикновено е биодеградиран и е известен като „тежък нефт”.

Всъщност, пространствените различия във физичните и химични свойства (компонентния състав, плътността, цвета и др.) на нефт добиван от съседни находища в един басейн или дори от отделните пластове на едно и също многопластово находище, най-често се дължат на въздействието на микроорганизми или на подстилащи води.

Процесите на микробиално преобразуване, наречени *биодеградация*, протичат доста интензивно. Ефектът от тях върху нефта е:

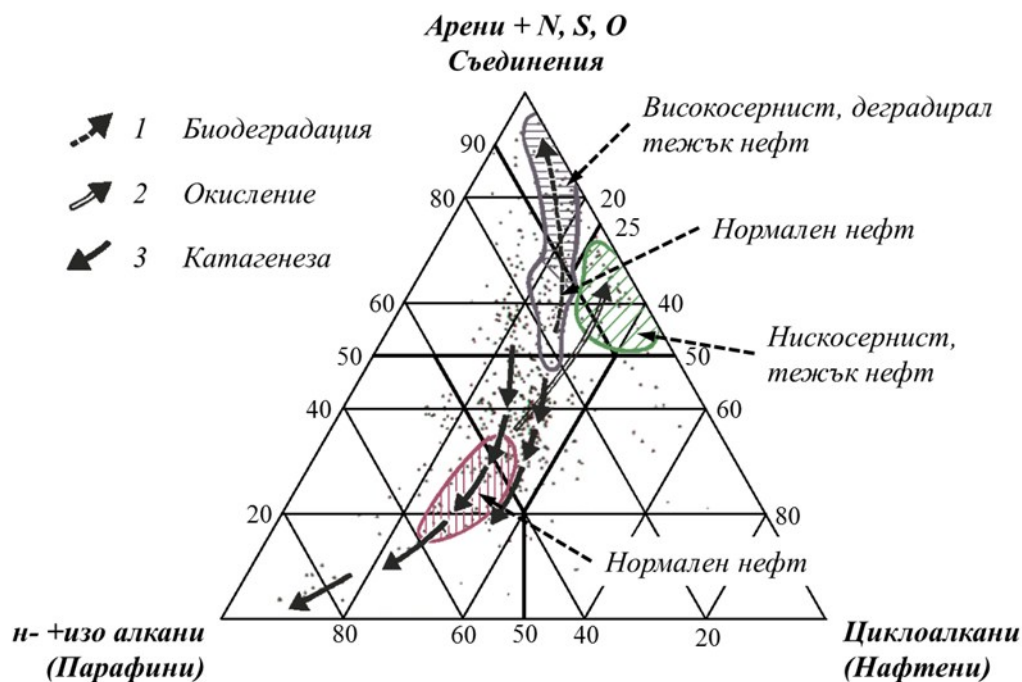
- Изменение на физико-химичните свойства
- Изменение на компонентния състав;

-
- Изменение на индивидуалния въглеродороден състав.

Тези три показателя са в основата на предложената през 1993 година от Петерс (Peters and Moldowan, 1993) скала на биодеградация. Скалата има 8 нива, като първите три отразяват слаба степен на биодеградация, следващите три – средна и последните 7 и 8 са за силно биодеградиран нефт.

В резултат на биодеградация се променят физико-техничните показатели на нефта: плътността нараства, намалява подвижността му, цветът става по-тъмен, нараства съдържанието на сяра.

В зависимост от интензивността и продължителността на процеса на биодеградацията, в компонентния състав на нефта също настъпват промени. Нараства относителния дял на См и Асф, а делът на маслата намалява. Това се обяснява с протичането на два процеса. Първият от тях е, че микроорганизмите консумират ВВ, но не използват тиофените и другите съединения съдържащи сяра в молекулите си, а вторият процес е новообразуването на кислородсъдържащи молекули, като резултат от метаболизма на бактериите. Това се потвърждава и от подробни изследвания на 12 броя нефт от находища в Норвежкия континентален шелф, с различна степен на деградация, от нулева до най-високата осма степен (Barth et al., 2004). Киселинните компоненти в биодеградиран нефт, имат по-голяма относителна концентрация, отколкото същите компоненти – в недеградиран нефт.



Фигура 6.10 Компонентен състав на деградиран нефт

(Тисо и Велте, 1981)

Отбелязана е разлика и в структурите на съединенията. Характерни за биодеградиран нефт са алифатните структури и карбоксилните групи, докато недеградирания нефт съдържа предимно ароматни, фенолни компоненти.

Влиянието на биодегградацията върху индивидуалния въглеводороден състав на нефта има закономерен характер, с ясно изразени тенденции. Върху този проблем са работили редица учени от различни държави, тъй като освен научна страна, проблемът има и значителен икономически ефект. Деградиран нефт се съдържа в преобладаващо число (около 80%) от експлоатираните в момента находища, независимо от възрастта и литологията на резервоарните склаи

Най-уязвими са н-алкани, следвани от слабо разклонените алкани (монометил заместени). На началните етапи на биодегградацията изчезват най-дълговерижните алакани, които присъстват в конкретния нефт, следват н-алкани в интервала $n-C_{12} \div n-C_{18}$. При по-голяма продължителност на процеса е възможно н-алканите да бъдат разрушени напълно. Това води до промени в различните коефициенти.

$$Ki = \frac{Pr + \Phi}{n - C_{17} + n - C_{18}}$$

По време на началните етапи на биодеградацията изопреноидния коефициент K_i , както и индивидуалните отношения $Pr/n-C_{17}$ и $\Phi/n-C_{18}$ нарастват, което продължава до момента в който започва разрушаването на изопреноидните алкани (нива 3-4).

Обикновено необичайно ниското съдържание на н-алкани се свързва със селективното им използване от *аеробни* микроорганизми. През последните десетина години много колективи доказват, че в дълбоките резервоари нефтените въглеводороди директно се усвояват от сулфат-редуциращи бактерии, при категорично *анаеробни* условия (Aitken et al., 2004; Rueter et al., 1994, 2003).

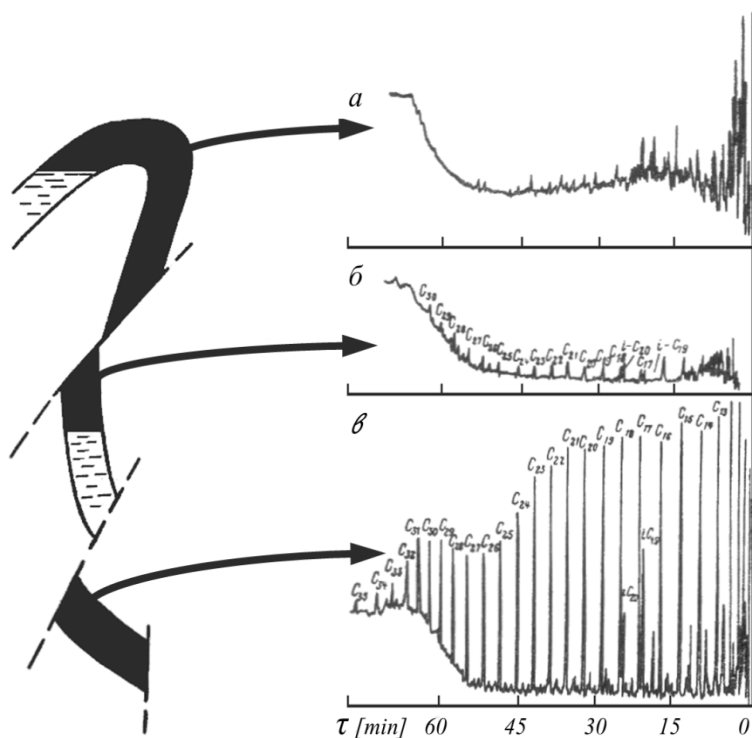
Многобройните изследвания (върху реални нефтени проби и при симулиране на условията) сочат, че анаеробната биодеградация е първичен процес и дори има водеща роля в резервоара. При него сулфат-редуциращи бактерии използват алифатните, а след това и ароматните ВВ, като електрон-донори. В резултат се получават сулфиди, както в нефтонаситените седименти (отделни пачки, а и цели резервоари), така и в самия нефт. Това определя този тип бактерии, като значителен източник на суфиди.

След изчерпването на н-алканите започва интензивно разграждане на изопреноидите, чрез включването им в метаболитните процеси на микроорганизмите .

По скорост на биодеградация, ВВ се разполагат в следния намаляващ ред: ***н-алкани > разклонени-алкани > изопреноидни алкани > нафтени > арени > полициклени арени***. Във всеки от класовете първи се разлагат по-нискомолекулните хомолози, до C_{20} .

Интересна от геохимична гледна точка, е съдбата на стераните и хопаните. Повечето автори отбелязват, че тези ВВ са достатъчно устойчиви на микробиално въздействие. Те присъстват в повечето нефтове, претърпели биодеградация. Все пак при много силно микробно въздействие е възможно разрушаване и на тези биомаркери в следния ред : ***регулярни стерани(20R>20S) > прегрупирани стерани > хопани > ароматни стероиди***. Толкова силно разрушение обаче, е много рядко явление.

Направена е връзка между API⁰ и степента на биодеградация, като за целта са използвани показатели за алкани и стерани (Serqueira, at al., 2001).



Фигура 6.11 Нефт от различните пластовете в Старогрозненското находище

а) навлачна зона; б) поднавлачна зона;
в) разседна зона (Чахмахчев, 1983)

Ценни сведения за степента на биодegradация дава количественото разпределение на изомерите на бензокарбазол. Разрушаването на карбазола и алкилкарбазолите започва когато протича активна биодegradация на изо-алкани и се осъществява главно на ниво 3-4. Установено е, че бензо(б)карбазол е устойчив на атаките на микроорганизмите,

докато бензо(а)карбазол е податлив на биодegradация. Така количеството на тези съединения и тяхното отношение ($K_{бк}$), се явяват специфични индикатори за степента на биодegradация. (Haiping Huang, et al. 2003). По отношение устойчивост спрямо действието на микроорганизми, бензокарбазолите образуват следния ред: **бензо(а)карбазол < бензо(с)карбазол < бензо(б)карбазол**.

$$K_{бк} = \frac{\text{Бензо(б)карбазол}}{\text{бензо(а)карбазол}}$$

Присъствието на различни типове нефт, с една и съща възраст, в едно и също многопластово находище (фиг.6.12.), чудесно се обяснява с биодegradацията (Старогрозненское, Бел-Крик, и др.).

Всички работи показват, че с намаляване дълбочината на залягане, нефтът търпи целенасочени изменения от парафинов тип към ароматно-нафтеноев, т.е. различните типове нефт са резултат от различните етапи на биодegradацията на

изходния парафинов нефт. В природните резервоари температурната граница между парафинов и биодеградиран нефт е $60^{\circ} - 70^{\circ}\text{C}$, което се обяснява със зоната на активна микробна дейност, протичаща при температура $50^{\circ} - 60^{\circ}\text{C}$, в редки случаи до около 80°C .

В природните резервоари нефтът е подложен и на въздействието на подстилащите води. Да се раздели геохимичния ефект от въздействието на водата, от геохимичния ефект на биодеградацията е доста сложно. Всъщност и при двата процеса, плътността на нефта нараства. По отношение индивидуалния въглеводороден състав, обаче може да се забележи разлика. Н-алканите са практически неразтворими във вода, докато арени се разтварят. При еднакъв брой въглеродни атоми в молекулата, ароматните ВВ са около 200 пъти по-разтворими във вода, от съответните н-алкани. Хетеросъединенията, които са устойчиви на микробно действие, също са добре разтворими. И така, отсъствието на ниско молекулни арени (до C_{17}) показва силно промиване (Palmer, 1984). С параметрите, използвани като индикатори за биодеградация и промиване с вода, трябва да се работи след като се отчете зрелостта и миграцията.

Влиянието на хипергенезата, и съвременна, и древна, най-силно се проявява в зоната на водонефтен контакт (ВНК) и близо до него. Всъщност понятието ВНК е условно, тъй като става дума за преходна зона, в която разпределението на нефта и водата зависи от редица фактори. Плътността на нефта в тази зона, рязко нараства, увеличава се концентрацията на смолисто-асфалтенови вещества. Изследванията на нефт взет от различни точки на находището, показва, че отношението Pr/Φ , не се променя. Стойността на другите коефициенти, в които участва $\Sigma\text{Pr}+\Phi$ значително нараства, с приближаването към ВНК (Чахмахчев, 1983). Това са следните два коефициента:

$$K_i = \text{Pr}+\Phi/\text{n-C}_{17}+\text{n-C}_{18} \quad \text{и} \quad \Sigma\text{Pr}+\Phi/\text{i-C}_{14}+\text{i-C}_{16}.$$

Крайният резултат от действието на микроорганизмите и водите може да бъде пълна загуба на подвижността на нефтената фаза и изолиране на нефтения пласт от подстилащите води. По този начин нефтът се samozапечатва, изолирайки се от разрушителното въздействие на водите.

Предполага се, че ивицата на асфалтизация на нефта може да е достатъчно широка и затова в находището може да се различават два контура: контур на подвижната нефтена фаза и контур на нефтоносност, като между двата контура се разполага нефт с ограничена подвижност.

На окончателния химичен състав на нефта, съществено влияние оказват процесите, протичащи след акумулацията, т.е. в резервоара. Основните процеси, които въздействат върху нефта в находището са:

- Температура – продължаваща катагенеза;
- Деградация: микробиална и водна;
- Селективни загуби на ВВ поради изтичане (нарушаване целостта на флуидоупорите) и други.

6.6 НЕФТ В БЪЛГАРИЯ

Множеството преки и непреки нефтопроявления в България са съсредоточени в северната част на страната. Между тях има както просто капки, петна, налепи и промазки от нефт по сондажните ядки, така и непромишлени акумулации с местно значение. Всички те, независимо от мащабите си, са привързани към седименти с мезозойска възраст изграждащи Мизийската платформа, включително крайнината ѝ и Предбалкана. (Боков, П. и др., 1969; В. Велев, 1980, 1983; Георгиев и Дабовски, 1997; Мандев, П., 1975). Промислените акумулации също попадат в мезозоя. Трите промишлено продуктивни хоризонта са:

- Среднотриаски – вместиращите скали са анизки карбонати
- Долноюрски – вместиращи – пясъчници
- Горнокреден – вместиращи – валанжински варовици

Преобладаващото количество нефтени прояви (49,1%), са свързани със средния триас-аниз.

Първото промишлено газонефтенo находище в България е открито през 1951г. То се намира в пределите на Приморска Добруджа. Това е **Тюленово**. Нефтът и газът са акумулирани във валанжински доломити и варовици, на дълбочина 340-360 м. Типът на нефтения залеж е масивен, стратиграфски и тектонски екраниран (Мандев, 1975). Нефтът е тежък, със значителна плътност (средно 0,9382 г/м³), с ниско съдържание на сяра (средно 0,31-0,32%) и отсъствие на ниско кипящи фракции до

200°C (Мандев, П., К. Овчаров и Л. Дончева, 1970). Газхроматограмата му показва пълно отсъствие на н-алкани и изопреноидни алкани, но са установени някои наситени висши биомаркери (Georgiev, 2000). Това дава основание да допуснем средно към високо ниво на биодegradация, т.е. 5-6, а по геохимичната класификация на Петров, Тюленовския нефт спада към категория Б¹ (табл. 6.4). Интересен факт е, че в Тюленовския нефт са установени силно канцерогенни високо кондензирани въглеводороди с пет ядра. Бензпиренът (C₂₀H₁₂) е в относително малки количества, докато периленът е в осезаеми количества (Теплицка Т., П. Мандев, 1968). В същата работа се съобщава и за наличието на никелови порфиринови комплекси, докато ванадивни не са установени. Тюленовското газонефтено находище се намира в изтощителен стадий на експлоатация. Добиват се месечно 900 тона нефт.

През 1961 година е открит **Гигенския** нефтен залеж в горноюрско-долнокредния карбонатен комплекс на Мизийската платформа. Дълбочината на залегане на вместващите го доломити и варовици е около 960m. Нефтеният залеж е непромишлен. Нефтът е тежък, силно вискозен, сернист (табл. 6.4.); точка на замръзване +12°C. Отсъствието на бензин-керосинова фракция, високото съдържание на смоли и полиароматни въглеводороди го доближава до границата с малт. (Боков, П., 1963).

Следващият открит нефтен залеж през 1962г., е промишлен и се експлоатира и до днес. Това е **Долни Дъбник**. Разположен е в Плевенския блок на Мизийската платформа. Той е вмествен в доломитите на средния триас (аниз), на дълбочина 3135-3390 м. Типът на залежа е масивен. Залежът няма газова шапка, защото налягането на насищане е по-малко от пластовото налягане (Мандев, 1975). Нефтът е лек (API° е 42), светло кафяв, с отн. тегло 0,8137 и ниско съдържание на сяра (табл. 6.4). Съдържанието на пепел и метали е ниско. Установени са 14 броя микроелементи: желязо (Fe), ванадий (V), никел (Ni), манган (Mn), титан (Ti), хром (Cr), кобалт (Co), олово (Pb), мед (Cu), цинк (Zn), калай (Sn), сребро (Ag), барий (Ba) и магнезий (Mg). Магнезият и желязото присъстват в най-високи концентрации (Велев, Шиманов, 1966).

Груповият състав показва преобладаване на метанови въглеводороди, като висшите твърди парафини са 6 – 8%. По класификацията на Петров, Долно дъбнишкият нефт е парафинов тип, т.е. **A-1** (Колева, Ковачев, 1986). Съотношението i-

$C_{19}/i-C_{20}$, разпределението на н-алкани и двете диаграми за условия на отлагане (построени въз основа съотношенията $i-C_{19}/n-C_{17}$ и $i-C_{20}/n-C_{18}$ и съотношенията на стерани $C_{27}:C_{28}:C_{29}$) недвусмислено сочат преобладаващо морска изходна биомаса отлагала се в плиткоморска, слабо редукиционна среда. Типичните биомаркерни параметри за зрялост показват ГФН (Georgiev et al., 2007; Peeva, Stoyanova, 1998).

Другите малки, полупромишлени находища са открити през 70^{те} години на XX век. Това са Бърдарски геран, Долни Луковит – Староселци. Намират се в района на Северокнежанската тераса от Мизийската платформа. Акумулациите са газонефтни, стратиграфски тип. В същата тектонска единица, през последните години на миналия век, са открити още две находища – Маринов геран и Селановци. Всички те са свързани с карбонатни скали от горния триас (карн-нор) и долноюрски пясъчници. Притоците на въглеродороди получени от района, се различават по дебит, по фазови съотношения и физико-химична характеристика. Залежите в Бърдарски геран и Долни Луковит са нефтени с газова шапка. Все пак течните фази се характеризират с ниско относително тегло, средна към висока API° (39-40^о), ниско съдържание на сяра (0,03%) (табл.6.4.) По геохимичната класификация те спадат към парафиновия тип нефт, т.е. **A-1** (Колева, Ковачев, 1986). Разпределението на н-алкани, с максимуми в областта до C_{20} и плавно намаляване количествата на хомолозите до C_{35} , както и коефициентите $CPI \sim 1$ и $n-C_{27}/n-C_{17} < 1$ сочат изходна биомаса с преобладаващо морски произход, но с присъстваща теригенна съставка. Това се потвърждава и от разпределението на стераните $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ което е 1,5:1,0:1,7. Коефициентите с участие на изо-алканите, главно Пристан и Фитан, показват слаборедукиционен фациес, типичен за плиткоморски, крайбрежни условия на отлагане.(непубликувани данни Пеева). Характеристиките на нефта от четирите находища са много близки, което подсказва един и същи източник на генерация.

Таблица 6.4. Нефтени акумулации и проявления в България

Площ	Дълбочина , m	Възраст	Литология	Отн.тегло	API	Сяра, %	Статус	Тип нефт	Източник
	<i>М И З И Й С К А П Л А Т Ф О Р М А</i>								
Тюленово	340-390	K	варовици	0.9380	19	0.31	промишлен	Б-1	Георгиев,2000
Долни Дъбник	3135-3362	T ₂ - T ₃	доломити	0.8140	42	0.08	промишлен	А-1	Колева,Ковачев,1986
Гиген	950-965	K ₁	карбонати	0.9889		0.98	непромишлен	Б-1	Боков,П.1963;Мандев идр.,1970
Горен Дъбник	3403-3432	T ₂	карбонати	0.8299	39	0.19	полупромишлен	А-1	
Кнежа	4080-4276	T ₂	варовици	0.8228		0.14	проявления		Мандев идр.,1970
Кнежа		K ₁	варовици				проявления	А-1	
Козлодуй	3770-3800	T ₂	карбонати	0.8417		0.08	непромишлен		
Писарово	3858-4270	T ₂	карбонати		45		изчерпан	А-1	Георгиев,2000;Колева,Ковачев,1986
Горна Митрополия		T ₂	карбонати	0.8360		0.12			
Деветаки	3728-3820	T ₂	карбонати	0.8280		0.15	проявления		Велев В.,1983
Оряхово		T ₂		0.9080		0.30			Велев В.,1983
Пелово	4020-4300	T ₂	доломити	0.8300		0.13			Велев В.,1983
Селановци	3134-3145	T ₃					непромишлен	А-1	Пеева, непубл.данни
Староселци	2967-2972	T ₃			40		промишлен	А-1	Колева,Ковачев,1986;Георгиев2000
Търнак	3810-3827	T ₂						А-1	Колева,Ковачев,1986
Бохот	4341-4352	T ₃ -J ₂			47			А-1	Peeva,Stoyaova1998;Georgiev2007
Бърдарски	3631-3677	J ₁	карбонати		48		непромишлен	А-1	Георгиев,2000;Колева,Ковачев,1986

Геран									
Глава		J ₁							Пеева, непубл.данни
Гостиля	3304-3311	J ₁	пясъчници		39		промишлен	A-1	Колева,Ковачев,1986
Добролево	3103-3193	J ₁		0.8090		сл	непромишлен	A-1	Колева,Ковачев1986
Долни Луковит	4138-4153	J ₁	пясъчници	0.8010			непромишлен	A-1	Георгиев,2000;Колева,Ковачев,1986
Крушовица	3146-3158	J ₁			40	0.30	промишлен	A-1	Велев,В.,19Колева,Ковачев,1986
Маринов Геран	3321-3365	J ₁		0.9080				A-1	Георгиев,2000;Колева,Ковачев1986
Мизия		J ₁					непромишлен	A-1	Колева,Ковачев,1986
Остров	3402-3408	J ₁	пясъчници				проявления	A-1	Пеева, непубл.данни
Градина	1220-1230	K ₁	пясъчници	0.8125	3	0.20	непромишлен		Велев,В.,1970;Георгиев,2000

ГЛАВА 7. ГАЗОВИ И ГАЗОКОНДЕНЗАТНИ АКУМУЛАЦИИ

Природен газ се наричат смеси от газообразни при нормални (атмосферни) условия вещества, които са отделени от състава на по-сложни природни системи. Това означава, че природните газове, освен в свободно състояние, може да са разтворени, в подземни и повърхностни води, в нефт, адсорбирани във въглища или в глинести скали. Те могат да се отделят при вулканична дейност, при промяна в температурите и фазовите състояния на съдържащите ги по-големи и многокомпонентни системи. Според вида на изходните системи природните газове може да се разделят на биохимични, вулканични, метаморфни, радиоактивни и термоядрени.

През последните две десетилетия - поради изключителната му роля за икономиката - широко разпространение сред обществото намери по-тесния смисъл на понятието и сега под природен газ се разбира газовата фаза на нафтидите. Това са горливите газове, които образуват както самостоятелни газови акумулации, така също газокондензатни системи, а може и да съпътстват нефта. Интересен факт е, че в нефтените акумулации газ винаги присъства, независимо дали в свободно или разтворено състояние. През последните 10-15 години, поради нарасналата икономическа значимост и идентичност на състава към горливите газове се причисляват и сорбираните в скалите газове. В зависимост от нафтидната система се променя и състава на газа.

Всъщност природният газ е разпространен много широко и освен вариациите в състава му, варират и геоложките обстановки, в които се среща: континентални склонове или морски седименти, в млади или стари басейни, на различни етапи от еволюцията им. Разбира се миграцията, от генериращите го скали до резервоара, също дава своя принос за голямото разнообразие в състава.

7.1 СВОЙСТВА И СЪСТАВ НА ПРИРОДНИЯ ГАЗ

Природният газ е безцветен, обикновено е без миризма и е по-лек от въздуха. Относителното му тегло спрямо въздуха се променя от 0,58 до 1,6 , като ниските стойности характеризират газове, които са почти чист метан. При концентрация на природен газ от 5 до 15% във въздуха сместа е **взриво-опасна**.

Температурата при която природният газ се втечнява е 161°C , а температурата на самозапалване на природния газ е 537°C .

Разтворимостта на газовете във вода зависи от тяхната полярност. Неполярните газове (въглеводороди и азот) са неразтворими при нормални условия и практически неразтворими при стандартни условия ($T = 293,15\text{K} = 20^{\circ}\text{C}$ и налягане 1 атмосфера). Разтворимостта на полярните газове (CO_2 ; H_2S) във вода при стандартни условия е значителна. Трябва да се отбележи, че разтворимостта на газовете във вода при реални, пластови условия зависи от температурата, налягането и минерализацията на разтварящата ги вода. С нарастване на температурата и налягането нараства и разтворимостта на неполярните газове. Всъщност преносът на газове в седименти се осъществява в разтворен вид.

Що се отнася до разтворимостта в нефт, то отделните газови съставки имат различна разтворимост, върху която влияние оказва и съставът на нефта. Все пак най-ниска е разтворимостта на азота. От въглеводородите най-слабо разтворим е метана. Етанът се разтваря 5 повече от метана, а пропанът – 21 пъти.

Сорбционните показатели на газовете нарастват с нарастване на молекулното им тегло. Газовете се сорбират както от твърдите минерални компоненти, така и от ОМ в седиментите. Естествено, количеството сорбиран газ пряко се влияе от литоложките характеристики на седиментите. Така се образува следния сорбционен ред: *въглища* > *глини* > *пясъчници* > *варовици*. Присъствието на свързана вода чувствително понижава сорбционните свойства на седиментите. В утаечните скали се срещат всички видове газ: адсорбиран, абсорбиран, включен и свободен.

Химическият състав на газовете в нефтените и газовите находища, както и на този сорбиран в скалите, е променлив. Установени са чувствителни разлики в отношенията между въглеводородната и невъглеводородната части, както и между метана и по-висшите му хомолози. Такива различия, в състава на газа се отчитат и между отделни газонаситени пластове от едно находище, и между находища с различна възраст на вместващите седименти.

7.1.1 Въглеводороден състав

Природният газ в находищата се състои предимно от алкани, незначителни количества циклани (нафтени) и/или ароматни въглеводороди. Обикновено газът съдържа 70 – 100% метан (CH_4) и 1-10% етан (C_2H_6). Количеството на следващите хомолози, намалява, като може да има

само следи от C₇-C₉, обикновено наричани тежки въглеводороди. (табл.7.1). На практика ВВ по-висши от пентан (C₅H₁₂) се срещат само в газокондензати и газове съпътстващи нефта (associated).

Изотопният състав на въглеводородите е пряко свързан с техния генезис. Най-богат на ¹³C изотопа е метанът, следван от етана и другите хомолози според мястото им в хомоложния ред.

Таблица 7.1. Състав на природен газ от различни находища

Находище (държава)	Метан % об.	Етан % об.	Пропан % об.	Бутан ⁺ % об.	CO ₂ % об.	Азот % об.	H ₂ S % об.	Плът ност .
Галата (България)	97,834	0,590	0,145	0,093	0,378	0,956	-	-
Грьонинген (Норвегия)	81,30	2,85	0,37	0,14	0,89	14,35	-	-
Южен Парс (Иран)	85,58	5,16	1,82	1,56	2,02	3,45	0,23	-
Уест-Соул (Англия)	94,11	3,22	0,57	0,34	0,50	1,21	-	0,595
Кела 2 (Китай)	96,9	0,50	0,03	-	1,24	1,33	-	-
Астрахан (Русия)	53,05	0,16	0,04	-	21,40	2,75	22,60	-
Павловское (Русия)	53,8	7,1	1,9	1,1	-	35,8	0,5	0,777
Хаси-Рмел (Алжир)	81,5	7,1	2,2	4,3	0,2	4,7	-	-
Газли (Узбекистан)	95,6	0,13	0,06	-	0,40	3,81	сл	0,595

7.1.2 Невъглеводородни компоненти

Най-често срещаните неуглеводородни компоненти са : въглероден диоксид (CO₂), азот и сероводород (H₂S), водни пари. В някои природни газове има до 8% хелий и до 15% водород. Срещат се също така аргон и живак.

Присъствието на сероводород е причина понякога природният газ да има миризма. Сероводородът е: по-тежък от въздуха (отн. тегло 1,19), лесно разтворим във вода, гори добре. Обикновено сероводородът е в ниски концентрации, но има и находища където съдържанието му е десетки проценти. От руските такова е Оренбург където H_2S е 10 - 15%, но световен първенец е канадското находище Бербери, следвано от китайското Жаолангиуанг, където концентрацията на сероводорода достига 90%.

В много от седиментационните басейни съдържанието на CO_2 нараства, с нарастване на дълбочината. Въглеродният диоксид е чувствително по-тежък от въздуха (отн. тегло 1,52) и не поддържа горенето. Количеството му варира в широки граници, от части от процента до десетки проценти (табл.7.1).

Азотът присъства в различни количества в природните газове. Смята се, че съдържанието му нараства с увеличаване възрастта на седиментите (Бакиров и др., 1982). В природните газове е представен с два изотопа ^{14}N и ^{15}N . Изотопният му състав е променлив, $\delta^{15}\text{N} = -10 \div +18\text{‰}$

Водород се среща както в свободните, така и в съпътстващи нефта газове. Количеството му варира в широк интервал, от стотни до десетки проценти. Представен е от двата си стабилни изотопа ^1H и ^2H (D = деутерий). Обикновено в природните газове е леко обогатен на деутерий.

Количеството водни пари зависи от температурата, налягането и солите (състава и количество им) разтворени във водата, която контактува с газа. Обикновено при висока концентрация на азот количеството на водните пари е ниско.

7.2 КЛАСИФИКАЦИИ НА ПРИРОДНИТЕ ГАЗОВЕ

Както при нефта, така и при газа съществуват различни класификации. В тяхната основа лежат различни показатели на все същия природен газ, но те дават информация, която отразява специфичните интереси и изисквания на широка и пъстра гама, от чисти теоретици до специалисти-приложници. В тази категория попадат различните специалисти, които търсят, разработват и оценяват находища, добиват, транспортират, преработват и/или използват природен газ. През последните години и еколозите проявяват голям интерес към разработването на находища и добива на горива.

7.2.1 Технически класификации

Най-разпространена е класификацията на база съдържанието на въглеводороди. Една от последните е тази на Старобинец от 1986г.

Сух газ – съдържа кондензат по-малко от $10 \text{ cm}^3/\text{m}^3$; пропан(C_3) и бутани(C_4) –отсъстват; Газов фактор $>100\,000 \text{ m}^3/\text{m}^3$; $\text{C}_n\text{H}_{2n}/\text{CH}_4 = 0,3 - 8$.

Американски учени приемат, че сух е газ в който метанът $>94,5\%$. Често се използва и коефициент на „сухост“= $\text{C}_1/\text{C}_{1-4}$, който се базира на концентрацията на метан (C_1) и неговите хомолози. Колкото по-близо до 1,0 е стойността на този коефициент, толкова по-сух е газът.

Полутлъст газ - кондензат $10 - 30 \text{ cm}^3/\text{m}^3$; ниско съдържание на етан, следи от пропан и бутан; $[\sum \text{C}_n\text{H}_{2n}/\text{CH}_4] \times 100 = 8 - 20$

Тлъсти - кондензат $30-90 \text{ cm}^3/\text{m}^3$; съдържа C_2 , C_3 , C_4 , $[\sum \text{C}_n\text{H}_{2n}/\text{CH}_4] \times 100 = 20 - 30$

Много тлъсти - $[\sum \text{C}_n\text{H}_{2n}/\text{CH}_4] \times 100 > 30$

Други широко прилагани и важни от техническа гледна точка, са класификациите на база съдържанието на различните невъглеводородни компоненти.

1. Нискоазотни $\rightarrow$ малкоазотни $\rightarrow$ средноазотни $\rightarrow$ азотно-въглеводородни
2. ниско въгледioxidни $\rightarrow$ малко въгледioxidни $\rightarrow$ средно въгледioxidни $\rightarrow$ високо въгледioxidни $\rightarrow$ въгледioxidно-въглеводородни $\rightarrow$ въглеводородно-въгледioxidни
3. безсернисти $< 0,001\%$ $\rightarrow$ малко, средно, високо сернисти $\rightarrow$ уникално сернисти $10-30\%$ об. $\rightarrow$ сернисто-въглеводородни $30-50\%$ об. $\rightarrow$ въглеводородно-сернисти $>50\%$ об.

Според американските нефтодобивници **sour** = **кисел** е газът съдържащ **сероводород** в количества изискващи почистването му преди транспортиране и използване поради токсичност и корозионна агресивност.

Тези класификации се базират на съдържанието на отделните компоненти в обемни проценти.

Важно е да се отбележи **високата токсичност** на H_2S (сероводорода). Отравяне със смъртен изход настъпва при концентрация $\text{H}_2\text{S} > 0,1\%$ във въздуха. Взривоопасни са концентрации по-високи от $4,3\%$. Най-често природните газове съдържат до 1% сероводород,

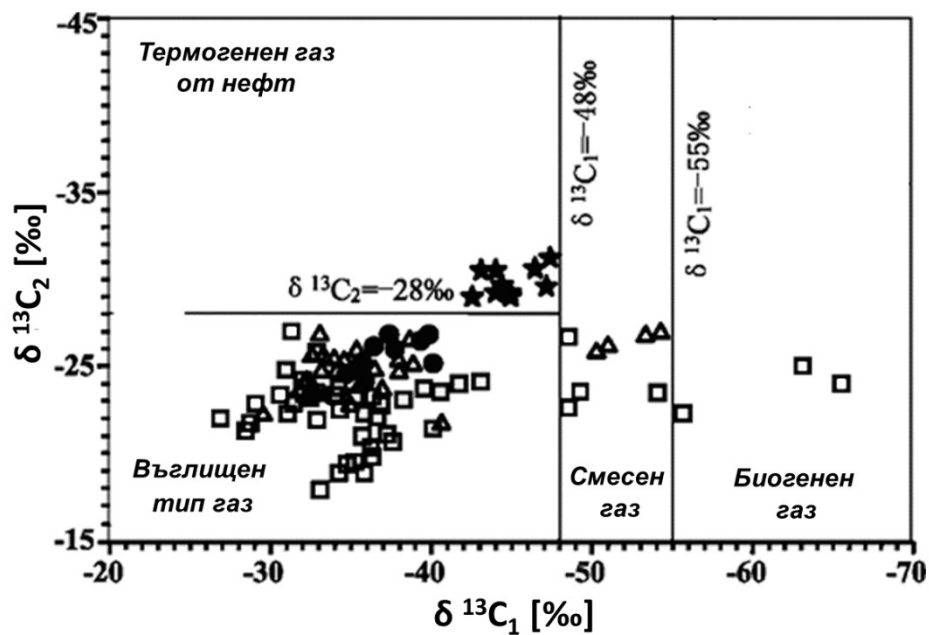
което пак е напълно достатъчно за отравяне. Максималната измерена стойност на сероводород в газове е повече от 80%, а в нефтен газ – 52%.

7.2.2 Генетични класификации

Разбира се, правени са и редица опити за генетична класификация на природните газове. В основата им залягат концентрациите на отделните ВВ, съответните отношения между тях, а о-късно и вариациите на въглеродните изотопи в метана. (Алексеев, Соколов, Карцев, Вассоевич и др.).

През 1983 Schoell публикува генетична класификация на природните газове, която се ползва и до днес. Тя се базира на четири показателя:

- Концентрация на н-алкани съдържащи в молекулата си повече от два въглеродни атома (C_{2+})
- Изотопно съдържание на въглерода ($\delta^{13}C$) в метана, което пряко зависи от нивото на зрялост на ОВ в майчината скала;
- Изотопно съдържание на водорода (δ^2H) в метана;
- Изотопно съдържание на въглерод ($\delta^{13}C$) в етана, което пряко зависи от нивото на зрялост на ОВ в майчината скала (Berner and Faber, 1987)



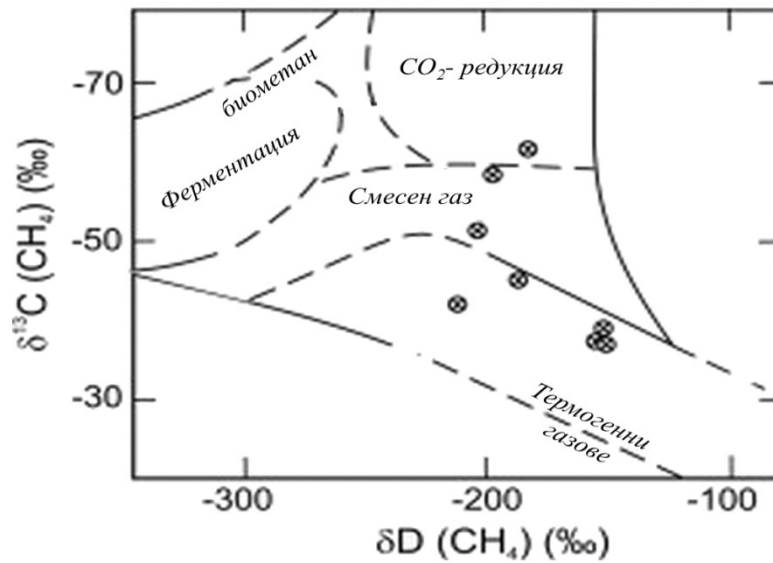
Фигура.7.1 Генетичен тип на природен газ от Янг-Квионг басейн в Китай определен чрез изотопите на въглерода (B. Huang et al. 2003)

Тази класификация разделя природните газове на две големи групи: първични газове и вторични, които се получават при смесването на първичните. Първичните газове се образуват по два начина: чрез бактериална активност (биогенни) и чрез промяна на ОМ под въздействие на температура (термогенни).

Биогенните газове се срещат в басейни където ОМ е незрял, т.е. тяхното образуване няма нищо общо с топлина, а е резултат на бактериално въздействие. Те не съдържат н-алкани по-висши от етана. Този тип газове се характеризират с $\delta^{13}\text{C}$ от -90 до -55‰.

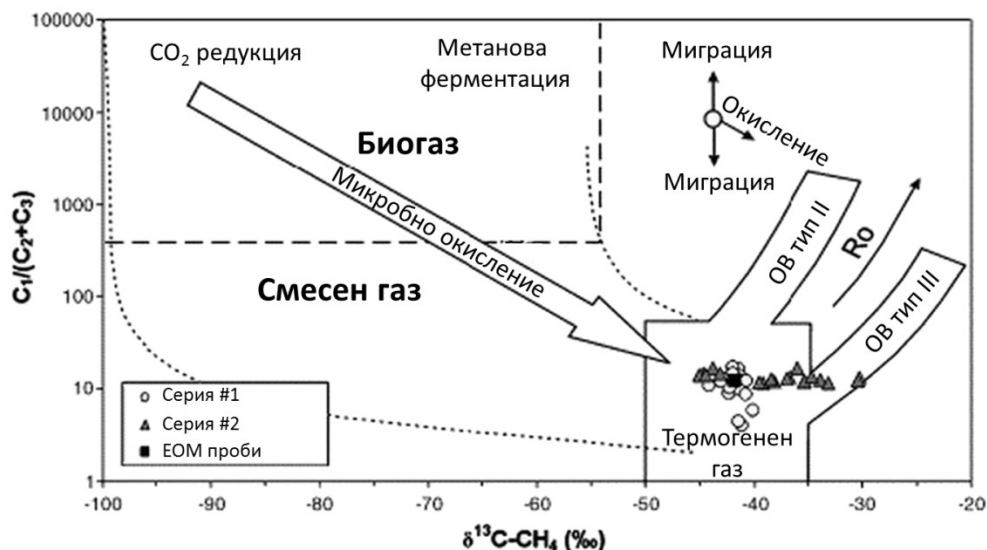
Формирането на термогенни газове може да протича на два етапа. Първият стадий е едновременно с образуването на нефт или непосредствено след това, в резултат на което газът е свързан генетично с нефта. Вторият етап се осъществява след генерирането на нефта и в резултат се формират сухи или много сухи газове. Термогенните газове са по-богати на изотопа ^{13}C отколкото биогенните. Техните характерни стойности са от -55‰ до -20‰. (Schoell, 1983).

За определяне на генетичния тип може да се използва и само метана, по-точно графика която освен изотопното съдържание на въглерода ($\delta^{13}\text{C}$) отразява и участието на изотопите на водорода ($\delta^2\text{H}$), т.е. количеството на деутерия. Площите отговарящи на различните типове газове са предложена от Whiticar (1994) (фиг.7.2.).



Фигура 7.2. Генетичен тип на природен газ определен чрез изотопите на метана (Ol седименти в полската част на Карпатите)

Смесването на първичните газове е естествен и много важен природен процес. При това има няколко варианта: смес от биогенен и термогенен газ, смесване на термогенни газове от различни източници (седименти, въглища, нефт) с еднакъв или различен тип на ОМ в тях и еднакво или различно ниво на зрялост (фиг.7.1 и фиг.7.2).



Фигура 7.3 Генетичен тип на газ от находище Южен Парс, Ирак
(Aali,J.,and O. Rahmani.2011)

Изследвайки геохимичните характеристики (химичен и изотопен състав) на ВВ от перм-триаските седименти и газовите и газокондензатни акумулации от Персийския залив, авторите заключават, че източник на акумулациите са едни и същи седименти, независимо къде попадат резервоарите им (под или над солните натрупвания.) (Галимов и Раббани, 2001).

Друг вариант на генетична класификация се базира на дълбочината на залягане на находищата. Според нея природните газове се разделят на „плитки“ (shallow-buried) и „дълбоки“ (deep-buried). В първата категория „плитки“ попадат всички газове, които се срещат на дълбочина до 2000м. Към тях спадат биогазовете и газовете с ниска термична зрялост. Биогазовете са първични и вторични (Yang et al., 2010). Първичните се образуват от изходния ОМ още на първите етапи на седиментация и са разпространени в басейни с Неозойска възраст. Вторичните се свързват с деградация на нефт и се срещат в близост до находища на тежък нефт.

7.2.3 Класификация по изученост и големина на запасите

Много европейски страни използват следната класификация: доказани (готови за експлоатация или експлоатирани), вероятни (геоложки и геофизични данни; един сондаж от който има промишлен приток на газ), възможни (геоложки данни и сравнение с добивни площи).

В САЩ запасите се делят на : доказани, вероятни, възможни и теоретични.

Извлекатели са тази част от доказаните, която може да бъде добита с настоящите добивни техники при икономическа изгода. Те варират в широки граници от 50% до 80%, а в отделни находища извлекаемите запаси може да достигнат 95 – 97%.

Находищата съдържащи един или два продуктивни пласта преобладават в глобален мащаб, но се срещат и такива в които броя на продуктивните пластове е десет и повече.

7.3 ИЗТОЧНИЦИ НА ГАЗ ПРЕЗ ЛИТОГЕНЕЗАТА

Основните компоненти на природния газ метан, въглероден диоксид, азот и сероводород се получават при термичното разлагане на органичното вещество в седиментните скали. Освен

ОВ, източници на отделните газови компоненти могат да бъдат: карбонатните скали (при разлагането им се освобождава CO_2), въглища (CH_4 , CO_2 и амоняк NH_3), крекинг на нефт (CH_4 и H_2S). Относителната роля на всеки от изброените източници за възникването на газово находище, се контролира от геоложките условия в даден седиментационен басейн.

7.3.1 Диагенеза

В резултат на действието на микроорганизми в дънните утайки се образуват: CO_2 , H_2 , H_2S , CH_4 , NH_3 и N_2 . Най-голямо е количеството на метана, следван от въглеродния диоксид

Всъщност при аеробни условия, се образуват водород и CO_2 , но водородът веднага се изразходва за редуциране на азотисти, сернисти и кислородни съединения. Продуцирането на CH_4 започва едва когато са окислени всички сулфати. Обикновено това става на дълбочина 70 – 100 cm.

При ферментация на целулоза, освен метан са установени етан, пропан и бутани. Това може да обясни наличието на тези ВВ, като следи, в състава на газ от съвременни утайки. Другата възможност е, те да се образуват в късния стадий на разлагане на ОМ. За образуването на хомолозите на метана, много важно условие е типа на ОМ и редукционния фациес. По-слабо влияние оказва количеството на ОВ в утайките.

В действителност, количеството на $\text{C}_2 - \text{C}_5$ ВВ образувани по време на диагенезата е твърде малко и не представлява практически интерес, но играе роля при определяне генетичния тип на газа.

По време на диагенезата, метанът е единствения ВВ, който образува значителни натрупвания. Генерирането му може да протича до дълбочина няколко стотин метра, стига фациесът да е редукционен и да няма разтворен кислород във водите. По-голямата част от биогенения газ мигрира във воден разтвор, на сравнително къси разстояния. Акумулации от биогенен метан се срещат предимно в песъчливо-глинести отложения, които са богати на органичен материал, с континентален произход.

Биогенният метан, продуциран по време на диагенезата, е около 10% от всички метан, образуващ се до 200°C в седиментните скали (Хант, 1982)

7.3.2 Катагенеза

Най-голямото количество компоненти на природния газ се образуват по време на катагенезата.

Азот – Основен източник на азот са белтъчните вещества в ОМ. При микробиално разлагане и при крекинг на ОВ се образува амоняк. Той се превръща в азот, при взаимодействие с оксиди на тежки метали или с кислород, разтворен в подземните води. Част от N_2 може да се образува в резултат на разрушаване, под действието на температурата, на сравнително устойчивите молекули на азотсъдържащите съединения. Източник на азот може да бъде и дегазацията на скалите от фундамента.

Въглероден диоксид – Главен източник на CO_2 са кислородсъдържащи функционални групи в ОВ ($C=O$; $-OCH_3$; $-COOH$; $-OH$ – карбонилни, метоксилни, карбоксилни хидроксилни). Тези групи се срещат, в големи количества в хумусното ОВ и изчезват в резултат на катагенните процеси. CO_2 преобладава в природния газ на етапа на ПК.

Част от CO_2 , особено този в карбонатните резервоари, се образува в резултат на термично разлагане на карбонатите, т.е. има неорганичен произход.

Количеството на CO_2 , зависи от разтворимостта му в пластовите флуиди (добра и нараства с нарастване на температурата и налягането) и голямата му химична активност.

В Китай в супер депресията Джиянг се срещат газови находища в които съдържанието на въглероден диоксид надхвърля 60%. В други находища от същата област то не надвишава 6% (Yongsheng et al., 1998). Находищата на аномално висококоличество CO_2 се образуват в резултат на смесване на газове от мантията и газове формирани при разрушаване на карбонатни скали, т.е. имат изцяло неорганичен генезис. Другите находища съдържат смес от газове с органичен и неорганичен произход, а тези в които $CO_2 < 6\%$ са предимно с органичен генезис.

Сероводород – Газът е безцветен, с характерна неприятна миризма и плътност 1,538 г/л. Той е много разтворим и агресивен, т.е. има висока химична активност.

Сероводородът е силно отровен. Пределно допустимата му концентрация във въздуха е 0,01 мг/л. При по-високи концентрации може да настъпи дори смърт.

Голямо количество сероводород се образува в придънните утайки (сулфатредуциращи бактерии), но цялото получено количество се изразходва. Крайните продукти са свободна сяра, сулфиди на метали или сяросъдържащи органични съединения.

Процесите при които възниква H_2S в находищата са основно два. Първият, най общо казано, е температурно въздействие върху сернистите органични съединения в скалите и колекторите. Той зависи, както от температурата, така и от продължителността на периода на въздействие. Понякога този процес неволно се предизвиква изкуствено, като страничен резултат от прилагане на някой нефтодобивни интензифициращи методи. Вторият процес обхваща редукцията на сулфати, която протича на водонефтения или водогазовия контакти.

Сероводородът се образува последен, след всички други компоненти и често се среща в най-дълбоките части на басейна. Най-голямо количество сероводород се образува при температура по-висока от $120^{\circ}C$. Що се отнася до скалите, то най-голямо количество H_2S съдържат карбонатните колектори.

Хелий – Това е благороден газ, с други думи – инертен. Количеството на хелия обикновено, зависи от разстоянието до фундамента и проницаемостта на седиментните скали лежащи над него.

7.3.3 Главна зона на газообразуване

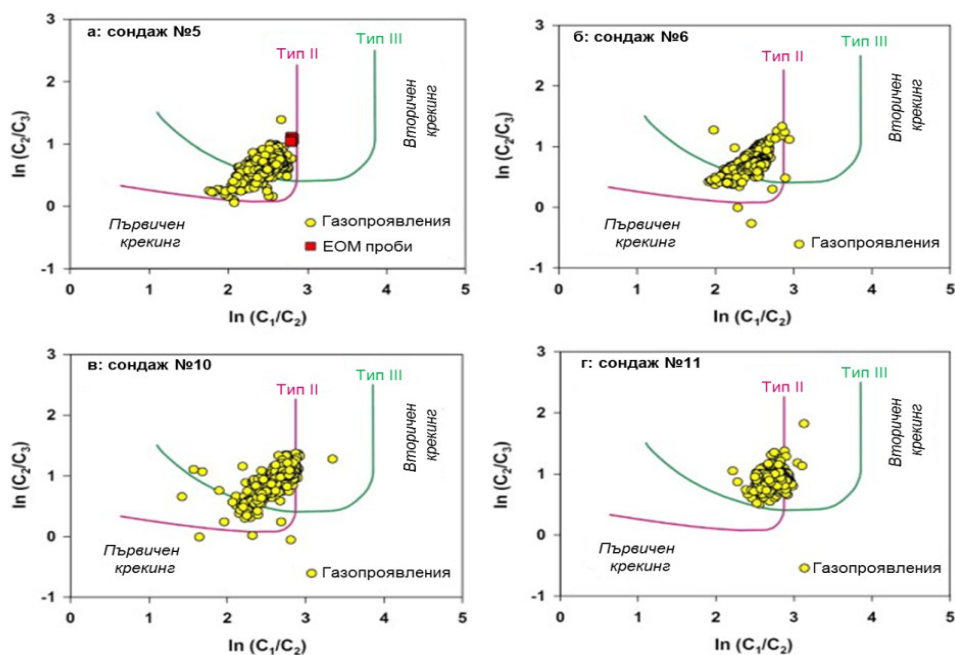
По време на катагенезата се образуват около 82% от метана и практически всичките му по-тежки хомолози, които се срещат в природния газ.

Сапропеловото ОВ (I тип), започва да генерира метан и хомолозите му, едновременно с нефта, но основното количество се продуцира след Главната зона на нефтообразуване, за сметка на крекинга на по-тежките нефтени въглеводороди.

Хумусовото ОВ (III тип) съдържа много кондензирани цикли (наситени и ароматни), с малко и предимно къси странични вериги. Тази структура определя и типа на ВВ, които то продуцира: основно метан и следи от етан, пропан и бутан.

ОМ от II тип има крива, която почти повтаря кривата на хумусовия ОМ, но е отместена в областта на по-ниски стойности. (фиг.7.3 и фиг.7.4). Образуването на термогенни газове от изходния ОМ се явява първичен процес и обикновено протича успоредно с генерирането на течни ВВ. В този случай се говори за ко-генерирани газове. Това е процес при които сравнително големите молекули се разцепват и се образува по-малките молекули на метана и неговите хомолози. Зоната в която протича интензивно генериране на въглеводородни газове (основно метан) от РОВ е известна с името *Главна фаз на газообразуване (ГФГ)*. Този етап започва към края на МК₃-МК₄ и продължава и през апокатагенезата. Температурният интервал

е $150^{\circ} - 250^{\circ}\text{C}$. Според някои автори $160 - 190^{\circ}\text{C}$, но това може да се приеме като температурен интервал само за първичното газообразуване.



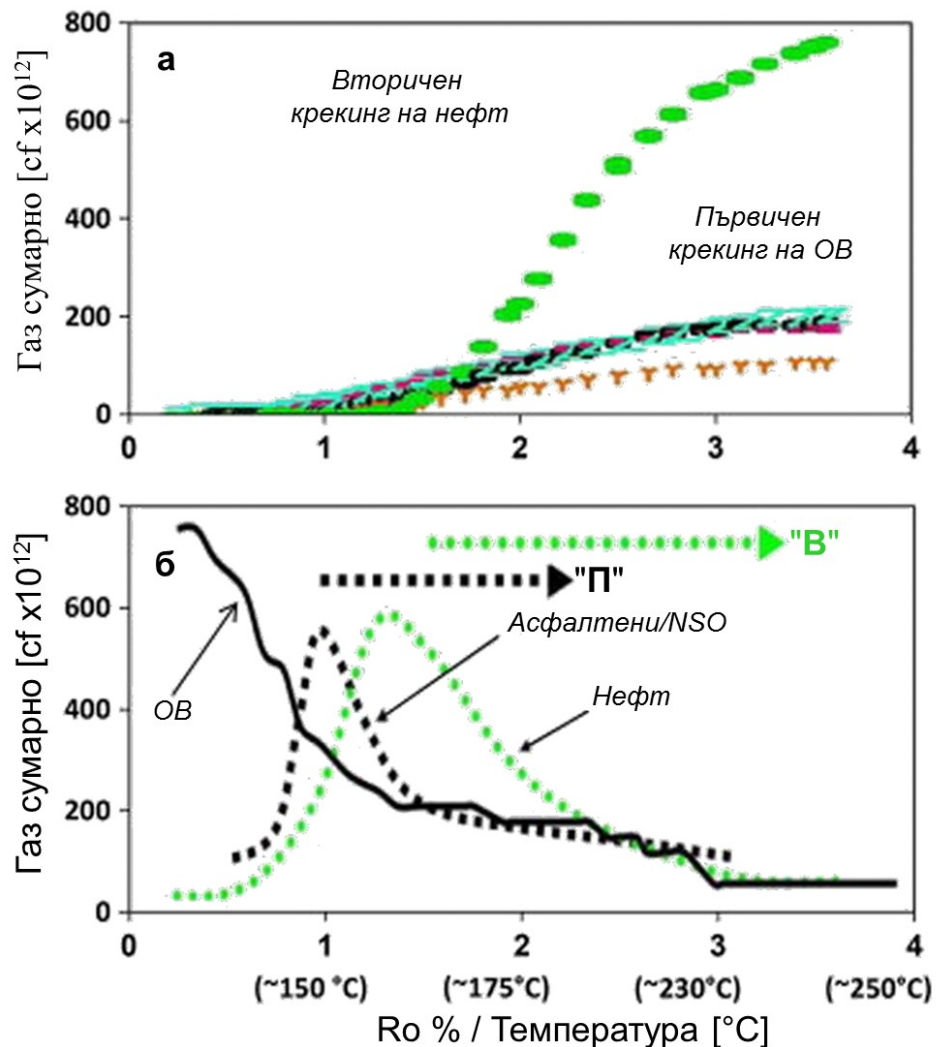
Фигура 7.4 Диаграма на Bernard за Южен Парс, определяне генезиса на газа
(Aali et al./2006)

Успоредно с първичното започва и вторичното образуване на газове, т.е. те се образуват от вече генерираните от ОМ течни ВВ, чрез крекинг. Този факт се обяснява със стремежа на съединенията към максимална термична устойчивост, каквато притежават най-просто устроените молекули.

Когато сформирано нефтено находище под действието на геоложките условия продължава да потъва и с нарастване на налягането (200-1000 бара) е подложено дълго време на температурно въздействие ($160 - 220^{\circ}\text{C}$) започва вторично продуциране на газ от нефтените ВВ чрез термичен крекинг.

Интересно е да се отбележи, - през последните 2-3 години изследванията доказват - че високомолекулните хетероатомни NSO и метилзаместени ароматни съединения са много чувствителни на температурно въздействие отколкото наситените ВВ. С други думи, точно съединенията съдържащи в молекулата си ароматно ядро или хетероатом са източник на вторично образуващия се газ (Behar et al., 2002; 2008a). В даден момент от термичната история на басейна започва да преобладава вторичното газообразуване, и в зависимост от

продължителността на температурното въздействие, това може да доведе до пълно разрушаване на първично нефтено находище. Китайски учени (Zhao et al., 2005) след подробни изследвания на



Фигура 7.5 Генериране на газ чрез вторичен крекинг на нефт (а) и на нефтени асфалтени (б) (Aali et al., 2011).

газово находище в басейна Тарим, смятат че е напълно възможно да се открият големи газови находища, чийто източник да е нефт, първично продуциран в скалите.

За най-голямото в света газово находище Южен Парс, Иран, е установено, че вторично полученият газ е 4 пъти повече от генерирания първично газ от ОМ (фиг.7.5; Aali et al., 2011).

Вторичният газ, който се формира чрез крекинг на нефтени въглеводороди, се характеризира с намаляване на изотопа ¹³C. Обикновено за метана δ¹³C спада от -45‰ на -38‰. Това ясно се вижда на фиг. 7.1.

Малката маса и размер на молекулите на въглеводородните газове, определят високата им миграционна способност. Те започват да емигрират от майчината скала едновременно с образуването си.

Обикновено под понятието „тотален газ“ се разбира сумата от концентрациите на първите четири газообразни ВВ: метан, етан, пропан и бутани. Все същите съединения са и с най-малките по размер молекули от органичните съединения, на което се дължат и много от общите им свойства.

Геолозите са успели да установят, че ГФГ не протича плавно, а се проявява с два-три сравнително кратковременни импулса на образуване и емиграция на газове.

В зависимост от строежа на басейна, геотемпературния му режим, типа на РОВ и други фактори, ГФГ е привързана към последния етап на потъване на скалите. Най-често това е дълбочинния интервал 3,5-5 км за млади и древни платформи и до 6-9 км за дълбоки понижения.

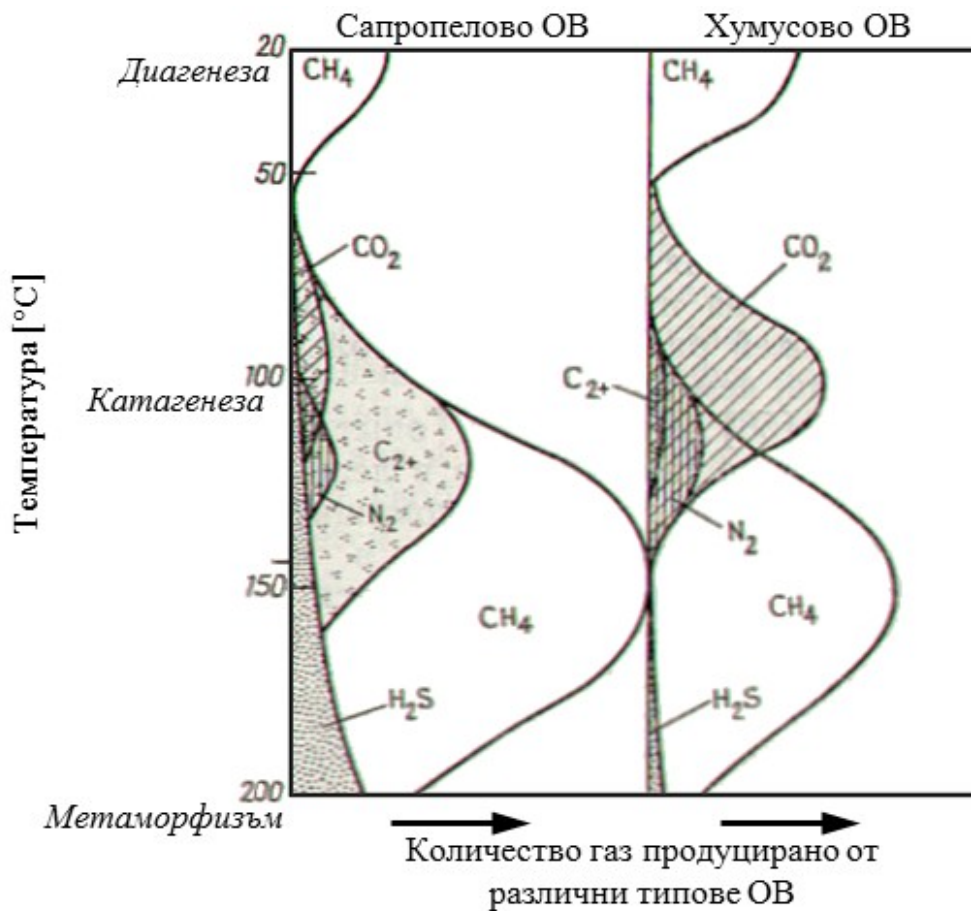
В зоните където протича ГФГ, газът измества нефта от първичните резервоари. Газовите или газокондензатни находища, които се образуват на мястото на нефтените, обикновено имат остатъчна нефтонаситеност.

7.4 РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ НА ПРИРОДНИТЕ ГАЗОВЕ ПО РАЗРЕЗ И ПО ПЛОЩИ В БАСЕЙНИТЕ

Седиментите навлезли в главната зона на газообразуване се характеризират с преобладаване на газови и газокондензатни находища, както по разреза, така и по площ.

Интересен е фактът, че обикновено по-старите седименти съдържат газове с по-малък коефициент на сухост, отколкото по-младите в същия басейн, т.е. в тях нараства дялът на тежките ВВ (Бакиров и др.1982). Друга важна закономерност е, че газовете от чисто газовите находища са значително по-сухи, с други думи количеството на метана в тях е чувствително по-високо, отколкото тези свързани с нефта.

Разпределението по състав на природните газове в разреза, добре се илюстрира от фиг.7.5. Биогенен метан е характерен за диагенетичния етап, в горната част на разреза; тлъстгаз – зоната на катагенезата; сух газ – в най-дълбоко потъналите и древни скали.



Фигура 7.6 Разпределение на различните газове по разреза (Хант, 1984)

Това разпределение е резултат от повишаването на температурата, а не от нарастване на дълбочината. Пряката зависимост на разпределението на находищата от температурата добре се илюстрира от разпространението на нефтени и газови находища в югоизточна Алабама (Claypool and Mancini, 1989). Те са на дълбочини от 870 до 6365 м, а температурите на резервоарите варират от 41° до 212°C. Количеството на газа е толкова по-голямо, колкото по-висока е температурата. Нефтът акумулиран в юрски резервоари под въздействие на температурата продължава да се трансформира в кондензат и газ. В същите резервоари нарастват дяловете на сероводород (H₂S) и въглероден диоксид (CO₂) в общото количество на газа.

Известни са случаи когато газокондензатните и газови находища се намират на по-малка дълбочина от нефтените. Такъв пример има в Западно-Сибирската нефтена

провинция където в находище Медвежье са открити 3 залежа: газов в ценоман горна креда (газо-воден контакт -1134 м), газокондензатен във валанжинските седименти K_1 (газо-воден контакт -2955 м) и в батските скали на средната юра (водонефтен контакт -3080 м). Обяснението на това разпределение на залежите е голямата миграционна способност на газовите ВВ и високата проницаемост на скалите.

Температурата може да се променя и в хоризонтално направление, т.е. по продължение на пласта, което зависи от геотермичния коефициент. В басейн Алберта-Канада среднодевонските скали, в един и същ дълбочинен интервал, имат различна температура по направление изток-запад. Такава зависимост е установена и в Днепровско-Донецката падина, като там направлението е северозапад-югоизток. Ефектът от нарастването на температурата по площ е същият, както и в дълбочина. С други думи, в двата противоположни края на пласта се разполагат нефтените и газовите находища.

В Западен Сибир, в Западно-Таркосалинското месторождение находищата се разпределят по следния начин: 1 газово находище в ценоман, 6 газокондензатни находища във валанж-апт (вартовска свита) и 1 нефтено в бериас-ранен валанжин. Все в същата, вартовска свита на север е разположено Заполярното месторождение: 1 газокондензатно находище в ценоман, дълбочина 1130 м; 5 газокондензатни находища с нефтени ивици, дълбочина 2480 – 3270 м.

Уникалното по запаси Астраханско газокондензатно месторождение (открито през 1976г., Прикаспийска нефтена провинция) също има различни съвременни температури от 102° до 128°С. Съответно там където температурата е по-ниска, в източната част на южния борт на Астраханския свод, са се образували нефтени залежи, а вторичните газокондензати са се формирали в западната част (Гаврилов и др., 2006).

В Австралия Боуен-Сурат падина потъва в южно направление : на юг има 6 нефтени находища, 4 газо-нефтени и 21 газови находища. В северната част на басейна са открити 1 нефтено и 13 газокондензатни; възрастта е перм, триас и долна юра.

Разбира се миграцията може да се отрази на разположението на газовите находища, особено по площ. Все пак, според Хант, типичното разпределение на природни газове по разреза е следното:

1. Азот и сух газ – разпространени в слабо потъналите седиментни скали на стабилните бордове на басейна.

2. Въглероден диоксид и тлъст газ – в промеждутъчна дълбочина, там където се намира нефта
3. Сероводород и сух газ – в най-дълбоките части на басейна

7.5 ГАЗОКОНДЕНЗАТНИ АКУМУЛАЦИИ

Газокондензатът (ГК) е природен газ, който съдържа кондензат повече от 90 см³. Обикновено съдържа етан (C₂H₆), пропан (C₃H₈), бутани (н-C₄H₁₀, изо-C₄H₁₀), а може и по-висши хомолози до C₉. Друго определение за газокондензатна система (ГКС) гласи, че това е акумулация, в която бензино-керосиновите компоненти се намират в газообразно състояние при съществуващите термобарични условия. При постоянна температура и понижаване на налягането част от системата се отделя във вид на течност – кондензат (Большакова, М.А., Т.А. Кирюхина, 2007).

Кондензатите обикновено не съдържат тежки фракции, което ги отличава от нефта. Друга характеристика на кондензата е, че цялото количество се изпарява до температура от 350°C.

Сформирането на газокондензатни находища (gas condensate field) зависи от твърде много фактори: налягане, температура, литотип на резервоарната скала, състав на изходния нефт и състав на разтварящия го газ, количествено съотношение между нефт и газ, миграция.

Природните ГКС обикновено се формират от силно термично преобразуван ОМ. Не рядко те се натрупват в горните слоеве на стратиграфски комплекси, чийто долни етажи са нефто- и газоносни. В резултат на това в световен мащаб, преобладаващото количество газокондензатни месторождения са смесен тип, т.е. освен газокондензатни залежи има и газови и/или нефтени.

7.5.1 Класификация на газокондензатни акумулации

Днес за газокондензатно се приема находище в което съдържанието на кондензат е по-високо от 5-10 г/м³. Газокондензатните находища се подразделят на еднопластови и многопластови. Обикновено най-плитко разположения продуктивен пласт практически съдържа чист газ. Сравнително често газокондензатните залежи имат и нефтена ивица, която

няма промишлено значение, но е важна характеристика на находищата заедно с количеството на кондензата.

Генетично газокондензатните находища се делят на:

- Първични – обикновено залягат на дълбочина над 3500 м и не са свързани с нефтено находище;
- Вторични – сформират се за сметка на възвратно (обратно) изпарение на нефт; такова е Астраханското газокондензатно находище (Гаврилов и др., 2006) което е уникално както по запаси, така и по флуиден състав;

Генетичният тип на ГКС може да се определи по състава на кондензата. Корелациите за определяне връзката ОМ- нефт- кондензат-газ с помощта на биомаркерни ВВ се извършва, чрез сравняване на индивидуалните ВВ от **бензиновата** фракция (начална температура на кипене 150°C)(Гаврилов и др., 2006).

Според термобаричните условия (температурата и налягането) газокондензатните находища биват:

- наситени – пластовото налягане е равно на налягането при което започва кондензацията;
- ненаситени – налягането при което започва кондензацията е по-ниско от пластовото

7.5.2 Състав на ГК акумулации

Многобройните фактори, които въздействат върху сформирането на ГК находище, са причина за широкия интервал в който се променя въглеродородния състав на ГК, както на течната, така и на газовата съставяща.

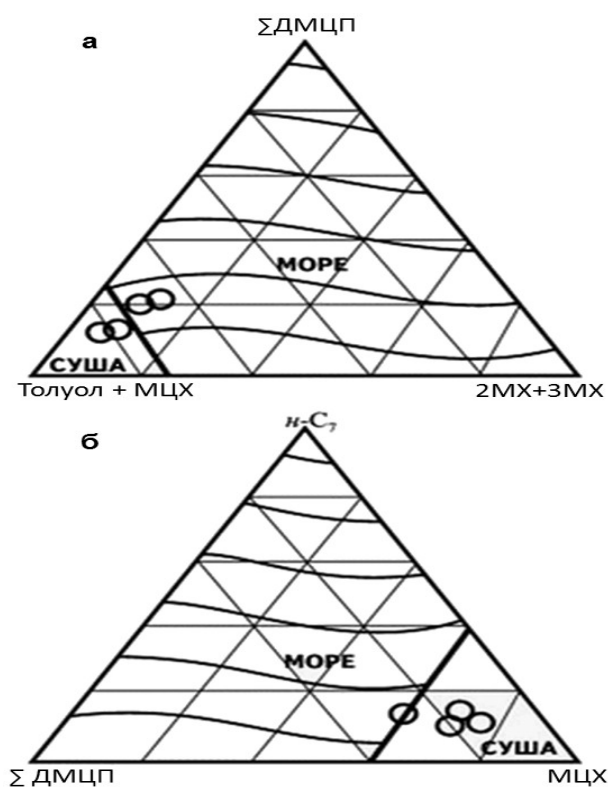
Важна характеристика на ГК акумулация е добивът на кондензат, който се измерва в г/м^3 . Тази величина показва количеството течна фаза, която се отделя от 1м^3 газ при определени налягане и температура по време на добива (т.н. суров кондензат). Количеството стабилен кондензат, от което са отстранени разтворените газове варира в широк интервал, от 5 – 10 до 500 – 1000 г/м^3 . За едно от големите ГК находища Хаси-Рмел (Алжир) съдържанието на кондензата е 200 г/м^3 . В Штокманското четирипластово находище (Баренцово море)

количеството на кондензата варира от 8 – 12 г/м³ в алб-аптските седименти до 0,12 – 0,26 г/м³ в ценомана (Большакова, Кирюхина, 2007) .

Най-често газовете се състоят от $\text{CH}_4 = 70\text{--}88\%$, а хомолозите му са 12 – 14%. Присъстват и азот, и сероводород. Количеството на етан, пропан, бутани и пентани зависи от близостта на нефтено находище или наличието на нефтена периферна ивица. В многопластовите находища е забелязана тенденция на намаляване количеството на алкани за сметка на нарастване количеството арени с увеличаване дълбочината на залягане на продуктивния пласт.

Течните ВВ, менят концентрацията и състава си в много широки граници. Тези показатели са в пряка зависимост от изходния тип на ОМ и условията на отлагане, макар че понякога тази зависимост е трудна за установяване поради наслабяването на вторични процеси. Преобладаващо сапропелов, морски изходен тип ОМ продуцира кондензат обогатен с н-алкани, изо-алкани и циклопентани (ЦП). Когато преобладава хумусовият, континентален изходен тип на ОМ бензиновата фракция е обогатена с изомери на циклохексана (ЦХ) и моноароматни ВВ (бензен, толуол, изомери на ксилола). На основата на тези особености са създадени две триъгълни диаграми, които отразяват литофациеса (фиг.7.7). Другите коефициенти (K_i , Пр/Ф и Пр/н-С₁₇, Ф/н-С₁₈) за Штокманското ГК находище потвърждават преобладаващо хумусовия тип на изходния ОМ.

Съдържанието на арени може да е 2%, но достига и до 48%. Това се обяснява освен с различния генетичен тип на ОМ, и с различната разтворимост на различните класове ВВ в газове. При равни температура, налягане и молекулна маса се



Фигура 7.7 Определяне фациално-генетичния тип на кондензат

(ДМ=диметил-ЦП; М=метилЦХ)

(Большакова, Кирюхина, 2007)

оформя ред, в който разтворимостта в газове намалява: *алкани* > *циклани* > *арени*.

За даден клас ВВ, разтворимостта в газове също има закономерности. Те се контролират от термобаричните условия при които съществува газокондензата, тъй като разтворимостта е в пряка зависимост от пластовите температура и налягане. Нискомолекулните хомолози са по-разтворими от високомолекулните членове на реда. Освен това, наличието на заместители, т.е. разклоняването на веригата увеличава разтворимостта. С други думи, изо-алканите имат по-добра разтворимост от правоверижните алкани. Също така е установено, че циклопентаните се разтварят по-лесно от циклохексаните.

Различната разтворимост в газове оказва влияние и върху биомаркерните показатели. Установено е, че редица коефициенти на база биомаркери в кондензатите са чувствително по-високи от същите коефициенти за нефт, с който кондензатът е генетично свързан (Нечаева, 1998, 2003). Това се отнася не само за н- и изо-алкани, но засяга и стераните и тритерпаните, доколкото те присъстват в даден кондензат.

Точно тези особености са причина корелациите кондензат-нефт, кондензат-кондензат и кондензат-ОМ в седиментите, да се извършва на база индивидуалния състав на бензиновата фракция от съответната акумулация.

При високо налягане (~ 40 Мра) разтворимостта на различните ВВ се изравнява. Тогава кондензатът има състава на изходната лека нефтена фракция. Това показва голямата роля на изходния тип нефт, при сформирането на вторични газокондензатни системи (ГКС). Високоароматните ГКС, които нямат пряк аналог между типовете нефт, отразяват вторичните, т.е. термобаричните фактори.

Освен налягането, температурата също има критични стойности, при които всички нефтени компоненти, с изключение на малко асфалтени, преминават в газова фаза.

7.5.3 Фактори влияещи върху състава на ГКС

Присъствието на CO₂ и хомолози на метана, чувствително понижава критичните стойности на температурата и налягането.

Върху критичните температура и налягане, оказват влияние и свойствата на резервоарната скала. Максимално влияние върху формирането на ГКС оказват алевролитите, а

минимално – карбонати и пясъчници (Старобинец, 1974). Определено влияние има и пористостта на скалата.

Друг геоложки фактор, който влияе върху температурата и налягането, е дълбочината на която се намира находището. При продължаващо потъване на скалите, се увеличава плътността на кондензатите и съдържанието на арени в тях. В състава на газовете се увеличава съдържанието на хомолозите на метана и съдържанието на CO_2 .

Така в Астраханското гигантско газокондензатно месторождение (Прикаспийска нефтена провинция), което заляга на дълбочина около 4000 м в средно карбонски варовици, съдържанието на CO_2 достига до 20 – 22%.

Различията в състава на ГКС от едно месторождение зависят и от особеностите в тектонския строеж на капана, ъгъла на потъване на пластовете, височината на структурата. Тези параметри определят разликите в температурата и налягането от различни точки на находището. Установено е нарастване на плътността на кондензата от сводовата част на находището към периферията. Такава зависимост съществува и за количеството на арените, и за сяросъдържащите съединения.

Миграционните процеси, както латерални, така и вертикални, също могат да променят състава на ГКС. Под тяхно влияние най-силно се изменят следните показатели: (Чахмахчев, 1983).

- $\Sigma \text{арени}(\text{C}_6\text{-C}_7)/\Sigma \text{алкани}(\text{C}_6\text{-C}_7)$;
- $\Sigma(\text{етан} + \text{висши})/\text{CH}_4$;
- $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_7\text{H}_8$ (бензен/толуол);
- $\Sigma \text{циклохексани}/\Sigma \text{циклопентани}$

Може би най-контрастно се променя съотношението между циклопентани и циклохексани.

Съществува и техногенен фактор, който влияе върху ГКС. При експлоатация на газокондензатни находища, пластовото налягане се понижава, което води до:

- Намаляване плътността на кондензата;
- Намаляване на количеството на арените в него;
- Нараства делът на алкани и циклани в кондензата

7.6 ГАЗ В БЪЛГАРИЯ

Многобройните газови прояви и няколкото разномасштабни газови акумулации в Северна България, на територията на Мизийската платформа и Предбалкана, са разпространени предимно в седименти с Мезозойска възраст. В по-млади скали, с терциерна възраст, непромишлени и полупромишлени газови прояви се срещат в най-източните части на България, в Долнокамчийското понижение и в източния склон на Севернобългарския свод, близо до Черноморското крайбрежие (Мандев, П., 1987).

Първите открити газови залежи са в приморската част на България. През 1949 година край с. Горни Близнак (Варненско) е получен първият газов фонтан. Негов източник са олигоценски седименти, на дълбочина 351 м. Газоносните пластове са изградени от алевролити с дебелина от 1,0 до 30,0 м. След една седмица пробна експлоатация, дебитът чувствително намалява (15 пъти) и налягането спада (Атанасов, А. и З. Дачева, 1962).

През 1955 година са открити други две находища пак във Варненско. Това са Крапец и Дуранкулак, които са разположени на южния склон на Добруджанския масив. Проучванията там започват след откриването на газо-нефтеното находище Тюленово. Двата залежа са разположени много близо и имат много общи характеристики, поради което са разгледани общо. Колектори на газа са сиво-зелени олигоценски алевролити - с променлива проникваемост – от Русиновделска свита, които залягат трансгресивно върху еоцена (Чемберски, Хр., 1997). Двата залежа са разделени на по няколко тектонски блока от разломи. Залежите са пластови, тектонски екранирани. Поради отсъствие на данни за изотопния състав на газовете, генетичният им тип и/или източника им, не могат да бъдат определени. Все пак доста автори допускат, че акумулациите са резултат на латерална миграция от по-дълбоко залягащи седименти в Черноморската падина.

В района на Варненската моноклинала и Добруджанския масив са открити и други газови акумулации с местно значение. Всичките те са се сформирали в олигоценски седименти. Съставът на газовете от различните площи е много близък (табл. 7.2). Те се характеризират с високо съдържание на метан и почти пълно отсъствие на по-тежки хомолози, т.е. всички газове

са сухи и много сухи. В никой от газовете не присъства сероводород. Инертни газове (хелий и аргон) присъстват като следи.

В района на Долнокамчийското понижение в терциерни пясъчници също се срещат множество газопроявления и непромишлени притоци на газ. Съставът на газа е идентичен с газовете разпространени по на север, във Варненската моноклинала и Добруджанския масив.

Таблица.7.2

Състав на газа от олигоцен в Приморска Добруджа (по Атанасов и Дачева,1962)

Площ	Отн.тегло	CH ₄ , об. %	C ₂₊ об. %	CO ₂ , об. %	CO ₂ +H ₂ S об. %	N ₂ , об. %	Въздух об. %
Дуранкулак	0,577	96,51	-	1,54	-	1,95	-
Крапец	0,583	93,97	-	0,66	-	5,37	-
Г.Близнак	-	96,05	-	0,98	-	2,92	-
Тюленово	-	89,60	0,07	0,20	-	9,06	0,94/0,13*
Българево	0,563	98,20	0,29	0,21	-	1,30	-
Оброчище	-	82,02	0,23	0,22	-	6,41	10,87
Кранево	0,572	96,24	-	0,35	-	3,41	-

0,13* съдържание на водород в об. %

Първото промишлено газокондензатно находище в България е **Чирен**. Открито е през 1963 година. Разположено е в Предбалкана (Врачанско). Газокондензатният залеж е многопластов. Вмества се в три продуктивни хоризонта, като основният е изграден от варовици с горноюрска възраст. Газът се състои предимно от метан (табл.7.3) и не съдържа сероводород. Кондензатът има метанов характер, като преобладават нормалните ВВ, а съдържанието на арени е незначително. Количеството кондензат е било 45 – 50 см³/м³. През 1972-3г. находището е изчерпано и от 1974 го трансформират в газохранилище.

В други структури от Предбалкана има множество разномащабни газопроявления, но между тях, въпреки първоначалните оценки, няма промишлени. Близко до Чиренската структура, в Западния Предбалкан се намират Понор, Голямо Пещене, Върбица, Бели Извор,

Драшан. Срещат се чисто газови и газокондензатни непромишлени акумулации (табл.7.3.). В централната част на Предбалкана газопроявления има в Севлиевска, Гостиличка, Дебневска площи.

Следващото промишлено газокондензатно находище е открито през 1967г., в Централна Северна България. Това е *Деветаки* (Ловешко). Намира се в Южномизийската периплатформена област. ГКС е вмествена в среднотриаски варовици от Дойренска свита (аниз). Залежът е масивен, а площта му е 13,6 км². Газът е тлъст, тежък (табл.7.3), като се запазва характерното за ГКС рязко намаляване на всеки следващ хомолог. Кондензатът е предимно бензинова фракция (~59%). Съдържанието на леки ароматни ВВ е 3 – 4%, а твърди парафини не са установени. Изотопното отношение на въглерода за отбензинения кондензат е -30,30 ‰ (Велев и др., 1982).

Беглеж е следващата газова акумулация която е открита. Залежът е вмествен в пясъчници с долноюрска възраст (Костинска свита), на дълбочина 4670 м. Откритието е класифицирано като газокондензатна акумулация с непромишлена големина. При сепариране на газа се отделя кондензат, в който фракциите до 200°C представляват 74%. Всички фракции съдържат много големи количества моноароматни ВВ (Велев и др., 1977). Наличие на сероводород не е установено.

Ъгленската ГК промишлена акумулация е открита през 1987г. Намира се в ЦС България, по-точно в Южномизийската периплатформена област. Вместващите карбонатни скали са със среднотриаска възраст. Основен компонент в газа е метанът, а хомолозите му са 2 – 3%обемни. Невъглеродните съставки са в ниски количества. Газът от Ъгленската ГКС съдържа сероводород. Кондензатът е трикомпонентен, съдържа алканови, циклоалканови и ароматни ВВ.

В Южномизийската периплатформа има множество проявления на водоразтворен и свободен газ. Такива са установени в редица площи. Свободен газ в непромишлени количества има в Сухиндолска, Бежановска, Беглежка и Кърпачевска площи.

ГКС край с.*Писарово* (Плевенско) е открита през 1975-76г. Намира се в Мизийската платформа. Вместващите скали са карбонати с аниска възраст (Дойренска свита). Характерно е присъствието на лек нефт, който се е натрупвал в „джобове“ близо до ГКС. Газовата фаза е

въглеродородна, като е спазено правилото всеки следващ хомолог да е в значително по-ниска концентрация от предхождания го (табл.7.3). Кондензатната фаза съдържа предимно бензинова фракция (55%) и е три компонентна, т.е. включва алкани, циклоалкани и арени.

През последното десетилетие на XX век в Северозападната част на Мизийската платформа са открити три ГК акумулации: Бутан, Бъзовец, Крива Бара. Този район е известен с множество предимно газови проявления. Към тях се отнасят газопроявленията в Козлодуйска, Хайрединска, Дългоделска и други площи. ГК акумулации се намират в Септемврийско-Селановската флексурно-разломна зона. Вместващите ги пясъчникови скали са с долноюрска възраст (Костинска свита). Бутан е определен като промишлена, а другите две са непромишлени акумулации.

Надка Пеева

Сондаж	Дълбочина [m]	Възраст	Литология	Статус	Отн.тегло	Състав на газа, об. %					
						CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄ +	CO ₂	N ₂
МИЗИЙСКА ПЛАТФОРМА											
Бъзовец	3818.6-3867	J ₁	пясъчници	ГК;непромишлен	0.734	78.22	6.68	1.95	1.32	10.29	1.53
Ъглен		T ₃	карбонати	газ;промишлен							
Бутан	3495.5-3504.5	J ₁	пясъчници	газ;промишлен		79.40	10.73	4.04	1.10	2.34	1.83
Султанци	1896.5-1903	J ₂	пясъчници	свободен газ		48.29	0.37	0.11	следи	0.84	49.44
Близнаци	1545-2500	K ₁	варовици	водоразтворен газ		20,17	0,11	0.05	0.02	0.66	78.99
Камчия	1284-1286	E ₂	пясъчници	свободен	0,571	96,65	0,98	0.59	0.18	0.20	1.4
Самотино	1081-1086	E ₂	пясъчници	свободен	0,568	96,58	0,20	0.14	0.08	0.05	2.95
ЮЖНОМИЗИЙСКА ПЕРИПЛАТФОРМА											
Агатово	3371-3415	J ₂		водоразтворен газ		74.17	2.92	1.33	0.28	2.67	18.59
Беглеж	4670	J ₁	пясъчници	газ;непромиш.		97.93	0.82	0.04	0.01	0.72	0.45
Деветаки	3790-3986	T ₂	карбонати	ГК;промишлен	0.701	85.62	5.62	3.01	3.19	1.32	1.25
Писарово	3699-3729	T ₂	карбонати	ГК;промишлен		83.36	5.72	5.12	1.18	2.26	2.36
Кърпачево	3155-3180	T _{2a}	карбонати	ГК;непромишлен		89.20	3.87	1.15	0.95	0.10	4.73
Козаревец	3397-3453	J ₂	пясъчници	водоразтворен газ		83.60	5.62	3.01	3.19	1.70	9.70
ПРЕДБАЛКАН											
Чирен	1856-1882	T ₁		ГК;промишлен	0.61	90.24	2.85	0.87	0.87	0.2	4.97
	1672-1740	J ₁	варовици	ГК;промишлен	0.60	91.38	2.78	0.46	0.56	0.4	4.27
Драшан	1600-1620	K _{1ap}	варовици	водоразт.газ		27.15	1.21	0.43	0.07	0.09	71.03
Бели Извор	2698-2700	T _{3k-r}		кондензат;непр.	0.653	86.10	5.69	3.11	1.25	1.00	2.85
Севлиево	4064-4127	J ₂	пяс-к+алевр.	газ;непром.		94.29	0.67	0.07	сл	1.12	3.86
	1418-1465	K _{1br-h}		кондензат;непр.	0.625	90.03	3.90	1.70	0.22	0.53	2.51
Дебнево	1982-3743	J ₃ - K _{1v}		водоразт.газ	0.634	87.71	8.44	1.19	0.71		

Таблица 7.3. Газ и газопроявления в България

ГЛАВА 8. ПРИРОДНИ БИТУМИ

В понятието природен битум се включва цялата съвкупност от родствени на нефта вещества, т.е. нафтиди, нафтоиди и истински нафтоиди. Не се включват течните битуми, с други думи нефт, кондензат и природните газове. За тези природни вещества са предлагани различни класификации, но най-пълна е класификацията предложена от Голдберг през 1981 година.

8.1 НАФТИДИ

Сформиралите се първични находища на нефт, са подложени на въздействието на различни геоложки процеси. В резултат на тези въздействия, обикновено се нарушава целостта на флуидоупорния пласт, т.е. нефта влиза в досег с атмосферата и се активират хипергенните процеси. Така се образуват представителите на първия ред природни битуми. Той включва: **малт**, **асфалт**, **асфалтит**, **оксикерити**, **хуминокерити**, **алгарит**.

Първият представител – *малт* е полутечен, лепкав, битум със съдържание на масла 40 – 65%. В англоезичната литература се причислява към тежкия, вискосмолист нефт. Той е резултат на биохимичното и химично окисление на нефта.

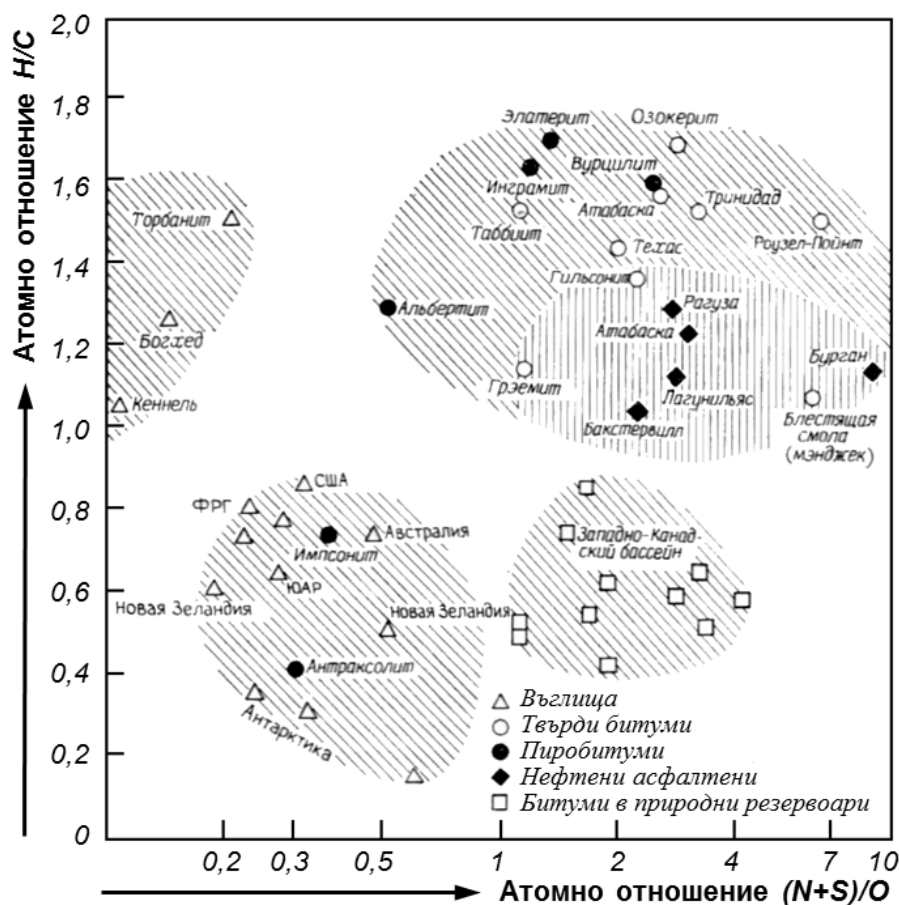
Асфалтът и *асфалтитът* са от полутечни до твърди вещества. Маслата в тях са 25% – 40% и <25%. Елементният и групово-въглеродородният състав варират в широки граници, в зависимост от степента на окисленост.

Оксибитумите, включващи *оксикерити*, *хуминокерити* и *алгарити*, обикновено са твърди, крехки вещества. Те са частично разтворими или напълно неразтворими в органични разтворители. Те съдържат масла по-малко от 5%. Характерно за тях е високото съдържание на кислород, от 6% до 20%. Алгиритите съдържат голямо количество азот ($N \geq 7\%$). Те са продукт на интензивно окисление.

Вторият ред на генетически свързани природни битуми се образуват в резултат на нарушаване равновесното състояние на нефтените системи.

Промените във фазовото равновесие може да са предизвикани от газ (деасфалтизация), от повърхностно активни вещества (концентриране на асфалтово-смолисти компоненти) или да са резултат от миграция (диференциране на нефт).

Този ред е известен под името фазово-миграционен ред на природните битуми. Освен споменатите малт, асфалт, асфалтит, тук се включват *озокерит* и *хатчетит*.



Фигура 8.1 Елементен състав на природни битуми
(по Хант, 1984)

Последните два природни битума се състоят почти изцяло от високомолекулни н-парафини ($C_{21}H_{44}$ – $C_{53}H_{108}$). Средният елементен състав е въглерод 85% и водород 14,5%. Озокеритът сформира големи промишлени находища. Тяхното местоположение е свързано предимно с активни нагъвателни движения (Предкарпатското понижение, Западно-Туркменската падина).

8.2 НАФТОИДО - НАФТИДИ

Тези природни битуми са продукт от пиролизата на някои нафтиди (нефт, малт, асфалт и асфалтит). Пиролизата протича под въздействието на интрузии и горещи разтвори, в условията на контактен метаморфизъм.

Към този клас спадат *керити* и *антраксолити*. Керитите са твърди, крехки, със силен блясък. Те са неразтворими или слабо разтворими в органични разтворители.

Керитите се делят на:

- нисши – *албертити*: $C = 83\% - 87\%$ и $H = 8\% - 9\%$
- висши – *импосонити*: $C = 87 - 90\%$ и $H = 5 - 8\%$.

Антраксолитите са твърди, антрацитоподобни вещества, които не се топят при нагряване. Делят се на нисши, средни и висши (*шунгити*). Съдържанието на въглерод варира от 88% до 99%. В някои видове сярата е 10% до 15% и повече. Те се наричат *кискеити*. Съдържат и големи количества ванадий и никел.

Твърди битуми – във вид на отделни прослойки и/или лещи - присъстват в Баженовска свита, която е главната нефтопроизводяща свита с мезозойска възраст (J_3-K_1) в Западно Сибирския нефтен басейн. Руски учени са провели подробни геохимични изследвания с цел установяване техния генезис и класификация (Конторович и др., 1999). Установена е идентичност на биомаркерните ВВ в твърдите битуми и микро нефта, което говори за общия им генезис. Под въздействие на повишени температура и налягане и присъствие на излишък от газ са се образували изследваните твърди битуми, които по характеристики спадат към клас керити, по-точно към нисшите албертити.

8.3 НАФТОИДИ

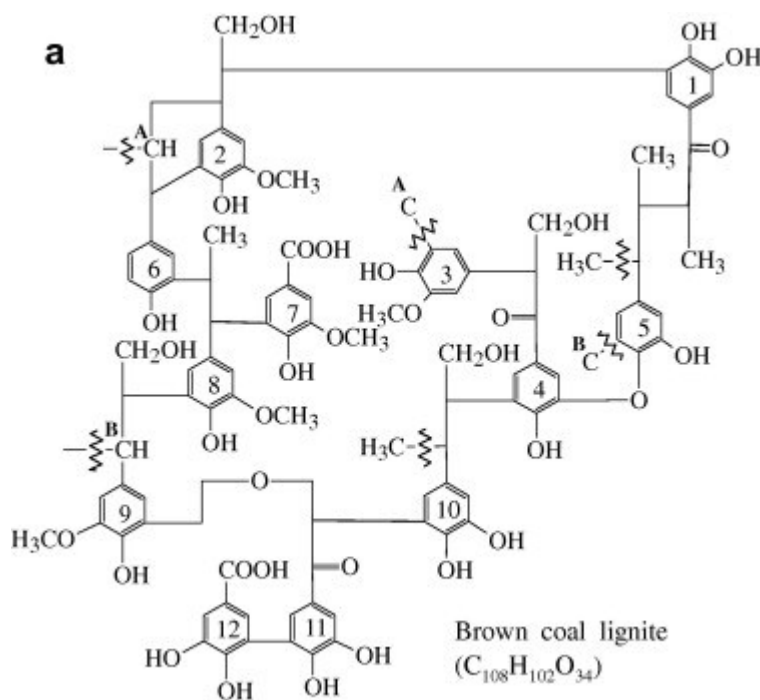
Нафтоидите са обособена група, чийто произход не е свързан с нефта. Те са продукт от локално въздействие на високи температури или тектонски напрежения върху концентриран органичен материал в седиментите, при това за кратко геоложко време. В зависимост от типа въздействие те се делят на:

- пиронафтоиди (температура)
- тектонафтоиди.

Физико-химичните им показатели са близки до тези на нафтидите. За разлика от тях обаче, представителите на нафтоидната генетична линия са слабо разпространени. Те не създават промишлени находища и нямат икономическо значение.

ГЛАВА 9. ОРГАНИЧНА ГЕОХИМИЯ НА ТВЪРДИ ГОРИВА

Твърдите изкопаеми горива са обект на изследвания от редица науки: геология, палеоботаника, химия, петрология и палинология. Сложната химия на изкопаемите горива, битумолити и въглища – които включват предимно геополимери – затруднява определянето на макро (групов въгледороден) и микро (индивидуален) химическия им състав (фиг.9.1). Скокообразен напредък в тази област настъпва през последните две десетилетия на XX век, когато навлизат нови, съвременни методи за анализ. Все пак, преобладаващата част от въглищата, която е изградена от сложни макромолекули, неразтворими в повечето органични разтворители и до днес създава проблеми, тъй като изисква комбинация от модерни аналитични техники и прибори.



Фигура 9.1 Структурен модел на кафяви въглища предложен от Хачер (1989)

Терминът каустобиолити е предложен през 1908г. за концентрираните форми на изкопаемите горива. Днес, каустобиолитите се делят на две групи: сингенетични на вместиращите ги седименти и миграционни. Към първата група спадат: битумолити, торф, въглища и някои органични минерали. Втората група включват нафтидите и нафтоидите.

Възможността, въглищните пластове да продуцират течни и газообразни ВВ, т.е. активно да участват в нефтогазообразуването, отдавна е привлякла вниманието на геолозите. В много от въглищните пластове на различни въглищни басейни (Донбас, Кузбас) се срещат течни нефтопроявления. Седиментационни басейни, в различни континенти, в които се срещат едновременно нефт, въглища и битумолити са обект на множество изследвания (Гибсиленд, Австралия; Калимантан, Индонезия; Юнита, Америка, Турция, Азия; Панонския басейн, Европа).

Различните типове въглища притежават различен нефтогенерационен потенциал. Най-висок е потенциалът на сапропелните въглища, а при хумусните потенциалът се определя от мацералния състав, като водещ е лейптинитът (Баженова и др, 2000).

При изследвания на въглища от австралийски басейни е установено, че екзинитът (липоидните мацерали) може да генерира най-голямо количество нефт. Фузинитът по принцип няма капацитет да генерира нефт, а семифузинитът притежава много нисък източников потенциал. Естествено не липсват и спекулации за това какъв е капацитет за генерация на нефт от различните въглищни мацерали и смесите им, като се пропуска, че обикновено много малко количество (около 1%) от генерираните ВВ попадат в капани (J.D. Saxby and M.Shibaoka, 1986)

9.1 ОБРАЗУВАНЕ НА ВЪГЛИЩА

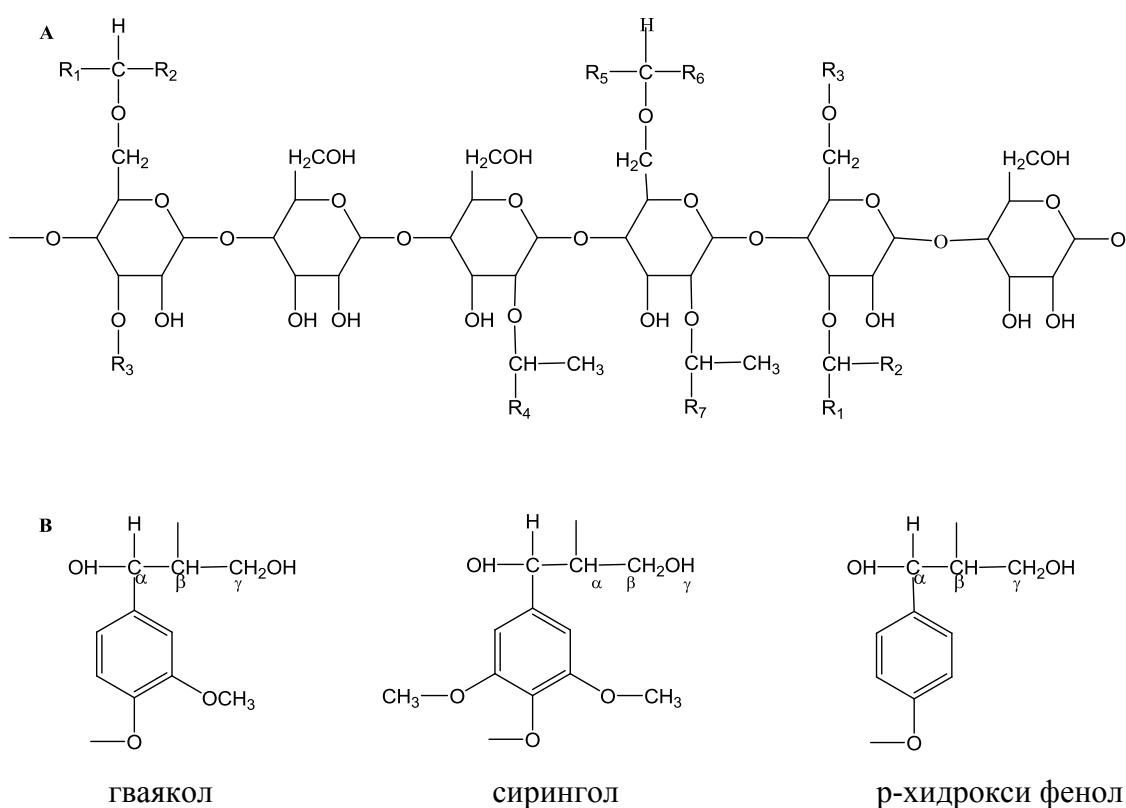
Въглищата и битумолитите се класифицират по генезиса на органичното вещество, от което се образуват. Всъщност, благодарение на растителните останки – които често се срещат във въглищните пластове – още от 19 век се знае, че въглищата се образуват предимно от висша сухоземна растителност.

Различните етапи през които преминават растителните останки преди да се превърнат в антрацитни въглища са отразени в различни скали на въглефикация. Съществуват, българска, руска, немска, американска и международна скали на въглефикация. Те, както и сравнението между тях са подробно представени във „Въглищна геология и органична петрология“ (Кортенски, Й., 2002).

По време на ранната диагенеза, микробиалната активност и някои химически процеси водят до разграждането на целулозата, хеми-целулозата и трансформацията на лигнина до лигнит. Разграждането на лигнина, който заедно с целулозата е основният градивен елемент във висшата сухоземна растителност (виж т.2.2), води до появата на различни феноли. Естествено гваяколът и

производните му са между тях, но се срещат и представители от реда на сириногола, както и р-хидрокси феноли (фиг.9.2.В).

Съществуват и растителни компоненти, които са устойчиви на микробниални и физико-химични въздействия на средата в която попадат растенията след края на жизнения си цикъл. Към тях се отнасят спори, полени, кутикули, суберин. Някои от тях (спори и полени) служат за определяне възрастта на даден пласт. От геохимична гледна точка те са прекурсори на големите полимерни молекули, които се установяват във въглищата (Heatcher, P.and D.Clifford. 1997).



Фигура 9.2 Вероятна формула на кутикул (А);

съединения на които се разлага лигнина (В) (Tegelaar et al., 1989)

Геохимични изследвания на блата и мочурища от различни континенти се провеждат и до днес, благодарение на което са установени какви класове съединения се съдържат в граничните и централните им части, както и характерното разпределение на ВВ (Dehmer, J.1993; Venkatesan, M

et al., 1993). Доказано е присъствието на дълговерижни алкани, като особено интересни са хомолозите C_{36} - C_{40} и на пентациклични тритерпеноиди.

Битумолитите (старият термин е горивни шисти, нефтошисти, битуминозни шисти), за да бъдат определени като такива, трябва да съдържат $ОВ > 5\%$. Химичният състав на $ОВ$ силно варира. Характерно за битумолитите е високото съдържание на водород ($H_{ат}/C_{ат} = 1,25 \div 1,75$). Техен представител е торбанитът (фиг.8.1). $ОВ$ на битумолитите е от I или II тип. Битумолити с хумусов (III) тип $ОВ$, няма.

Натрупването на утайки, от които по-късно се образуват битумолитите, протича в спокойни води (езера, плитки морета, блата и лагуни) и при отсъствие на бентос. $ОВ$ не се преработва от дънна фауна и не се разлага от аеробни микроорганизми. В сапропелни шисти е забелязано нарастване делът на късоверижни n -алкани, типично за сапропелов $ОМ$.

Близки до битумолитите са **сапропелните въглища**. Този тип въглища се образуват при седиментация в плитководни басейни със спокойни води, с ниско съдържание на кислород и редукиционна обстановка по време на диагенезата. Сапропелните въглища (кенели, богхеди) се срещат значително по-рядко от хумусните. В елементния им състав присъстват въглерод и водород, като атомното отношение $H_{ат}/C_{ат}$ е високо (над единица), а хетероеlementи почти няма (фиг.8.1). При нагряване на богхеди, протича интензивно генериране и се получават чувствителни количества течни $ВВ$, в пълно съответствие с теоретичните баланси (Баженова и др, 2000).

Широко разпространени са представителите на **хумусните въглища**. Те се срещат на всички континенти, в почти всички държави (САЩ, Канада, Германия, Русия, Нова Зеландия, Австралия, ЮАР). Те оформят следния ред : *торф, лигнитни, кафяви въглища, черни въглища и антрацит*. Техният елементен състав за разлика от този на сапропелните, освен с въглерод и водород, се характеризира със забележимо присъствие и на хетероеlementи. Атомното отношение $H_{ат}/C_{ат}$ се променя с нарастване степента на въглефикация: за кафявите то е $1.0 - 1.2$, за черните варира от 0.65 до 0.75 , а за антрацитните е 0.25 . Кислородът преобладава над другите два хетероеlementи, т.е. $N_{ат} + S_{ат} / O_{ат} < 1$ (фиг.8.1).

Всички образци (въглища, битумолити, нефт, природни битуми) се изследват по една и съща схема, за да може резултатите да са съпоставими и да се направят корелации.

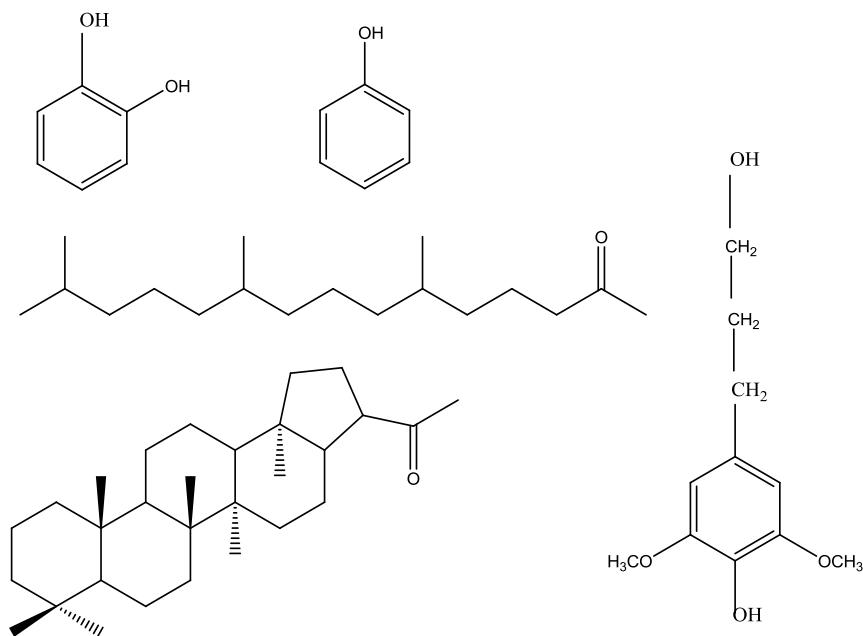
Информация за средата в която е протичало образуването на торф и въглища се получава при изследване на въглеводородите-биомаркери от лигнити. Комбинирането на тази информация с данните за изотопите на въглерода дава възможности да се реконструират условията на отлагане, както и да се установяват промени в тези условия и в изходните растителни общности.

9.2 КОМПОНЕНТЕН СЪСТАВ НА ЕКСТРАХИРУЕМОТО ОРГАНИЧНО ВЕЩЕСТВО ОТ ВЪГЛИЩА

В процеса на въглефикация в състава на ЕОВ от въглища настъпват закономерни промени. Освен с хлороформ, при изследване на въглища често се работи и със спирт-бензен, като екстрахиращ агент.

В елементния състав (от $R^0 = 0,5 \div 1,8\%$), нараства съдържанието на въглерод от 75% на етап Б₃ до 87% на етап ОС. Съответно намалява частта на хетероелемните.

Концентрацията на кислород е най-висока в лигнитните въглища. Те все още съдържат редица съединения, които са резултат от жизнените процеси в растенията – включващи в молекулата си функционална група съдържаща кислороден атом (наситени и ароматни монокарбоксилни киселини, алкохоли, кетони; фиг.9.3.) – и не са трансформирани. Установено е, че количеството феноли образувани при разпада на лигнина (фиг.9.2b), чувствително намалява през ранните етапи на въглефикация и във въглищата достигнали по-късни етапи, вече се срещат много рядко или въобще не се срещат около $R^0 = 0,45$. Отсъствието на лигнин-феноли е особено забележимо във въглища с предимно хуминитов и витринитов литотип, макар те да се образуват от различни растителни общности и при различни условия на отлагане (Salmon et al., 2009)



Фигура 9.3 Кислород съдържащи съединения в лигнитни въглища
(Sandison et al., 2003)

Другите функционални групи на кислорода, карбонилни и карбоксилни ($-\text{COOH}$) също са характерни за въглища нисък ранг. В антрацитни въглища не са установени карбоксилни групи, хидроксилните са в много ниски количества или също отсъстват.

Тези закономерности са установени и за български въглища с различна степен на въглефикация. Антрацитните въглища от Свогенския въглищен басейн съдържат предимно карбонилни групи, докато хидроксилните са изключително малко или напълно отсъстват, а карбоксилни липсват (Markova et al., 1990).

В битуминозните (черни по БДС) въглищата от Добруджанския въглищен басейн е установено, че кислородът е включен предимно в скелета на хетероатомни съединения, а много по-малка част от него участва във функционални групи. От своя страна, във функционалните групи има значително преобладаване на хидроксилни групи. Съществува ясна връзка между хидроксилните групи и витринитовите мацерали за карбонските въглища и връзка между хидроксилните групи и липоидните мацерали за въглищата с Палеогенска възраст (Markova et al., 2002).

Интересно е да се отбележи, че в гагатите кислородът предимно е включен в изграждането на скелета на сложни хетероатомни съединения. Много малка част от него участва във функционални групи, като преобладават фенолни и карбонилни (Маркова и Минчев, 1983).

Количеството и компонентният състав на ЕОВ от хумусни въглища се променя скокообразно. На стадии Д и Ж се отбелязва максимум на новообразувани ВВ. Стадий Г ($R_o = 0,65 \div 0,85$) се характеризира с най-високо количество ЕОВ, но то се състои почти само от асфалтени. След втори максимум на стадий Ж количеството на ЕОВ намалява, но сумата на ВВ макар и слабо, но се увеличава. Това вероятно се дължи на деструкцията на асфалтените (Изосимова и др., 1982). Максимално количество ЕОВ, максимално количество ароматна фракция и максимално съдържание на н-алкани се отбелязват при $R_o = 0,90\%$.

Лигнитните въглища от находища Бели Брег и Станянци (България) напълно се вписват в тези зависимости. ЕОВ се състои главно от асфалтени (50,0 – 75,0%) (Zdravkov et al., 2011). Най-високото им съдържание, трябва да се отбележи, се свързва с най-високата отражателна степен на витринита и/или най-високата стойност на $T_{\text{макс}}$, в изследваните образци. Втори по големина в ЕОВ е делът на хетероатомните (NSO) съединения.

Компонентният състав на ЕОВ варира и в зависимост от изходния литотип на въглищата при една и съща степен на въглефикация. (Шишков, 1978). Различията между литотипите се дължат не само на различните характеристики на палеорастителните общности, но са резултат и

от условията в които те попадат след загиването си и при които се отлагат. Тези два фактора са главните при разпределението на различните класове липиди за всеки литотип. Съществено, макар и доста по-слабо влияние оказва въглефикацията (Venkatesan, M., et al., 1993). Същите автори отбелязват, че само два от геохимичните показатели – количеството на функционалните групи и стойностите на CPI – демонстрират връзка с дълбочината, т.е. с нарастване степента на въглефикация дори в един лигнитен въглищен пласт, където изходния растителен материал и възрастта на отлагане са постоянни.

9.3 БИОМАРКЕРИ

9.3.1 Верижни биомаркери

Изследванията на молекулно ниво на екстрахируемото ОВ от различни въглищни литотипи или от един тип, но с различна степен на въглефикация, също както при нефта, показват определени закономерности.

При $R^o = 0,2 - 0,5\%$, с други думи при все още ниска степен на въглефикация, преобладават дълговерижни *n*-алкани $C_{25}-C_{33}$, като нечетните хомолози са по-голям дял. Точно такива са характеристиките на лигнитите от Бели Брег и Станянци. Преобладават дълговерижните хомолози с максимуми при C_{29} и C_{31} , а CPI варира от 3,9 до 7,6 (Zdravkov et al, 2011). Според доста автори работещи в областта на въглищната геохимия, максимуми при *n*- C_{27} и *n*- C_{29} се свързват с широколистни палеодървесни видове, докато *n*- C_{31} сочи предимно тревиста растителност.

Лигнитите от Ломския басейн, също се вписват в тези закономерности. Те се характеризират с: присъствие на нормални хомолози от C_{16} до C_{33} ; изключително високо количество *n*- C_{29} (22% от общото количество *n*-алкани); доминиране на нечетни дълговерижни хомолози за което говори $CPI = 3,15$ (Stefanova et al., 2008). Лигнитни въглища и особено резинитът от Чукуровското находище, демонстрират бимодално разпределение на *n*-алкани, с пикове при *n*- C_{21} и *n*- C_{29} и $CPI = 3,00$ (Stefanova M. and B. Simoneit, 2008)

Разпределението на *n*-алкани в хумусни въглища с нарастване степента на въглефикация, показва следните закономерности:

- намалява количеството на дълговерижни алкани;
- нараства делът на късоверижните хомолози;

- максимумът се измества в областта $n\text{-C}_{16}$ - $n\text{-C}_{19}$; бимодално разпределение при R^0 около 0,9-1,0%;
- намалява стойността на коефициента нечетни/четни в целия хомоложен ред и особено силно в областта на дълговерижните n -алкани;

При една и съща степен на въглефикация, върху количеството и разпределението на n -алкани, влияние оказват литотипите във въглищата (Markova, Peeva, Stojanova, 1996). Установено е, че количеството n -алкани е най-голямо във витрена, като в него се съдържат и най-късоверижните хомолози (C_{14} - C_{17}), а CPI е най-нисък, от четирите изследвани литотипа на кафяви въглища.

На ранните етапи на въглефикация ($R^0 = 0,65$ - $0,80\%$) изо-алканите са представени основно от пристан и фитан ($\Sigma\text{Pr}+\Phi = 82\%$). Количеството им слабо намалява с увеличаване на въглефикацията, за сметка на появата на по-късоверижни изопреноиди. На ранните етапи Пристана значително превишава Фитана. Кафявите въглища се характеризират с умерени стойности на отношението Pr/Φ (стойности от 1,0 до 3,0). Черните въглища се характеризират с доста по-големи стойности на същия коефициент. При тях той се движи в интервала от 7 до 10. На по-късните стадии количеството на фитана се понижава по-слабо от количеството на пристана и стойностите спадат. Това доказва влиянието на катагенезата върху отношенията Pr/Φ , $\text{Pr}/n\text{-C}_{17}$ и $\Phi/n\text{-C}_{18}$ (Monthioux and Landais, 1989a). Трите коефициенти с участието на Pr и Φ във въглища, също както при течните горива, се интерпретира като показател за промените в окислително-редукционния потенциал на средата на отлагане. Високите стойности сочат предимно окислителна обстановка в ранните етапи на преобразуване на растителния материал.

Интересно е да се отбележи, че български лигнити от различни басейни (Марица-Изток, Чукурово, Бели Брег и Станянци) не показват типичното разпределение на изопреноиди за тази степен на въглефикация. Лигнитите от Софийския басейн, имат по различни показатели за изопреноидните BV от вече описаните. Отношението Pr/Φ е близко до 1 (Zdravkov et al, 2011). Същата стойност, около 1, има отношението Pr/Φ и за лигнитните въглища от Чукуровското находище (Stefanova M. and B. Simoneit, 2008). Авторите го обясняват с редукционна обстановка в палеоблатото при отлагането на растителния материал. Различните литотипи лигнити от басейна Марица-Изток, съдържат по цяла хомоложна серия регулярни изопреноиди C_{19} – C_{33} , без да се забелязва преобладаване на пристана и фитана, както и дълговерижния C_{30} , но свързан „опашка с опашка“ изо-алкан сквалан (Stefanova, M., 2000). Това разпределение може да е резултат от

интензивно бактериално въздействие върху изходния растителен материал по време на ранната трансформация.

9.3.2 Висши биомаркери

Представителите на стерани, хопани и техните ароматизирани производни също са разпространени във въглища и битумолити. Техните представители дават възможност да се определя типа на палеорастителните асоциации, в по-редки случаи и конкретни видове, както и условията на отлагане в палеоблатата. Тази информация интерпретирана съвместно с резултатите от петрографията, точно рисува етапите през които е преминал древния водоем (Bechtel, A. et al., 2005; 2007).

В изследваните **битумолити** (от територията на бившия СССР) най-голям е дялът на хопаните. Установено е наличие както на биохопани, така и на геохопани. На ранните стадии на катагенезата ($R^0 < 0,5$) последният представител от хомоложния ред на хопаните съдържа 31 въглеродни атома. С нарастване на зрелостта на битумолитите вече се установяват по-тежки хопани C_{32} и C_{33} . Присъстват и тритерпани от реда на олеанана. Не е установена закономерност в разпределението и състава на тритерпаните в зависимост от възрастта на битумолитите.

Обикновено в битумолитите, дялът на наситените ВВ от стерановия ред е малък, под 10%. В максимално количество присъства стерана C_{29} . Всеки от стераните е представен с двата си изомера: стеран и диастеран

В битумолитите присъстват и моноароматни стерани с ароматен пръстен "С". При тях максимума също е при C_{29} . Концентрацията на моноароматните стерани обичайно е по-висока от концентрацията на стераните и нараства с навлизането в по-висока степен на въглефикация. Всеки от моноароматните стерани присъства с четирите си изомера.

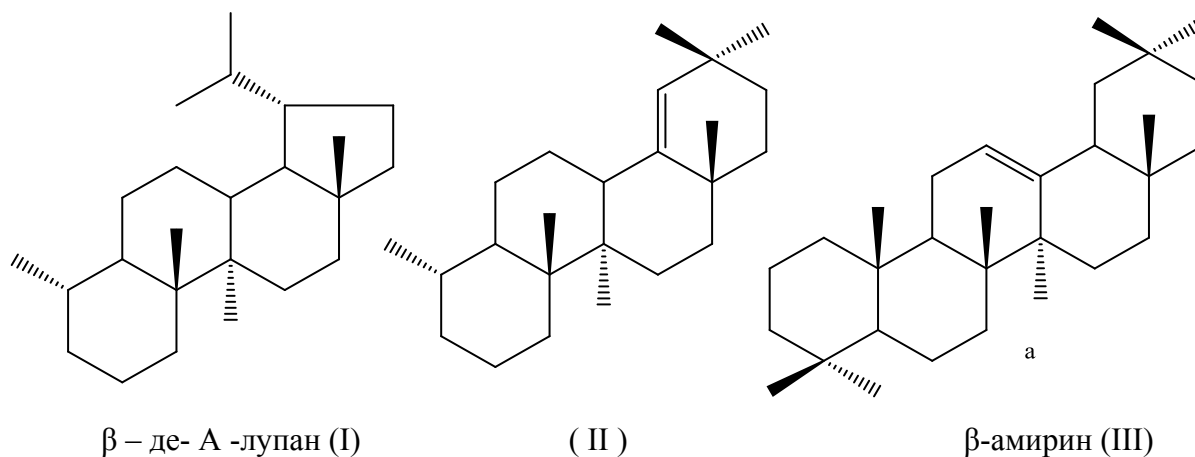
В сапропелните въглища, съдържанието и разпределението на стеранови ВВ е близко до това в битумолитите. Хопаните са по-слабо представени. Концентрацията им е значително по-ниска от тази в битумолитите.

Като цяло, *наборът от биомаркери за битумолитите и сапропелните въглища е един и същ*. Количествените съотношения между биомаркерите се движат в един интервал и се определят от зрелостта на изследваните битумолити или сапропелни въглища.

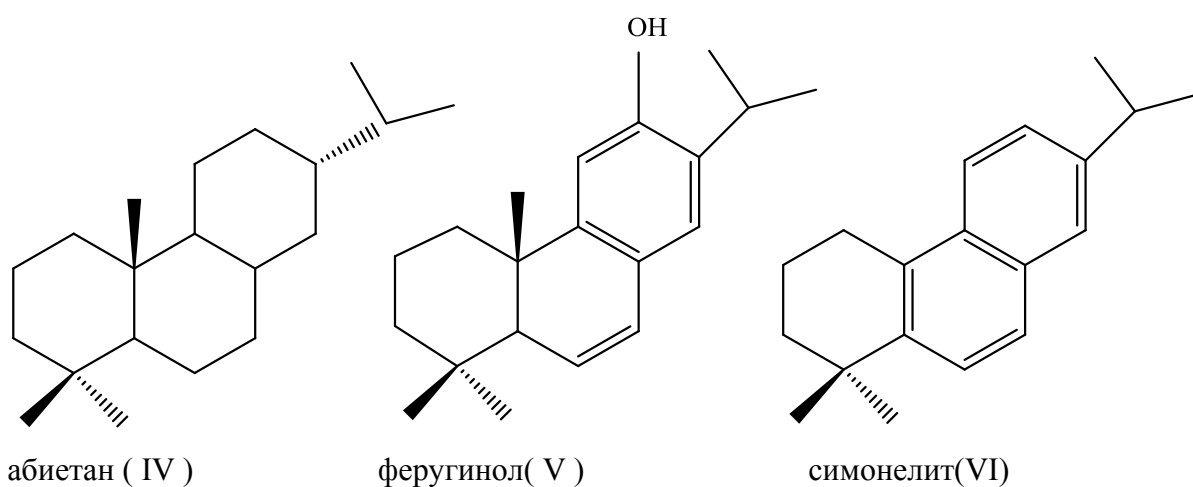
По различно стои въпросът с висшите биомаркери в по-бедните на липиди хумусни въглища.

Във всички изследвани кафяви въглища стераните са малко количество и отсъства холестеран C_{27} . 80% от общата концентрация се падат на 24-етилхолестана. Установено е присъствие на моноароматен стеран с ароматен пръстен "А". При $R^o = 0,5-0,65\%$ се отбелязва максимум в съдържанието на моноароматни стерани, като вече присъстват и такива с ароматен цикъл "С". След R^o около 1,5 % започва да намалява общата концентрация на хопани, стерани и моноароматни стерани.

Пентацикличните терпани (използва се и общото наименование тритерпеноиди) и в торфа имат различен състав от тези в битумолитите и сапропелните въглища. Присъстват предимно биохопани (торф; максимално е представен хомохопана) и голямо количество съединения със структурата на олеанана. Във въглищата олеанан присъства до етапа на катагенезата (Monthioux and Landais, 1989a). Независимо от степента на въглефикация, всички хумити съдържат по-ниски количества геохопани. Много автори смятат, че съединенията със скелет на олеанана (виж структури III, IV и V в точка 4.2.1), както и ароматните им производни се формират през диагенезата. За техния прекурсор е приет β -амиран (III), който е характерен биомаркер за широколистна растителност. Последният се среща в много ниско рангови въглища и количеството му бързо намалява с нарастване на зрелостта



В голяма част от палеоблатата отлагащите се растителни тъкани са били предимно от иглолистна растителност, което оказва влияние върху количествения и индивидуален състав на биомаркерите. Типичните биомаркери за присъствие на иглолистна дървесина са абиеан(IV), феругинол(V), симонелит (VI), филокладен.



Всички изброени биомаркери за кониферна растителност спадат към класа на дитерпеноидите.

Много автори предлагат за определяне делът на иглолистни и/или широколистни растителни асоциации да се използва отношението

$$\text{Дитерпеноиди} / \sum \text{ди-} + \text{тритерпеноиди}$$

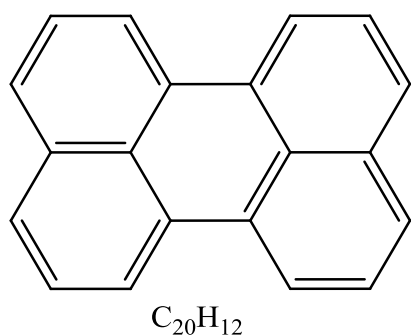
Доминирането на конифери в отлагалия се в палеоблатата материал се посочва от високи съдържания на дитерпеноиди и стойност на горния коефициент близки до 1.

В лигнитите от Ломския басейн са установени пентациклични и трициклични терпани. Групата на пентацикличните представители включва съединения със скелети на олеанан, лупан, пицен, а трицикличните са представени от феругинан (Stefanova et al., 2008). Присъстват и в различна степен ароматизирани (един, два или три ароматни пръстена) представители на тези съединения.

В лигнитите от Софийския басейн е установено голямо разнообразие на тетра- и пентациклични терпеноиди. Доминиращо присъстват олеананови структури, но се съдържат и съединения със скелет на урсан, лупан и фернан. В Станянския басейн е идентифициран C₂₉-фернан (Здравков, А., 2011). И в двата басейна са установени моноароматни пентациклични терпеноиди, включително производни на фернана, както и три- и тетра-ароматни пентациклични съединения със скелет на олеанана и урсана. Отношението **Дитерпеноиди/ $\sum$ ди- + тритерпеноиди** за Белобрежкия басейн е 0,95, като „определят значителната роля на иглолистната растителност при образуването на въглищата“ (Здравков, А., 2011).

Отношението на **17 β ,21 β (H)-хопани/17 β ,21 β (H) + 17 α ,21 β (H)-хопани** за въглищата от Бели Брег и Станянци е в границите, установени за лигнитите, т.е.0,5-0,7 (Здравков, 2011).

За определяне делът на различните растителни асоциации може да се използват и количествата на изотоп ^{13}C . Иглолистните (съвременни) се характеризират с $\delta^{13}\text{C}$ между -22.7‰ и -25.1‰ . Съответно широколистните показват стойности $\delta^{13}\text{C}$ между -25.5‰ и -26.6‰ (Bechtel et al., 2003).



Перилен (VII)

Не е забелязана зависимост между възрастта на вместващите скали, петрографския състав на въглищата и състава на биомаркерите (хопани и стерани) в тях.

Наличието на полиароматни съединения във хумусните въглища се обяснява с ароматизация на нафтоновите (цикличните) въглеводороди. Преобразуването на полициклени нафтени в арени се осъществява постепенно, като се преминава през хибридни нафто-ароматни съединения. В лигнитите най-високо е съдържанието на симонелит (два ароматни пръстена; VI) и отсъства фенантрен. В антрацитните въглища има само фенантрен и значително по-малко количество 1,7-диметилфенантрен (Hayatsu et al., 1978).

От високо кондензираните полиароматни ВВ във въглища са установени пирен, перилен, хризен. Руски учени са изучавали разпределението на перилена в сапропелни и хумусни въглища, както и в съвременни блата на територията на Сибир. Перилен се съдържа във всички хумусни въглища и много рядко в сапропелните, като и в двата типа въглища количеството е чувствително по-ниско отколкото в едновъзрастни седименти (Serebrennikova et al., 2001a). Установена е пряка връзка между разпределението на перилена и пепелното съдържание в торфа, както и обратна зависимост със съдържанието на липиди (Serebrennikova et al., 2001).

В лигнитите от Ломския и Софийския басейни периленът е единствен техен представител (Stefanova et al., 2008; Zdravkov et al., 2011). Неговото присъствие е прието за индикатор на температурни промени по време на диагенезата. В случая на Станянския басейн това се потвърждава и от другите биомаркери и техните отношения

Хетероатомни биомаркери във въглищата също присъстват. Техни представители са вече споменатите феноли (фиг.9.2В и фиг.9.3), които почти напълно липсват когато степента на въглефикация е по-висока. Предложено е тяхното присъствие и състав да се използва като

индикатор за термична зрялост $R^0 < 0.45\%$ и поне теоретично би могло да се ползва като биомаркер за палеоклимат.

Кислородсъдържащите съединения във въглищата, освен с различните феноли (моно- или трициклични, какъвто е феругинола) са представени и от редица кетони. Последните също се срещат в ниско рангови въглища.

Във въглища от различни европейски басейни са установени дибензофуран и дибензотиофен (виж структура 4.XIV), като количествата на дибензотиофена са по-ниски.

Съдържащите азот в основния си скелет биомаркери са представени във въглищата от карбазоли, алкил карбазоли, бензокарбазоли, бензоиндоли и порфирины. Всички те се отнасят към неутралните азотни съединения, по своята химическа природа.

В български въглища с три различни степени на въглефикация са идентифицирани, както карбазоли – изомери (а) и (с) – така и техни метил и алкил производни. Най-голям дял са съединенията съдържащи 12 и 14 броя въглеродни атоми. С нарастване степента на въглефикация делът на молекулите с по-висок брой въглеродни атоми намалява (Stefanova M. and L.Lazarov, 1988). Най-висока концентрация на съединения със 17 – 20 броя въглеродни атома е отбелязана в лигнитите.

Геопорфирините най-подробно са изследвани в серията хумусни въглища, особено тези, които се срещат в лигнити. Те са разпространени в много ниски концентрации. Принципно има разлики между порфирините и металпорфирините във въглищата и тези които са установени в нефт, нефтени битумолити и свързаните с тях седименти. Основните разлики са в заместителите свързани с основното ядро, както и в наличието на желязосъдържащи и галийсъдържащи порфирины, докато в нефта са предимно никел и ванадий съдържащи.

В зависимост от степента на въглефикация доминират моно-, ди- или декарбоксилни полиалкилни структури. С напредване степента на въглефикация въглищните геопорфирины губят предимно карбоксилни групи и метилни заместители.

ЛИТЕРАТУРА

- Арефьев, О.А., М.Н.Забродина, Н.Д.Гуляева, Ал.А.Петров. 1992. Полициклические биомаркеры твердых каустобиолитов. Химия твердого топлива, №1, с.12-35
- Атанасов, А. и З. Дачева. 1962. Газовият залеж при с.Близнаци, Варненско. БАН, Тр. върху геол. на България, сер. Стратигр. и тектоника, кн.IV, с. 133-151.
- Баженова, О.К., Ю.К.Бурлин, Б.А.Соколов, В.Е.Хайн. 2000., Геология и геохимия нефти и газа. М., МГУ, 384с.
- Белецкая, С.Н. 1990. Первичная миграция нефти. М., Наука, 286с
- Боков, П. 1963. Относно геохимичните особености на Гигенския нефтен залеж. Сп. на БГД, XXIV, кн.3, с.275-283.
- Боков, П., В.Вычев, Г.Димов, П.Мандев, Ив.Монахов, В.Трошанов. 1969. Распределение промышленных залежей и проявлений нефти и газа на территории НР Болгарии. Сп. БГД-во, т. XXX, кн.3, с.321-329.
- Большакова, М.А., Т.А.Кирюхина. 2007. Газоконденсаты Штокмановского месторождения. Геология нефти и газа, 3, стр.
- Ботнева, Т.А. 1987. Генетические основы классификации нефтей. М., Недра, 196с.
- Вассоевич, Н.Б. 1986. Геохимия органического вещества и происхождение нефти (избранные труды). М., Наука, 368с.
- Велев В., Юл Шиманов. 1966. Микроэлементи в нефта от находище Долен Дъбник, Плевенско. Год. На Софийски университет, ГГФ, кн.1, Геология, т.60, с.381.
- Велев, В. 1997. Вторичен и деструкционен тип газоконденсатни залежи в България. Геол. и мин. ресурси, кн.2-3.
- Велев, В. 1983. Физико-химична характеристика на въгледородните акумулации. В "Геология и нефтогазаносна перспективност на Мизийската платформа в Централна Северна България" под ред. А.Атанасов и П.Боков, С., Техника, с.247-258.
- Велев, В., Т.Минчева. 1976. Леки ароматни въгледороди C_6-C_8 в нефтените и конденсатните системи от мезозойската група на Северна България. БАН, Нефт. и въгл. геол., т.4, 34с.
- Велев, В., Р.Петрова, Т.Минчева. 1976. Газ и нефть нижнемеловой серии Западного Предбалканья (Северная Болгария). Докл. БАН., т.29, №9, 1337-1340с.
- Велев, В., Т.Минчева, Р.Петрова. 1977. Конденсатната фаза от Беглежкия газов залеж – една изключителна по състав въгледородна система. Сп. БГД-во, т.38, кн.2, 170-174с.

- Велев, В., В. Вълчев, Иш. Конц, К.Хольцхаккер.1982. Изотопный состав углерода в нефтях и битумоидах мезозоя Северной Болгарии.Geol.Balcanica, v.12, N4, p.81-93.
- Гаврилов, В.П., С.И. Голованова, М.И.Тарханов.2006.Современная концепция формирования Астраханского газоконденсатного месторождения по геолого-геохимическим данным. Геол.нефти и газа,№6
- Галимов, Э.М.1999.Природа глобальных вариаций изотопного состава углерода в биосфере. Геохимия, №8(с.787-803.
- Галимов, Э.М., Л.А.Кодина, Л.И.Жильцова, Л.Н.Власова.1999.Геохимия органического вещества в системе р.Дунай-Северо-Западный шельф Черного моря. Геохимия, №7,с.675-685.
- Галимов, Э.М., А.Р.Раббани.2001. Геохимические характеристики и происхождение природного газа на юге Ирана. Геохимия, №8, с.862-874.
- Георгиев,Г., Хр.Дабовски.1997. Алпийски строеж и петролна геология на България. Геол.и мин. ресурси, кн.8-9.
- Герасимова, Н.Н., Е.Ю. Коваленко, В.П. Сергун, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин.2006. Гетероорганические соединения юрских нефтей Нюрольской впадины. Геол.нефти и газа,№4,стр.39-43.
- Дахнова,М.В. Е.С.Назарова В.С.Славкин, В.Н.Колосков, А.Д.Алексеев. 2007. Геохимические методы в решении задач, связанных с освоением залежей нефти в баженовской свите на западе Широкого Приобья .Геология нефти и газа ,кн.6
- Здравков, А.К.2011. Петролого-геохимични особености на възлищата и вмествашите ги скали от Белобрещкия и Станянския басейни.Докторска.д-я, МГУ, 311с.
- Изосимова,А.Н.,Н.И.Зуева,О.Н.Чалая,Н.А.Уткина,В.Н.Фролова.1982. Состав хлороформенных битумов гумусовых углей различных стадии метаморфизма. Хим. тв. Топлива., №1, с.3-8.
- Ковачев,Г., Р.Колева.1986.Газово-хроматографска характеристика на нефт от различни находища в България.БАН, изв.Химия,т.19,кн.4,стр.481-485.

- Ковачева, Й., Н.Пеева, Г.Радев.2008.Органическое вещество верхнечетвертичных осадков из скважин на Черноморском шельфе Болгарии. Proceedings of Scientific and technical confence with international participation "Oil dnd gas prospectivity of the Balkan-Black sea region" 1-4October 2008, Varna, Bulgaria, pp.59-69.
- Ковачева, Й., Ю.Шиманов.1982. Катагенетическая преобразованность рассеянного органического вещества в связи с нефтегазоносностью мезозойских отложений центральной части Мизийской платформы НРБ. Нефт. и вггл. геол.,17,с.19-30.
- Кодина, Л.А., М.П. Богачева, Л.Н.Власова, Э.М.Галимов.1999. Органическое вещество водной взвеси в эстуарии Енисея: Изотопный состав, закономерности распределения, генезис. Геохимия, №11, с.1206-1217.
- Кодина, Л.А., М.П. Богачева, С.В.Люцарев, 1996.Органический углерод взвеси в Черном море: изотопный состав и природа. Геохимия, №9, с.884-890.
- Конторович, А.Э., А.А.Трофимук, В.С.Вышемирский.1981.Формы первичной миграции нефти В „Органическая геохимия нефтей, газов и органического вещества докембрия, М., Наука, с.29-33.
- Конторович, А.Э., Ю.Н.Занин, В.Н.Меленевский, А.Г.Замирайлова, А.Н.Фомин, Д.Ю.Давыдов.1999.Твердые битумы Баженовской свиты Западно-Сибирской плиты и главные особенности их геохимии. Геохимия, №8,с.888-896.
- Кортенски, Й.2002.Въглищна геология и органична петрология.. С., Изд.Къща „Св.Иван Рилски“, 225с.
- Корчагина, Ю.И., О.П.Четверикова.1980.Методы интерпретации аналитических данных о составе рассеянного органического вещества, М., Недра, 226с.
- Мандев, П.1964.Озокерит в Малма при с. Стража, Търговишко.Сп. на БГД, XXV, кн.3,с.295-299.
- Мандев, П.1975.Геология и геохимия на нефта и газа. София, Наука и изкуство, 550с.

-
- Мандев, П. 1987. Физикохимична характеристика на газовите и нефтени прояви и акумулации. В кн.: "Геоложки предпоставки на нефтогазоносността на Североизточна България" Под ред. П. Боков и Хр. Чемберски, С., Техника, с. 264-293.
- Мандев, П., К. Овчаров и Л. Дончева. 1970. Геохимични изследвания на нефта и газокондензатите в Северна България. Сп. БГД, XXXI, кн. 2, стр. 221-239.
- Маркова, К., Д. Минчев. 1983. Функционални групи на кислорода в българските гагати. Год. на СУ, т. 77, ГГФ, кн. 1-Геология, стр. 209-216.
- Немировская, И. А. 1999. Углеводороды донных осадков эстуарных районов Северо-Западной части Черного моря. Геохимия, №7, с. 727-733.
- Нечаева, О. Л. 1998. К вопросу о генетической типизации конденсатов. Геол. нефти и газа, №7, стр. 21-25.
- Нечаева, О. Л., 2003. О влиянии фазово-ретроградных процессов на биомаркерные показатели. Геол. нефти и газа, №3, 37-40с.
- Пеева, Н. В. 1993. Геохимични доказателства за миграция на нефтени въглеводороди в седиментни скали. Докторска д-я, София
- Пеева, Н., Б. Куманова. 1988. Исследование моноциклических ароматических углеводородов Болгарской нефти. 8-я МК „Петромасс-88“, 18-21 септември, Таллин-СССР, Тезисы докл., с. 94.
- Пеева, Н., М. Дончева. 1992. Миграция на нефтени въглеводороди в средноюрски седименти от Южномизийската периплатформена област. Сп. На БГД, LIII, кн. 1, с. 37-45.
- Пеева, Н. В. 1997. Приложение на органичната геохимия при търсене и проучване на нефт и газ. Геол. и минерални ресурси, №1, с. 30-33.
- Петров, Ал. А. 1984. Углеводороды нефти. М., Наука, 286с.
- Петров, А. А. 1994. Геохимическая типизация нефтей. Геохимия, №6, с. 876-890.
- Петров, Ал. Ал., О. А. Арефьев. 1990. Биомаркеры и геохимия процессов нефтеобразования, Геохимия, №5, с. 704-715.
- Петрова, В. И. 2001. Геохимия полициклических аренов на разрезе река-море. Геохимия, №10, с. 1108-1115.
- Словарь по геологии нефти и газа. 1988. Под ред. Черников К. А., Л., Недра, 679с.
- Смирнов, Б. А. 1985. Комбинированный метод исследования структурно-группового и индивидуального состава преродных смесей высокомолекулярных углеводородов. В

кн.:Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов., М., Наука, с.198-232.

Соколов, В. А ., М. А. Бестужев, Т. В. Тихомолова. 1972. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М., Недра, 275с.

Степанов, К.И.,С.А. Вешев.2000.Влияние латеральной миграции углеводородов на изменение микроэлементного состава нефтей Калининградского вала. Геол.нефти и газа,

Стрельникова Е.Б., Стахина Л.Д.2004. Зонирование территории юго-востока Западной Сибири по содержанию гетероатомных соединений в нефтях юрского комплекса. Геол.нефти и газа, №4,стр.23-26.

Теплицка,Т., П. Мандев.1968. Перилен и порфирины в Тюленовския нефт. Сп БГД, XXIX,кн.1,с.87-88.

Тиссо, Б., Д.Вельте.1981. Образование и распространение нефти.,М., Мир,500с.

Успенский, В.А.1970. Введение в геохимию нефти.Л.,Недра,307с.

Хант,Дж.1982. Геохимия и геология нефти и газа,М., Мир, 700с.

Чахмахчев,В.А.1983.Геохимия процесса миграции углеводородных систем, М.,Недра, 230с.

Чемберски,Хр., 1997. Газовите натрупвания в палеогенските седименти на Североизточна България. Геол. и мин. ресурси,кн.10,с.33-38.

Чернова, Т.Г., Ю.И. Пиковский, Т.А.Алексеева, Р.С. Рао.2001.геохимические особенности распределения углеводородов в донных отложениях Андаманской впадины (Северо-Восточная част Индийского океана). Геохимия, №8, с.875-886.

Цзинь Чжицзюнь,2007. Закономерности строения и размещения средних и крупных НГ месторождений Китая, Геол. Нефти и газа, №1

Янков,Л., Б.Месроб,Л. Орлинова,Ч.Иванов.1982. Органична химия, т.1 и 2. София, Техника

-
- Aali, J., H. Rahimpour-Bonab, M.R. Kamali. 2006. Geochemistry and origin of the world's largest gas field from Persian Gulf, Iran. *J. of Petr. Sc. and Engineering*, v.50, N3-4, pp.161-175.
- Aali, J., and O. Rahmani. 2011. Evidences for secondary cracking of oil in South Pars field, Persian Gulf, Iran. *J. of Petr. Sc. and Engineering*, v.76., N3-4, pp.85-92.
- Aitken, C.M., Jones, D.M., Larter, S.R. 2004. Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs, *Nature*, v.431, 7006, pp.291-294.
- Barth T., S. Hviland, Per Fotland, K. M. Askvik, B. Sk. Pedersen, Anna El. Borgund. 2004. Acidic compounds in biodegraded petroleum. *Organic Geochemistry* v. 35, pp 1513–1525
- Barth, T., A. E. Borgund and M. Riis. 1990. Organic acids in reservoir waters--Relationship with inorganic ion composition and interactions with oil and rock. *Org. Geochemistry*, v16, 1-3, pp.489-496.
- Bechtel, A., W. Gruber, R.F. Sachsenhofer, R. Gratzner, A. Lücke, W. Püttmann. 2003. Depositional environment of the Late Miocene Hausruck lignite (Alpine Foreland Basin): insights from petrography, organic geochemistry, and stable carbon isotopes *International Journal of Coal Geology*, Volume 53, Issue 3, Pages 153-180
- Bennett B. and G.D. Love. 2000. Release of organic nitrogen compounds from Kerogen via catalytic hydrolysis. *Geochemical Transaction*, v.10
- Bennett B., M. Chen, D. Brincat, F.J.P. Gelina, S.R. Lartera. 2002. Fractionation of benzocarbazoles between source rocks and petroleum. *Org. Geochemistry*, v. 33, pp.545–559.
- Berner U. and E. Faber. 1988. Maturity related mixing model for methane, ethane and propane, based on carbon isotopes *Org. Geochem.* Vol. 13, Nos 1-3, pp.65-72,
- Bonnett, R. 1996. Porphyrins in coal. *International Journal of Coal Geology*, v. 32, Issues 1-4, pp. 137-149
- Cerqueira, J.R., L.A.F. Trindade and V.O. Elias. 2001. Estimating API gravity based on oil shows in cuttings and core samples from Brazilian basins. 20th International meeting on Organic
- Chaffee, A.L. and R.B. Johns. 1985. Aliphatic components of Victorian brown coal lithotypes. *Org. Geochem.*, v.8, N5, pp.349-365.
- Chen Ch., Liu J., Gux X., and Zhou S. 2008. Molecular structure parameters and thermal stabilities of benzocarbazoles, *Chin. J. Geochem* v.27, pp.135–139
- Clegg, H., H. Wilkes, T. Oldenburg, D. Santamaria-Orozco and B. Horsfield. 1998. Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and source rocks from the Sonda de Campeche, Gulf of Mexico. *Org. Geochemistry*, v. 29, N 1-3, pp.183-194.
- Connan J. 1974. Time temperature relation in oil genesis. *AAPG Bull.* 58, pp.2516-2521.
- Connan J. 1976. Time temperature relation in oil genesis. *AAPG Bull.* 60(5), pp.885-887.

- Cooke M. P., B. E. van Dongen, H. M. Talbot, I. Semiletov, N. Shakhova, Laodong Guo and Ö. Gustafsson. 2009. Bacteriohopanepolyol biomarker composition of organic matter exported to the Arctic Ocean by seven of the major Arctic rivers. *Org. Geochemistry*, v.40, pp.1151-1159.
- Dehmer, J. 1993. Petrology and organic geochemistry of peat samples from a raised bog in Kalimantan (Borneo) *Org. Geochem.* Vol. 20, No. 3, pp. 349-362,
- DIDYK B. M. and B. R. T, SIMONEIT. 1990. Petroleum characteristics of the oil in a Guaymas Basin hydrothermal chimney. *Applied Geochemistry*, Vol. 5, pp.29-40.
- Dorbos M., J. M. Schmitteri, P. Garrigues, I. Ignatiadis, M. Ewalo, P. Arpino and G. Guiochon. 1984. Distribution of carbazole derivatives in petroleum. *Org. Geochem.* Vol. 7, No. 2, pp. 111-120.
- Fusetti Luc, Fr. Behar, R. Bounaceur, Paul-Marie Marquaire, Kl. Grice and S. Derenne. 2010. New insights into secondary gas generation from the thermal cracking of oil: Methylated monoaromatics. A kinetic approach using 1,2,4-trimethylbenzene. Part I: A mechanistic kinetic model. *Org. Geochemistry*, v.41, i.2, pp.146-167
- George S.C., Ahmed M., Liu, K., Volk H. 2004 The analysis of oil trapped during secondary migration. *Organic Geochemistry* v.35 pp. 1489–1511
- Georgiev, G. 2000. Oil-Oil and oil-source correlations for the major crude oils in Bulgaria. *Годишник на СУ „Св. Климент Охридски“*, ГГФ, кн.1, т.92. (на английски)
- Grantham
- P., L. Wakefield, 1988. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. *Org. Geochem.* Vol. 12. No. 1. pp. 61-73,
- Haiping Huang, B.F.J. Bowler, Zh. Zhang, T.B.P. Oldenburg, St. R. Larter. 2003. Influence of biodegradation on carbazole and benzocarbazole distributions in oil columns from the Liaohu basin, NE China. *Organic Geochemistry* v.34, pp. 951–969
- Head Ian M., D.M. Jones & St. R. Larter. 2003. Review of bacterial biological activity in deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature*, v.426, pp.344-352
- Heatcher, P. and D. Clifford. 1997. The organic geochemistry of coal: from plant to coal. *Org. Geochemistry*, v.27, N5/6, pp.251-274
- Henry, J.G. and G.W. Heinke. 1989. *Environmental science and engineering*. Toronto, pp.700.
- Hillebrand, T. and D. Leythaeuser. 1992. Reservoir geochemistry of Stockstadt oilfield: compositional heterogeneities reflecting accumulation history and multiple source input. *Org. Geochemistry*, v.19, 1-3, pp.119-131.
- Huang, H., F. Ren, & S. R. Larter. 2002. Influence of biodegradation on benzocarbazole distributions in reservoir oils. *Chinese Science bull.*, v.47, i.20, pp.1734-1739

-
- Jiamo Fu and Sheng Guoying.1989. Biological marker composition of typical source rocks and related crude oils of terrestrial origin in The People's Republic of China: a review *Applied Geochemistry*, Vol. 4, pp. 13-22
- Jin Hur, Doo-Hee Lee and Hyun-Sang Shin. 2009. Comparison of the structural, spectroscopic and phenanthrene binding characteristics of humic acids from soils and lake sediments. *Organic Geochem.* v40,10.,pp1091-1099.
- Juzhi Hou, William J. D'Andrea, Yongsong Huang.2008.Can sedimentary leaf waxes record D/H ratios of continental precipitation? Field, model, and experimental assessments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , v.72 pp.3503–3517
- Kawka O. and B. R. T. Simoneit.1990. Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Guaymas Basin spreading center . *Applied Geochemistry*. Vol.5, pp. 17-27.
- Killop, St.D. and V.J. Killop.2005. Introduction to Organic Geochemistry.
- Larter, S. R , . J. Bowler, M. Li, M. Chen, D. Brincat, B. Bennett, 1996. Molecular indicators of secondary oil migration distances. *Nature* 383, pp.593-597.
- Leythaeuser, D., A. Mackenzie, R. Schaefer and M. Bjoroy. 1984. A novel approach for recognition and Quantification of hydrocarbon migration effects in shale-sandstones sequences. *AAPG*, v68, N2, pp.196-217.
- Liu, K., P. Eadington .2003. A new method for identifying secondary oil migration pathways. *J. of Geochemical Exploration*, v.78-79, pp.389-394.
- M. J. Kotarba, J. B. Curtis and M. D. Lewan. 2009. Comparison of natural gases accumulated in Oligocene strata with hydrous pyrolysis gases from Menilite Shales of the Polish Outer Carpathians *Organic Geochemistry*, v.40, i.7., pp.769-783
- Mackenzie, A. S., 1984. Application of biological markers in petroleum geochemistry. In: Brooks, J., Welte, D. H. (Eds.), *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, London,
- Markova, K., V. Sallabasheva, V. Vachev, S. Lefterova. 2002. Molecular-structural studies of oxygen in coal. II. Geochemical bonds of oxygen in Carboniferous coals. *Geol. balc.*, 32, 1, pp.51-58.
- Markova, K., D. Pinalova, D. Rustchev. 1990. Functional groups of oxygen in anthracite coal from the Svoje basin, Bulgaria. *Commun. of the Dept. of Chem. Bulg. Acad. Sci.*, 23, 1, pp.74-78
- Markova, K., N. Peeva, G. Stojanova. 1996. Study of the effect of autooxidation processes on alkanes from bituminous coal lithotypes. *Oxidat. Com.*, 19, pp.419-425.
- Michaelis W., A. Jenisch and H. H. Richnow. 1990. . Hydrothermal petroleum generation in Red Sea sediments from the Kebrit and Shaban Deep. *Applied Geochemistry*. Vol. 5, pp. 103—114
- Min Zhang, P. Philp. 2010. Geochemical characterization of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Tarim, Qaidam and Turpan Basins, NW China. *Petroleum Science*, v.7, N4, pp.448-457
-

- Monthioux, M. and P. Landais.1989. Natural and artificial maturation of coal: Hopanoid stereochemistry, Chem. Geology, v.75, pp.209-226.
- Monthioux, M. and P. Landais.1989a. Natural and artificial maturation of coal: Non-hopanoid biomarkers, Chem. Geology, v.77, pp.71-85.
- Oldenburg, T., B.Horsfield, H.Wilkes, D.Stoddart, A.Wilhelms.1999. Benzo(b)carbazole as a continental-deltaic source indicator, offshore Norway.20TH International Meeting on Organic Geochemistry, Istanbul, abstracts v.1, PC 42
- Palmer,S.E.1984.Effect of Water Washing on C₁₅⁺ HC Fraction of Crude Oils from Northwest Palawan, Phillipines.AAPG, v.68,N2,137-149pp.
- Peeva N., G. Stoyanova.1996. Geochemical characteristics Selanovtsy area's Mezozoic rocks, Northern Bulgaria. The 2nd Conference on the geochemical and Petrophysical Investigations in Oil and Gas exploration, 10-12 April, Cracow, pp.225-227.
- Peeva N., G. Stoyanova.1998. Geochemical study of the Triassic sequence in the central part of Moesian platform, Bulgaria.12thInternational Petroleum Congress
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. The BiomarkerGuide, second ed.Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, vol. 2 Cambridge University Press, Cambridge.
- Philp,R.,1985. Fossil fuel biomarkers, Elsevier
- Philp, R.P., Mansuy, L., 1997. Petroleum geochemistry: concepts, applications and results. Energy and Fuels 11, 749–760.
- Price, L. C. 1995. Origin, characteristics, control and economic viabilities of deep-basin gas resources. Chem. Geology, v.126.N3-4, pp.335-349.
- Radke M., D. H. Welte and H. Willsch.1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Org. Geochem.* Vol. 10, pp. 51-63.
- Radke M.,R.G.Schaeffer,D.Leythauser.1980.Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence.,*Geochem. at Cosmochem.*, v.44,1787-1800pp.
- Richter S.L., A.H. Johnson, M.M. Dranoff, K.D. Taylor.2008. Continental-scale patterns in modern wood cellulose d18O: Implications for interpreting paleo-wood cellulose d18O.*Geochimica et Cosmochimica Acta* v.72,pp 2735–2743.
- Roling,W.F.M., I.Head, S.R.Larter. 2003. The microbiology hydrocarbon degradation in subsurface petroleum reservoirs Perspectives and prospects, *Research in microbiology*, v.154, 5, pp 321-328
- Rueter,P., Rabus,R., Wilkes,H.,Aeckersberg,F.,Rainey,F.A.,Jannasch,H.W., Widdel,F., 1994. Anaerobic oxidation of hydrocarbons in crude oil by new type of sulfate reducing bacteria, *Nature*,v.372, 6505,pp.455-458

-
- Sachsep, D., J. P. Sachs.2008. Inverse relationship between D/H ractionation in cyanobacterial lipids and salinity in Christmas Island saline ponds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* v.72 ,pp 793–806
- Salmon, E., F. Behar, F. Lorant, P. G. Hatcher and P-M. Marquaire. 2009. Early maturation processes in coal. Part 1: Pyrolysis mass balance and structural evolution of coalified wood from the Morwell Brown Coal seam, *Org. Geochemistry*,v. 40, Issue 4,pp. 500-509
- Sandison C. M., R. Alexander, R. I. Kagi,C. J. Boreham.2003. Early diagenetic transformation of organic matter in a marine-influenced lignite. *Organic Geochemistry*,v.34, pp.1081–1102
- Saxby J. D.and M. Shibaoka.1986Coal and coal macerals as source rocks for oil and gas.*App.Geochemistry*,v.1,i.1,pp.25-36
- Schuell, M., 1983. Genetic Characterization of Natural Gases. *AAPG bull.*v.67, N12, pp. 2225-2238.
- Serebrennikova, O.V., E.V.Gulaya, N.A.Yudina.2001. On perylene history in sediments. 20th Inter. meeting on *Org.Geochemistry*,10-14September, Nancy, Abstr.v.1,pp.235-236.
- Serebrennikova, O.V., T.K.Mozzhelina, A.V.Shikalin, M.A.Gladkih.2001a. Pigments in coals of Lower-Middle Jurassic deposits occurring in the SE of West Siberia. 20th Inter. meeting on *Org.Geochemistry*,10-14September, Nancy, Abstr.v.1,pp.237-238.
- Stefanova, M. and L.Lazarov.1988. Gas chromatography-mass spectrometry study of coal-derived asphaltenes. *J. of Chromatography*, v.446, pp.293-304.
- Stefanova, M. and B.R.T. Simoneit.2008. Polar aromatic biomarkers of Miocene-aged Chukurovo resinite and correlation with a progenitor macrofossil. *J. of Coal Geology*, v.75, pp.166-174.
- Stefanova, M.2000. Head-to-head linked isoprenoids in Miocene coal lithotypes.*Fuel*, v.79, pp.755-758.
- Stefanova,M., D.Ivanov, N.Yaneva, St. Marinov, L.Grasset, A.Ambles.2008. Paleoenvironment assessment of Pliocene Lom lignite (Bulgaria) from bitumen analysis and preparative off line thermochemolysis. *Org.Geochemistry*,v.39, N11,pp.1589-1605.
- Tritz J.-P. D. Herrmann, P. Bissere, J. Connan, M. Rohmer.1999. Abiotic and biological hopanoid transformation: towards the formation of molecular fossils of the hopane series*Organic Geochemistry*, v. 30 ,pp. 499-514
- Venkatesan, M. I., K. Ohta, S. A. Stout, S. Steinbergi, J. L. Oudin. 1993. Diagenetic trends of lignin phenols in Mahakam Delta coals: correlation between laboratory thermal maturation and natural samples.*Org. Geochem.* Vol. 20, No. 4, pp. 463-473,
- Waples,D., T.Machihara.1992. Biomarkers for geologists – A practical guide to application of steranes and triterpanes in *Petroleum Geology*, AAPG Method in Exploration, N9,91pp.
- Whiticar, M.J.1994. Correlation of natural gases with their sources. In book “The petroleum system- from source to trap., pp.261-283
-

- Xiong, Y., A. Geng, Ch. Pan, D. Liu, P. Peng. 2005. Characterization of the hydrocarbons isotopic composition of individual n-alkanes in terrestrial source rocks. *Appl. Geochem.*, v.20, pp. 115–214.
- Yang Gao, J. Quiang, G. Zhu. 2010. Genetic types and distribution of shallow-buried natural gases. *Petroleum Science*, v.7, N3, pp.347-354
- Yongsheng, L., Z. Xinying, Li Xiangchen, Li Juyuan. 1998. The geneses of CO₂ gas in Jiyang superdepression. *China Science Bull.* v43, N 16, pp.78
- Yuan Li, Li Renwei, Zh. Shixin, Luo Binjie. 2001. Sedimentary environment indicators: Benzotiazole and its derivatives. *Chinese Science Bull.* V.46, N5, pp.413
- Yuan Li, Li Renwei, Zh. Shixin, Luo Binjie. 2001. Sedimentary environment indicators: Benzotiazole and its derivatives. *Chinese Science Bull.* V.46, N5, pp.413
- Yuhong Liao, Ansong Geng and Haiping Huang. 2009. The influence of biodegradation on resins and asphaltenes in the Liaohe Basin. *Org. Geochemistry*, v40, iss.3, pp.312-320.
- Zdravkov, A., A. Bechtel, R.F. Sachsenhofer, J. Kortenski, R. Gratzner. 2011. Vegetation differences and diagenetic changes between two Bulgarian lignite deposits – Insights from coal petrology and biomarker composition. *Organic Geochemistry*, v.42, pp.237-254
- Zhang Shuichang. 2000. The migration fractionation: an important mechanism in the formation of condensate and waxy oil. *Chinese Science Bull.* V.45, N14, pp.1341
- Zhao Wenzhi, Shuichang Zhang, Feiyu Wang, Jianping Chen, Zhongyao Xiao, Fuqing Song. 2005. Gas accumulation from oil cracking in the eastern Tarim Basin: A case study of the YN2 gas field. *Organic Geochemistry*, v.36, pp. 1602–1616
- Zhu G., Sh. Zhang, Q. Liu, J. Zhang, J. Yang, T. Wu, Yi Huang, Sh. Meng. 2010. Distribution and treatment of harmful gas from heavy oil production in the Liaohe Oilfield, Northeast China. *Petroleum Science*, v7., N3, pp.422-427
- Zhu, Y., W. Huanxin, Su Aigio, L., Digang, P. Dehua. 2005. Geochemical characteristics of Tertiary saline lacustrine oils in the Western Qaidam Basin, Northwest China. *Appl. Geochem.* v.20, pp.1875-1889.