

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

---

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Кафедра химии нефти и органического катализа  
Лаборатория химии поверхности

**Г.В.Лисичкин, П.Д.Лобанов, А.В.Сафронихин**

**АБИОГЕННАЯ ГИПОТЕЗА ПРОИСХОЖДЕНИЯ СЕРНИСТЫХ**  
**НЕФТЕЙ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ**

(учебное пособие к спецкурсам "Переработка нефти" и "Нефтехимия"  
кафедры химии нефти и органического катализа)

**Москва 2023**

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

---

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Кафедра химии нефти и органического катализа  
Лаборатория химии поверхности

Утверждено

методической комиссией кафедры химии  
нефти и органического катализа  
Химического факультета МГУ  
имени М.В.Ломоносова

**Г.В.Лисичкин, П.Д.Лобанов, А.В.Сафронихин**

**АБИОГЕННАЯ ГИПОТЕЗА ПРОИСХОЖДЕНИЯ СЕРНИСТЫХ  
НЕФТЕЙ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ**

**(учебное пособие к спецкурсам "Переработка нефти" и "Нефтехимия"  
кафедры химии нефти и органического катализа)**

*Рецензенты:*

д.х.н., профессор А.В.Анисимов

д.х.н., профессор В.Н.Матвеевко

**Москва 2023**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
<b>1 Слабые места биогенной концепции</b>	<b>6</b>
1.1 Термодинамический аспект	6
1.2 Ёмкость нефтяных бассейнов	6
1.3 Изотопный анализ	7
1.4 Биомаркеры	7
1.5 Соотношение содержаний N:S и H:C	8
1.6 Миграция нефтей	10
<b>2 Концепции неорганического происхождения нефти</b>	<b>11</b>
2.1 Карбидная гипотеза Д.И.Менделеева	11
2.2 Магматическая концепция Н.А.Кудрявцева	12
2.3 Глубинный синтез Фишера – Тропша	12
<b>3 Мантийный метан как возможный источник нефти</b>	<b>14</b>
3.1 Термодинамическая стабильность и эволюция многокомпонентных систем	15
3.2 Энергетический профиль системы C–H и запрещённость синтеза углеводородов при низком давлении	17
3.3 Переход от метана к <i>n</i> -алканам при высоких давлениях	22
3.4 Экспериментальное доказательство генезиса углеводородов нефти в условиях, типичных для земных глубин	24
<b>4 Абиогенный синтез сераорганических соединений</b>	<b>27</b>
4.1 Типы сернистых нефтей	27
4.2 Реакции элементной серы с углеводородами	29
<b>5 Возможная причина преобладания ванадия и никеля в сернистых нефтях</b>	<b>34</b>
Заключение	39
Литература	40

## Введение

Дискуссии о происхождении нефти продолжаются уже более полутора веков, однако проблема по-прежнему далека от окончательного решения. Две основные гипотезы генезиса нефтяных месторождений (органическая и минеральная) приводят к существенно различающимся рекомендациям для геологов-нефтяников по поиску новых залежей нефти. Это обстоятельство обуславливает актуальность исследований, направленных на разработку максимально достоверных научных представлений о происхождении нефти.

Еще полвека назад органическая осадочно-миграционная теория занимала, безусловно, лидирующее положение. Эта теория и сегодня доминирует, в особенности среди нефтяников-практиков. Любопытно, что в середине прошлого века американские нефтедобывающие компании не принимали на работу специалистов, сомневающихся в справедливости органического происхождения нефти. Наиболее весомый аргумент сторонников биогенной концепции состоит в твердо установленном обнаружении в нефтях биомаркеров – органических веществ, углеродный скелет которых сохраняет характерные черты строения биологических молекул. Ещё один важный аргумент в пользу органического происхождения нефти – локализация большинства месторождений в толще осадочных слоёв литосферы. Действительно, биологический материал, который мог в анаэробных условиях преобразоваться в нефть, должен располагаться на дне осадочных бассейнов, то есть на относительно небольшой глубине – не более 2–3 км, что и наблюдается в реальности. Известные во второй половине прошлого столетия немногочисленные факты обнаружения нефти на больших глубинах сторонники органической гипотезы объясняли её миграцией по подземным горизонтам.

Несмотря на, казалось бы, стройность биогенной концепции формирования нефтей, к концу XX века появляется значительное количество приверженцев гипотезы абиогенного происхождения нефти. Их главный

аргумент – обнаружение месторождений нефти на глубинах 5–10 км, где заведомо отсутствуют осадочные породы. Так, в устье Меконга (Вьетнам) обнаружено и эксплуатируется крупное нефтяное месторождение "Белый тигр". Оно локализовано в гранитах и не имеет отношения к осадочным породам. Кроме того, трудно объяснить с позиций биогенной теории факт широкого распространения сернистых нефтей. Дело в том, что организмы, из которых могла бы образоваться нефть, содержат низкие концентрации серы и значительные азота, тогда как соотношение концентраций этих элементов в нефтях обратное. То есть серы исходных организмов явно не хватает для образования сернистой нефти. Вместе с тем минералы и породы земной коры богаты серой.

Абиогенная гипотеза на сегодняшнем этапе её развития предполагает, что источником нефти является глубинный метан, выделяющийся за счёт дегазации мантии. Диффундируя сквозь литосферу при повышенной температуре, метан частично претерпевает конденсационные превращения, включающие образование олефинов. Олефины, в свою очередь, способны взаимодействовать с серой, образуя различные сераорганические соединения.

## **1. Слабые места биогенной концепции**

### ***1.1. Термодинамический аспект***

Одной из классических стадий трансформации биомассы на пути к нефти является катагенез – распад высокомолекулярных природных соединений до углеводородов. Энергия одинарной связи углерод – углерод в разных соединениях составляет, в среднем, 348 кДж/моль. Температурным эквивалентом, приводящим к разрыву такой связи, будет величина порядка 300–330°C, в то время как температура большинства известных систем нефтяных бассейнов составляет лишь ~100°C. Существует, однако, гипотеза, что соответствующая энергия могла быть получена в результате мощных электромагнитных импульсов, возникающих в результате разнообразных тектонических процессов в местах с высоким содержанием органических веществ [1]. Высокоэнергетические пучки электронов, генерируемые сильным излучением, в принципе, способствуют возникновению высокоактивных частиц с неспаренными электронами ( $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  и т.п.), которые, в свою очередь, могут приводить к радикальному разрыву связей в сложных органических молекулах. Тем не менее, данный подход не в состоянии объяснить всего многообразия гетероатомных соединений, обнаруживаемых в нефтях.

### ***1.2. Ёмкость нефтяных бассейнов***

На территории республики Татарстан уже три четверти столетия ведётся интенсивная разработка нефтяных месторождений. Согласно расчётам, общий объём залежей составил 709 млн тонн, однако уже на 2004 год было добыто приблизительно в 4 раза большее её количество (~2,7 млрд тонн). Получается, что нефтяные залежи Татарстана должны были иссякнуть ещё в конце XX века, а в действительности значительная их часть продолжает функционировать. Аналогичные наблюдения известны и для ряда других нефтяных бассейнов. Понятно, что приток нефти в давно используемые месторождения вряд ли можно объяснить с позиций

биогенной теории. Её сторонники в этом случае указывают на возможные ошибки оценки суммарного объёма залежей.

### ***1.3. Изотопный анализ***

Часто изотопный состав нефтей соотносят с изотопным составом возможного биологического предшественника и на основании этого утверждают, что нефть имеет биогенное происхождение. Такого рода сопоставление не вполне корректно, так как чрезвычайно трудно исчерпывающим образом установить последовательность и меру каждого из вкладов, обусловленных, например, биологической деятельностью различных микроорганизмов в суммарный процесс созревания той или иной нефти. Кроме того, энергия связи между атомами различается в зависимости от изотопов, и в процессе катагенеза более тяжёлая фракция нефти может обогащаться более тяжёлым изотопом, а более лёгкая – менее тяжёлым. Следовательно, на практике затруднительно отследить взаимосвязь изотопных составов нефти и её гипотетического начала.

### ***1.4. Биомаркеры***

Весомым аргументом в пользу биогенной концепции нефти, как уже было отмечено, является обнаружение в ней органических веществ, которые могли образоваться в результате протекания различных биохимических циклов живых организмов. К таким соединениям можно отнести алифатические, циклические и ароматические углеводороды изопреноидного ряда, некоторые другие алифатические углеводороды, а также металлокомплексные соединения, непосредственно участвующие в процессах жизнедеятельности, например, порфирины.

Следует отметить, что относительное содержание упомянутых выше изопреноидных углеводородов, например, фитана и пристана (рис. 1), в ряде случаев возрастает с глубиной залегания нефти, хотя должно было бы

уменьшаться в связи с большей длительностью процессов созревания нефти, связанных с опусканием осадочного чехла [2-4].

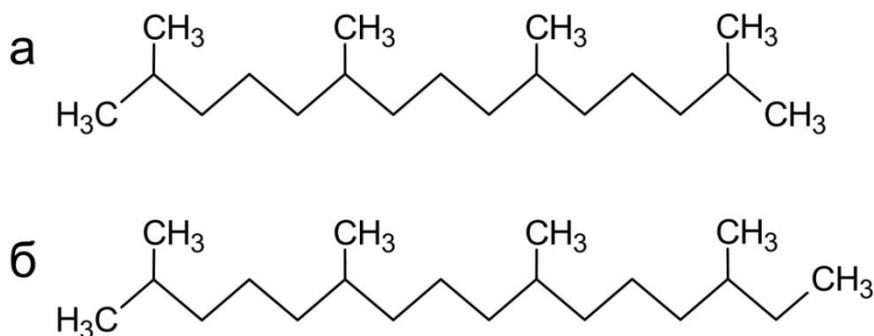


Рис. 1. Биомаркеры нефти: а – пристан; б – фитан.

Такие алканы могут образовываться в результате деятельности бактериальных культур. В частности, показана возможность продуцирования таких компонентов нефти, как *n*-алканы, изопренаны (фитан, пристан), стераны и терпаны, при лиофилизации и термической обработке бактерий и архей [5].

Наличие порфириновых или аналогичных комплексов в нефти ещё не устанавливает однозначную связь между первоисточником нефти и самой нефтью – эти комплексы могли попасть в нефть и по другим механизмам. Подобные комплексы были найдены даже в породах космического происхождения. Термодинамическое моделирование показало возможность их образования из элементов в условиях, соответствующих верхней мантии [6]. Заметим, что ни хлорофилл, ни гемоглобин, из которых могли бы образоваться нефтяные порфириновые комплексы, никогда не обнаруживались в нефти.

### 1.5. Соотношение содержаний N:S и H:C

Состав нефти не соответствует составу организмов, из которых она могла бы образоваться. Азот существенно преобладает в живых системах над

серой хотя бы потому, что, как минимум, по одному атому азота имеет каждая из двадцати основных аминокислот, в то время как атом серы обнаруживается лишь в двух из них – цистеине и метионине. Соотношение атомных содержаний C:N варьируется от 7 для морских микроорганизмов до 100 и более для растительной биомассы, в то время как подобное соотношение C:S для живых организмов в среднем составляет 200. Следовательно, можно ожидать, что схожее соотношение между этими двумя гетероатомами будет наблюдаться и в нефти, если она образуется по биогенному механизму. Из практики нефтепереработки известно, что удаление азотсодержащих органических соединений из нефтяных фракций происходит труднее, нежели сераорганических [7]. Следовательно, и от реальных нефтей, проходящих, по биогенной концепции, стадию катагенеза, можно было бы ожидать преобладания азоторганики, являющейся более устойчивой. Однако на деле наблюдается обратная картина: на 1 млн атомов углерода в среднестатистической нефти насчитывается около 100 тысяч атомов серы и всего около 1 тысячи атомов азота.

В соответствии с биогенной концепцией присутствие серы в нефтях объясняется процессами, сопутствующими нефтегенезу, например, жизнедеятельностью различных серобактерий. Однако ареал серобактерий в земной коре, как и любого живого организма, не является регулярным и является следствием эволюционного приспособления организма к условиям обитания, богатым серой. Подавляющее большинство серобактерий (например, родов *Beggiatoa*, *Thioploca*) в своих биосинтетических процессах извлекают энергию в результате превращений, обратных процессам образования сернистых соединений нефти: окисление органических сульфидов до свободной серы или, в ряде случаев, до серной кислоты.

Не удастся также на основе биогенной гипотезы объяснить изменение соотношения H:C при переходе от керогена (H:C = 1) к нефти (H:C = 2). Образование водорода могло бы происходить в результате термического воздействия на кероген с попутным образованием большого количества

сажи. Однако элементный углерод не удается обнаружить ни во вмещающих, ни в нефтематеринских породах. Следовательно, обогащение нефти водородом происходит, скорее всего, неким водородом неорганического происхождения.

### ***1.6. Миграция нефтей***

Явление миграции микроневфти (битумоид, образующийся в процессе катагенеза) затруднительно объяснить биогенной концепцией. Некоторые сложности в объяснении вызывает и малое количество рассеянного органического вещества, содержащегося в нефтематеринской породе. Не существует достаточно качественной модели для описания сбора микроневфтяных потоков в локализованные.

Ряд нефтяных месторождений, расположенных на Ближнем Востоке, вообще не содержит поблизости от себя осадочных чехлов, что идёт вразрез с основной идеей биогенной концепции [8]. Около 95% нефтяных месторождений Саудовской Аравии не поддаются описанию с позиций биогенной модели нефтегенеза.

Совокупность приведенных выше аргументов и контраргументов показывает, что проблема происхождения нефти исключительно трудна и однозначные доказательства как одной, так и другой гипотезы отсутствуют. Дело осложняется ещё и невозможностью постановки эксперимента, моделирующего реальные условия нефтегенеза. Вместе с тем, безоговорочное отведение основополагающей роли биогенезу как единственно возможному механизму образования нефти на Земле вряд ли корректно.

## 2. Концепции неорганического происхождения нефти

### 2.1. Карбидная гипотеза Д.И.Менделеева

Представление о нефти как о некой материи, возникающей в результате подземных превращений, протекающих на большой глубине, высказывалось с древнейших времён. Такие химические процессы, как выделение водорода и углеводородов при действии соляной кислоты на чугун, получение водорода из водяного пара в присутствии раскаленного железа, образование углеводородов при гидролизе карбидов металлов, легли в основу предложенной Д.И.Менделеевым в 1876 году карбидной гипотезы образования нефти. Согласно ей, вода с поверхности, устремляясь по разломам земной коры на большие глубины, в условиях высокой температуры и давления вступает в реакцию с расплавленными карбидами железа. Известно, что среди карбидов металлов выделять преимущественно алканы могут лишь карбиды алюминия, а карбиды кальция, магния и иных металлов в реакции с водой выделяют ацетилен. Ацетилен, проходя сквозь породы, обладающие каталитической активностью, в соответствующих условиях может образовывать нафтены, алканы, ксилолы и бензол, то есть соединения, составляющие основу нефтей. Однако академик И.М.Губкин, один из основоположников отечественного учения о биогенезе нефти, указал на невозможность существования предполагаемых Менделеевым разломов – проводящих путей от земного ядра к твердой земной коре – ввиду лежащего между ними пластичного базальтового пояса, который затрудняет транспорт воды к ядру и обратный восходящий поток углеводородов.

Другой выдающийся русский химик-органик, профессор Московского университета Н.Д.Зелинский показал в своих работах возможность образования типичных представителей углеводородов, составляющих нефть, при термической обработке сапропеля<sup>1</sup>, жиров, восков, смол, но при этом не относил себя к сторонникам исключительно биогенного механизма

---

<sup>1</sup> Сапропель – многовековые донные отложения пресноводных водоёмов, которые сформировались из остатков живых организмов.

образования природных нефтей и предполагал, что нефти могут формироваться параллельно и по схеме, изложенной в карбидной гипотезе Д.И.Менделеева [9].

### ***2.2. Магматическая концепция Н.А.Кудрявцева***

Советский геолог, профессор Н.А.Кудрявцев в 1950-х годах обобщил сведения о географии известных месторождений нефти по всему миру и пришёл к выводу, что многие из них находятся в областях глубинных трещин коры Земли. На основании своих исследований он предложил так называемую магматическую концепцию происхождения нефти [10]. Она сводится к тому, что в жёстких условиях земной мантии из глубинных элементных флюидов образуются всевозможные углеводородные радикалы, которые, направляясь через разломы к поверхности земли, рекомбинируют с образованием нефтяных углеводородов. Систематизируя свои наблюдения, Кудрявцев выступал с рекомендацией проводить разведку нефтяных месторождений на больших глубинах. Несколько таких объектов было обнаружено, на них ведётся добыча нефти, а глубины разведочного бурения возрастают с каждым годом.

### ***2.3. Глубинный синтез Фишера – Тропша***

Каталитическое взаимодействие монооксида углерода с водородом с образованием молекул алканов различной длины было открыто ещё в 1920-е годы. Принимая во внимание те факты, что СО и Н<sub>2</sub> в некотором количестве обнаруживаются в мантийных флюидах и что температуры и давления, необходимые для реализации процесса Фишера – Тропша (ФТ), согласно расчётам геофизиков существуют на определённых глубинах, было высказано предположение о его протекании в естественных условиях с образованием залежей нефти [11, 12]. Более того, продемонстрирована схожесть группового состава природных нефтей и смесей углеводородов, получаемых на установках ФТ [13].

Имеется, однако, ряд ограничений на применимость концепции процесса ФТ для объяснения абиогенного синтеза нефти. Одно из них стало результатом термодинамического моделирования глубинных газовых систем. На больших глубинах среда является восстановительной с преобладанием метана и водорода среди газов [14]. CO хотя и содержится в этих системах, но в небольшом количестве. По мере движения от центра Земли к поверхности возрастает парциальное давление кислорода. Это приводит к увеличению содержания CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, а также к тому, что металлы здесь находятся, в основном, в окисленной форме. В то же время протекание реакции ФТ требует наличия восстановленных форм металлов (Fe или Co). Маловероятным представляется гидрирование и с учётом температуры, типичной для верхней мантии (~1000°C). Вода, накапливаясь в ходе превращения CO, смещает равновесие в сторону исходных веществ. По мере продвижения от глубин к поверхности это влияние возрастает.

Существующее распределение металлов-катализаторов процесса ФТ в земной коре приводило бы к соотношению веществ-продуктов, отличных от такового в различных сортах нефти. Основными продуктами процесса ФТ, даже с учетом его разновидностей, являются *n*-алканы с долей *n*-алкенов. Последних практически всегда нет в нефтях. С другой стороны, нафтены и ароматические углеводороды, присутствующие в том или ином количестве в нефтях, с трудом образуются в процессе ФТ, хотя такая возможность и была продемонстрирована.

Возможность протекания процесса ФТ на глубине находится также в противоречии с тем, что в нефти содержится значительное количество сераорганических соединений. Сера или сероводород присутствуют в глубинных флюидах, а они оказывают отравляющее действие на катализаторы процесса ФТ.

Итак, несмотря на возможность образования углеводородов различного строения по механизму ФТ, реализация этого процесса в природе, по изложенным выше причинам, кажется маловероятной.

### 3. Мантийный метан как возможный источник нефти

Современные концепции abiогенного происхождения нефти рассматривают в качестве её источника мантийный метан. Такое утверждение базируется на следующих аргументах.

1. Метан в составе природного газа сопровождает все без исключения нефтяные месторождения. Он обнаруживается не только в газовых шапках нефтяных залежей, но и над нефтяными месторождениями в количестве, в 1.3–1.5 раза превышающем среднестатистическое по планете. Изотопный состав этого метана соответствует изотопному составу мантийного  $\text{CH}_4$  [15].

2. Основная часть природного  $\text{CH}_4$  представляет собой продукт дегазации мантии. Об этом свидетельствует гигантский объём залежей гидратов метана. В них содержится больше углерода, чем во всех других его источниках, включая биологические [16].

3. По данным исследований углерод находится в составе внешнего ядра Земли в виде метана и, наряду с другими элементами, такими как H, S и N, покидает ядро в направлении верхних слоев. Масса углеводородов, вынесенных к поверхности Земли за 500 млн лет, оценивается в  $2.5 \cdot 10^{16}$  т, в то же время общие нефтяные резервы мира предположительно составляют  $2 \cdot 10^{11}$  т [17]. Ежегодно за счёт дегазации глубинных слоев в атмосферу Земли поступает  $2 \cdot 10^{12}$  м<sup>3</sup>  $\text{CH}_4$ .

Эти обстоятельства позволяют утверждать, что именно метан является исходным веществом в процессе abiогенного генезиса нефти. В свете этого логично допустить, что углеводороды формируются из  $\text{CH}_4$  в ходе поликонденсационных процессов, а на распределение и типы продуктов таких процессов непосредственно влияет химический состав глубинного флюида. Так, наличие в глубинных флюидах серы на определённом этапе их движения к поверхности Земли должно запускать процессы конденсации метана, инициируемые активными молекулами и радикалами серы, что может быть одним из путей образования компонентов нефти. Напротив,

чисто газовое месторождение может свидетельствовать об отсутствии серы в исходном флюиде.

Резюмируя приведённые выше данные, можно сделать вывод, что нефтегенез составляет лишь часть процессов преобразования глубинных углеводородных потоков.

### **3.1. Термодинамическая стабильность и эволюция многокомпонентных систем**

Проблема самопроизвольной эволюции молекул углеводородов, входящих в состав природной нефти, является задачей химической теории термодинамической устойчивости. Эта проблема не касается свойств горных пород, в которых может быть обнаружена нефть, или микроорганизмов, наблюдаемых в сырой нефти.

Центральное место в любом анализе химической стабильности занимает термодинамическое сродство  $A(\{\mu_i\})$ , которое определяет направление эволюции системы в соответствии со вторым законом термодинамики, выражаемым неравенством де Донде:

$$dQ' = AdQ \geq 0.$$

Сродство  $n$ -компонентной многофазной системы из  $p$  фаз с участием  $r$  химических реакций определяется соотношением:

$$A = \sum_{p=1}^r A_p = - \sum_{p=1}^r \sum_{\alpha=1}^p \sum_{i=1}^n v_{i,p} \mu_i^\alpha(p, T, \{n_j\})$$

(соотношение 1).

где  $\mu_{i,p}$  и  $v_{i,p}$  – химический потенциал и стехиометрический коэффициент  $i$ -ого компонента в  $p$ -ой реакции соответственно;  $\alpha$  обозначает соответствующую фазу.

Второй закон термодинамики гласит, что внутреннее производство энтропии всегда положительно для любого самопроизвольного превращения. Поэтому термодинамическое сродство (соотношение 1) всегда должно быть положительным, а направление эволюции любой системы всегда должно подчиняться неравенствам:

$$dS_{\text{int}} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T} \sum_p A_p d\xi_p = -\frac{1}{T} \sum_{p=1}^r \sum_{\alpha=1}^p \sum_{i=1}^n v_{i,p} \mu_i^\alpha(p, T, \{n_j\}) d\xi_p \\ \sum_k F_k dX_k \end{array} \right\} \geq 0$$

(соотношение 2).

Неравенства системы (2) выражают необратимость спонтанных переходов и утверждают, что для спонтанной эволюции системы из любого состояния  $A$  в любое другое состояние  $B$  свободная энтальпия состояния  $B$  должна быть меньше, чем энтальпия состояния  $A$ , и что ни в какой точке между ними свободная энтальпия не может быть больше, чем в состоянии  $A$ , и меньше, чем в состоянии  $B$ . Сумма произведений термодинамического сродства и дифференциала химической координаты  $d\xi_p$  в верхней строке соотношения (2) всегда положительна, а состояние, при котором изменение внутренней энтропии равно нулю, есть состояние равновесия, из которого не происходит спонтанной эволюции. В этом суть неравенства Де Донде.

Сумма произведений во второй строке соотношения (2) заслуживает особого внимания.  $F_k$  и  $dX_k$  — обобщённые термодинамические силы и потоки соответственно, они представляют, по сути своей, частный случай второго закона Ньютона,  $F = ma$ . Выражение во второй строке утверждает, что при любых обстоятельствах, при которых сродство не обращается в нуль, существует обобщённая термодинамическая сила, приводящая систему к равновесию. Эти ограничения заставляют химически реактивную систему

всегда развиваться в направлении состояния с наименьшим термодинамическим сродством.

Таким образом, эволюцию химически активной многокомпонентной системы можно определить при любой температуре, давлении и составе, если известны химические потенциалы её компонентов. Для установления термодинамического режима самопроизвольного выделения углеводородов необходимо определить их химические потенциалы. В приведённом выше обсуждении химической термодинамической стабильности не учитывалась скорость увеличения глубины превращения  $d\xi_p$ . Это предмет химической кинетики, а не теории стабильности. Скорость, с которой может протекать реакция, не может изменить её направление, определяемое вторым законом термодинамики; иначе второй закон не существовал бы. Эволюция системы может допускать промежуточные состояния, в которых один или несколько промежуточных продуктов могут обладать химическим потенциалом, большим, чем у любого из исходных реагентов. Присутствие катализатора может ускорить реакцию, и если система быстро удаляется из термодинамической среды, в которой она доходит до равновесного состояния, то промежуточный продукт (или продукты) можно выделить. Такие процессы – обычное дело для нефтехимической промышленности. Однако эти сложные промышленные процессы не воспроизводятся спонтанно в естественной среде.

### ***3.2. Энергетический профиль системы С–Н и запрещённость синтеза углеводородов при низком давлении***

Термодинамический энергетический спектр химических потенциалов (молярных энергий Гиббса образования,  $\Delta G_f$ ) системы С–Н при стандартных условиях (298.15 К, 101.3 кПа) известен. Химические потенциалы встречающихся в природе представителей системы С–Н при стандартных условиях представлены на рис. 2.

Из диаграммы следует, что химические потенциалы всей углеводородной системы возрастают со степенью полимеризации, величина такого возрастания с числом атомов углерода линейная и почти постоянная. С усилением полимеризации молекулы *n*-алканов прибавляют к химическому потенциалу примерно 2.2 ккал на каждый добавленный атом углерода или группу  $\text{CH}_2$ . Такое возрастание химического потенциала с увеличением степени полимеризации сильно контрастирует с термодинамическим спектром значительно окисленного биотического углерода «органических» соединений системы водород – углерод – кислород (H–C–O), проявляющих последовательно уменьшающиеся химические потенциалы с усилением «полимеризации». Это последнее свойство обеспечивает высокую степень полимеризации и сложность биотических соединений.

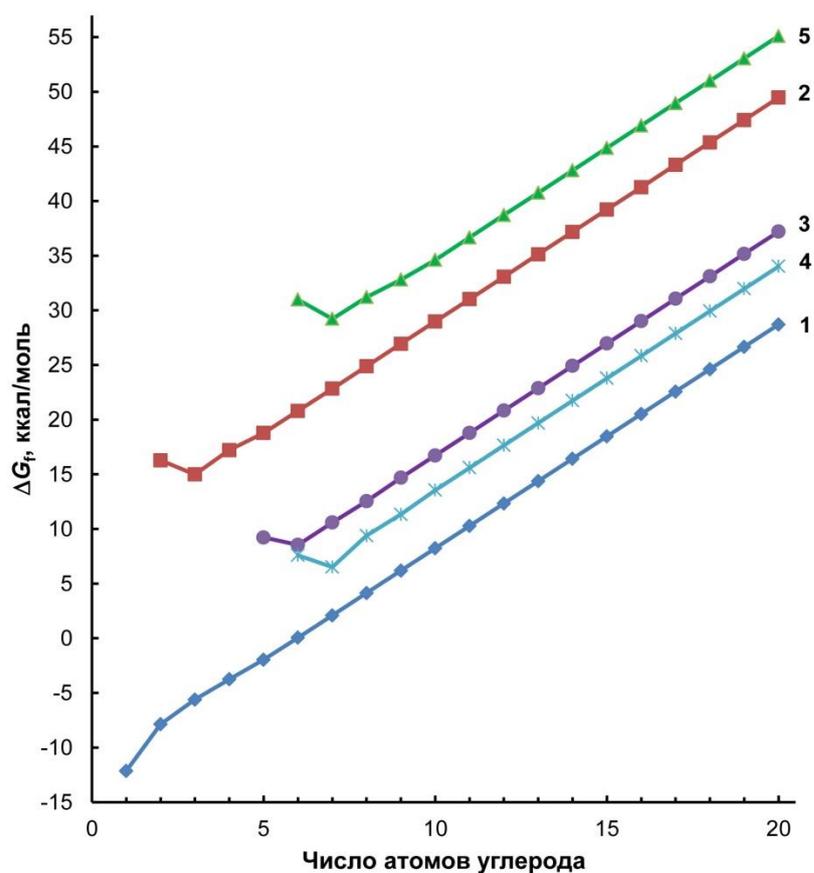


Рис. 2. Энергетическая диаграмма системы C–H [18]: 1 – *n*-алканы; 2 – *n*-алкены-1; 3 – *n*-алкилциклопентаны; 4 – *n*-алкилциклогексаны; 5 – *n*-алкилбензолы.

При исследовании системы окисленных соединений углерода (Н–С–О) установлено, что химические потенциалы почти всех биотических соединений значительно меньше химического потенциала  $\text{CH}_4$ , который является наименьшим из потенциалов восстановленных углеводородных соединений. Следует, однако, отметить, что существуют немногочисленные биотические молекулы с необычно высоким химическим потенциалом, такие как  $\beta$ -каротин ( $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ ), витамин D ( $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}$ ) и некоторые феромоны. Они производятся биологическими системами только в период их жизни и с большими метаболическими затратами. Такие соединения не являются продуктами разложения других биотических соединений, лабильны и сами быстро разлагаются. По указанным выше причинам такие соединения нельзя считать относящимися к вопросу о происхождении нефти.

Особенности термодинамического спектра систем С–Н и С–Н–О вкуче с ограничениями, накладываемыми вторым началом термодинамики (соотношение 2) приводят к формулировке следующих основных свойств нефтяных систем:

1. Система С–Н, из которой состоит природная нефть, является метастабильной и находится в сильно неравновесном состоянии. С понижением давления всё более тяжёлые молекулы углеводородов становятся термодинамически неустойчивыми к распаду на метан и углерод.

2. Метан не полимеризуется в молекулы тяжёлых углеводородов в условиях низких давлений при любой температуре. Наоборот, повышение температуры (при низких давлениях) должно увеличивать скорость разложения более тяжёлых углеводородов на метан и углерод.

3. Любое углеводородное соединение, более тяжёлое, чем  $\text{CH}_4$ , при низких давлениях нестабильно и будет переходить в равновесное состояние путём разложения до метана и углерода.

Эти выводы подтверждаются столетней практикой нефтеперерабатывающих заводов. Третий вывод был продемонстрирован

многочисленными безуспешными лабораторными попытками превращения биотических молекул в углеводороды тяжелее  $\text{CH}_4$ .

Есть три общих химических процесса, которые заслуживают особого рассмотрения. Все они описывают обобщённые реакции, с помощью которых сильно окисленная биотическая молекула может вступать в реакцию с образованием элементарного углерода путем некоторого окислительного процесса. В следующих примерах простой углевод,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , используется в качестве типичного биотического реагента; те же рассуждения и результаты справедливы и для любого другого сильно окисленного биотического соединения.

Реакция сжигания до углерода:



Химический потенциал паров воды составляет  $-54.636$  ккал/моль. Термодинамическое сродство реакции сжигания до углерода (уравнение 3) с образованием аморфного углерода или графита составляет  $109.10$  ккал/моль. Поэтому генезис угля из биологических останков в среде, обедненной кислородом, допускается вторым законом термодинамики. Для реакций с участием более тяжёлых углеводородов, чем  $\text{CH}_4$ , обобщённая сила,  $\delta F = \delta A/T$ , всегда приводит систему к состоянию с наименьшей свободной энтальпией, то есть к метану и свободному углероду.

Реакция образования биогенного метана:



Химические потенциалы для глюкозы, метана и диоксида углерода равны  $-218.72$ ,  $-12.13$  и  $-94.26$  ккал/моль соответственно. Термодинамическое сродство для реакции (уравнение 4) составляет  $100.42$  ккал/моль, и, следовательно, реакция разрешена вторым началом термодинамики. В самом деле, реакции метаногенеза активно протекают, например, в болотистой местности.

Реакция образования «биогенного октана»:



Рассчитанное значение сродства химической реакции,  $A = (100.42 - 12.130 - 4.290/8) = 87.70$  ккал/моль, также является положительным, и потому данная реакция не запрещена термодинамикой. Тем не менее, ни в одном биохимическом исследовании за всю историю не была показана возможность разложения органического вещества на углеводороды более тяжёлые, чем  $\text{CH}_4$ . Подобное превращение, если бы и существовало, то должно было бы включать, по сути, реакцию самопроизвольной полимеризации  $\text{CH}_4$ , запрещённую в силу второго начала термодинамики (нижняя строчка соотношения 2).

В предыдущем разделе было упомянуто, что в различных промышленных установках могут быть выделены промежуточные продукты, представляющие практическую ценность. Это относится и к уже рассмотренному процессу Фишера – Тропша, который, являясь некой аналогией реакции (5), используется для получения длинных молекул углеводородов в результате, например, газификации угля. Не стоит забывать, что в данном случае речь идет о строго контролируемом промышленном процессе, который самопроизвольно не способен генерировать смеси углеводородов в силу рассмотренной в этом разделе термодинамики системы С–Н. Это обстоятельство является весомым аргументом против концепции глубинного синтеза углеводородов по реакциям синтеза Фишера – Тропша.

Понимание вышеизложенных свойств нефти и запрещённости её образования из высоко окисленных биомолекул с низким химическим потенциалом в силу второго начала термодинамики сложилось относительно давно и было обобщено во второй половине XIX века М.Бертло, Н.Н.Соколовым, Г.Биассоном и Д.И.Менделеевым. Однако на вопрос о том, какие именно химические реакции в системе С–Н происходят и при каких условиях, ответа получено не было. Решение проблемы стало возможным

спустя лишь сто лет с развитием атомной и молекулярной теорий, статистической квантовой механики и теории многих тел. Сродство в системе C–H было рассчитано с привлечением современной статистической квантовой механики, и, более того, был проведён ряд экспериментов в подтверждение теоретических расчётов.

### ***3.3. Переход от метана к n-алканам при высоких давлениях***

При стандартных условиях  $\text{CH}_4$  обладает наименьшим химическим потенциалом и является единственным термодинамически стабильным углеводородом. При низких давлениях и температурах все углеводороды термодинамически нестабильны по отношению к метану или к метану и углероду (графиту или аморфному). При нормальной температуре и давлении эволюция системы C–H будет приводить к образованию  $\text{CH}_4$  и, в конечном итоге, лишит систему индивидуальных элементов. Поскольку  $\text{CH}_4$  – единственный термодинамически стабильный алкан при низких давлениях, значения химического сродства реакций синтеза более тяжёлых алканов были рассчитаны относительно  $\text{CH}_4$ . Химические потенциалы углеводородов и  $\text{CH}_4$  и соответствующие им значения термодинамического сродства реакций типа *метан = углеводород + водород* были получены для n-алканов до  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ . На рис. 3 приведены энергии Гиббса для комбинаций метана и линейных алканов: этана ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), гексана (*n*- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) и декана (*n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ). Значения были получены для давлений от 1 до 100000 бар и сверхкритической температуры 1000 К. Как следует из рис. 3, молекулы всех углеводородов являются химически и термодинамически нестабильными по отношению к  $\text{CH}_4$ : при давлениях меньше  $\approx 25$  кбар для этана и при давлениях меньше 40 кбар для декана. Таким образом, можно сделать следующие заключения:

1. Из углеводородов самопроизвольно может образовываться в условиях синтеза при низком давлении только метан. Другие углеводороды

имеют более высокие химические потенциалы и не могут самопроизвольно формироваться в тех же условиях.

2. Все углеводороды (кроме  $\text{CH}_4$ ) – полиморфизмы системы С–Н при высоком давлении, и они спонтанно образуются, в наиболее благоприятных условиях, лишь при давлении более 25 кбар.

3. В нефтехимических процессах, протекающих при низком давлении, более тяжёлые алканы не обязательно являются нестабильными и не обязательно претерпевают распад при повышенных температурах. С другой стороны, при высоком давлении метан переходит в более тяжёлые алканы, причём процесс интенсифицируется повышением температуры.

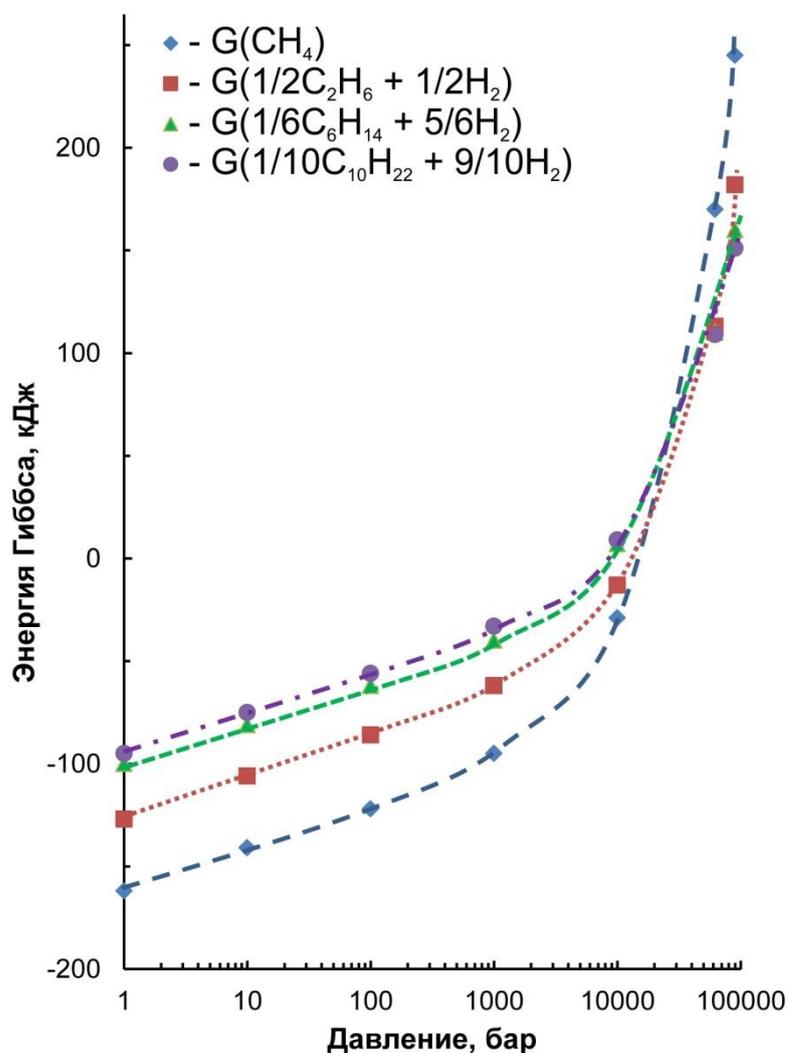


Рис. 3. Энергия Гиббса  $\text{CH}_4$  и С–Н систем  $[(1/n)\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + (n-1)/n\text{H}_2]$  в зависимости от давления при 1000 К [18].

### ***3.4. Экспериментальное доказательство генезиса углеводородов нефти в условиях, типичных для земных глубин***

Для экспериментальной проверки теоретических расчётов и доказательства возможности образования нефтяных углеводородов при высоком давлении проводились эксперименты с системой, включающей FeO и мрамор ( $\text{CaCO}_3$ ), смоченные водой тройной дистилляции [18]. Углеводороды и биотические соединения в реакционной камере до начала эксперимента отсутствовали и не привносились. Хотя наиболее вероятными в верхней мантии являются различные плотные фазы элементного углерода (например, лонсдейлит или алмаз), выбор пал на мрамор, так как углерод в карбонате находится в более окисленном состоянии, обладает более низким химическим потенциалом и, соответственно, восстановление такого углерода в углеводородную форму наиболее затруднительно.

Результаты эксперимента показали, что при варьировании давления до 50 кбар и температуры до  $1500^\circ\text{C}$  в системе детектируется образование углеводородов. При давлении до 10 кбар образуется только  $\text{CH}_4$ . Молекулы других углеводородов начинают появляться при давлении выше 30 кбар. При давлении 50 кбар и температуре  $1500^\circ\text{C}$  в системе присутствует метан, этан, пропан, изобутан, 2,2-диметилпропан, *n*-бутан, 2-метилбутан, *n*-пентан, 2-метилпентан, *n*-гексан и другие *n*-алканы до  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ , этилен, пропилен, *n*-бутен и *n*-пентен в соотношении, характерном для природных нефтей. Распределение *n*-алканов внутри группы от метана до *n*-гексана при разных температурах отражено на рис. 4. Метан (правая ось на рис. 4) всегда образуется в количестве, на порядок превышающем количества каждого из более тяжёлых углеводородов; хотя от общей их смеси он занимает сравнительно небольшую часть. Эволюция заметно замедляется при температурах  $\approx 900^\circ\text{C}$ , при этом устанавливается постоянный состав смеси и постоянное абсолютное содержание индивидуальных углеводородов. Постоянство состава смеси при увеличении температуры ещё на  $\approx 300^\circ\text{C}$  подтверждает верность теоретически предсказанного термодинамического

свойства систем С–Н: тяжёлые молекулы углеводородов не разлагаются с повышением температуры при условии их синтеза при высоком давлении.

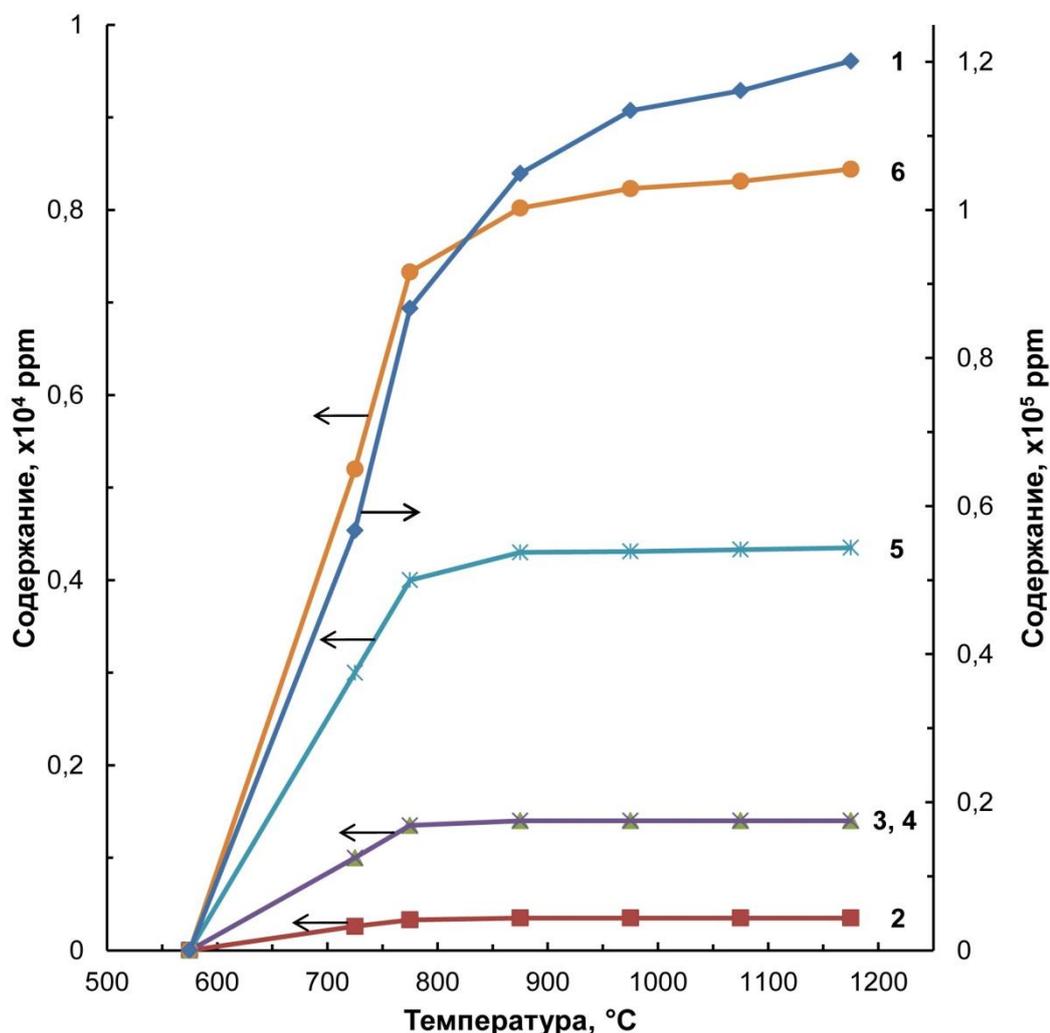


Рис. 4. Содержание алканов в зависимости от температуры при давлении 40 кбар в системе с исходным составом  $FeO + CaCO_3 + H_2O$ : 1 –  $CH_4$ ; 2 –  $C_2H_6$ ; 3 –  $C_3H_8$ ; 4 –  $n-C_4H_{10}$ ; 5 –  $n-C_5H_{12}$ ; 6 –  $n-C_6H_{14}$  [18].

Таким образом, фундаментальное теоретическое исследование (данные рис. 3) подтверждается результатами эксперимента, что убедительно доказывает возможность синтеза в земной коре широкого набора углеводородов из неорганических соединений при определённом давлении. Так, при давлении в 30 кбар, согласно теоретическим расчетам, система С–Н должна эволюционировать к этану и более тяжёлым углеводородам. Такие

давление и температура соответствуют глубине примерно 100 км (рис. 5), которая принадлежит области перехода от земной коры к верхней мантии.

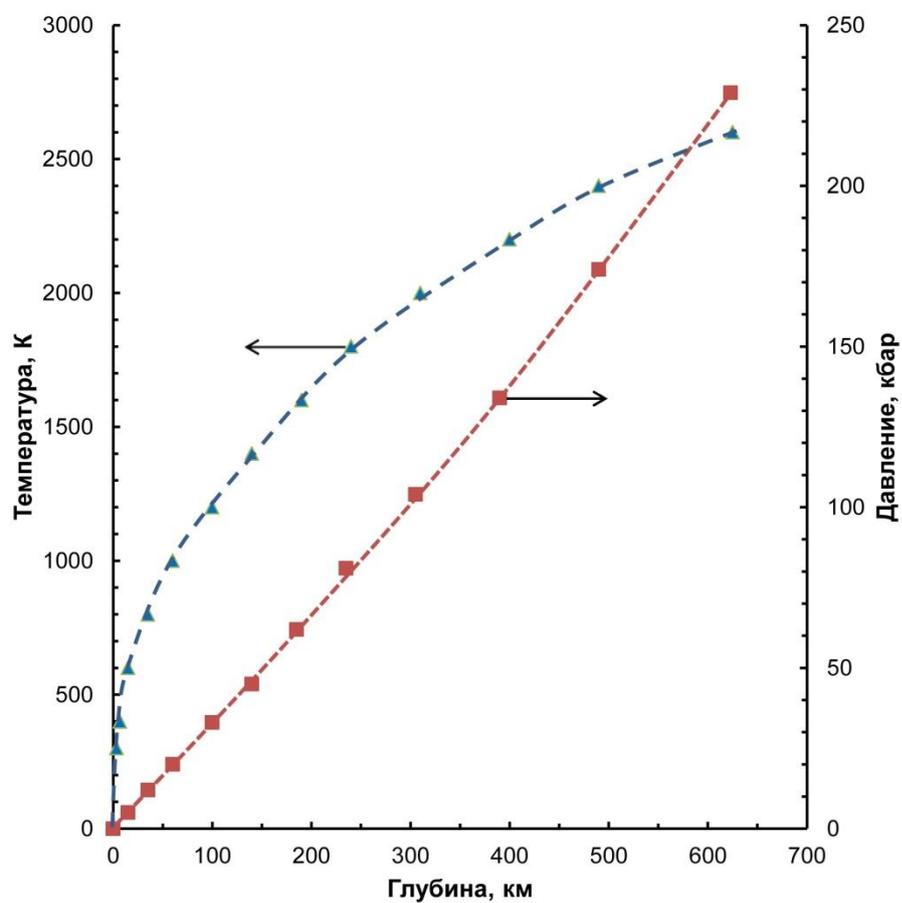


Рис. 5. Изменение температуры и давления с глубиной [18].

## 4. Абиогенный синтез сераорганических соединений

### 4.1. Типы сернистых нефтей

Кратко рассмотрим экспериментальные данные о сераорганических соединениях, обнаруженных в нефтях. Такие соединения довольно многочисленны. Применение методов газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии позволило идентифицировать в нефтяных фракциях порядка тысячи соединений, относящихся к различным классам. С учётом накопленных в настоящее время данных, большинство сернистых нефтей, добываемых в разных частях нашей планеты, можно отнести к одному из трёх типов [19].

1. *Тиофеновые нефти.* В таких нефтях почти единственным типом сераорганических соединений являются тиофены различного строения. Как правило, это моноалкилтиофены, моно- и полиалкилбензотиофены и дибензотиофены. Сульфиды содержатся в значительно меньшем количестве в лёгких фракциях и практически полностью отсутствуют в тяжёлых фракциях.

2. *Сульфидные нефти.* Нефти этого типа являются наиболее распространёнными. Основным типом сераорганических соединений (свыше 90% в бензиновой фракции) являются сульфиды, как правило, циклического строения. Степень цикличности увеличивается в направлении утяжеления фракции.

3. *Меркаптановые нефти.* В таких нефтях довольно большой процент (50% в лёгких фракциях) составляют меркаптаны, и содержание всех трёх классов сераорганических соединений нефти (тиофенов, сульфидов, меркаптанов) соизмеримо в лёгких фракциях.

Рассмотрим возможность абиогенного синтеза перечисленных выше классов сераорганических соединений.

Как уже было упомянуто, биогенная теория нефтегенеза не даёт убедительного ответа на вопрос о причинах высокого содержания серы в нефтях многих месторождений. До конца XX века сторонники

неорганического происхождения нефти также не могли дать определённый ответ на этот вопрос. Лишь в 2002 году была опубликована статья М.А.Лурье и Ф.К.Шмидта [20], посвящённая краткому изложению гипотезы abiогенного образования сернистых нефтей. В дальнейшем авторы подробно обосновали свои идеи [21], и к настоящему времени представления об abiогенном синтезе нефтяных сераорганических соединений в недрах планеты сложились в стройную систему:

1. Элементарная сера, наряду с метаном, является неотъемлемой частью глубинных флюидов. Эти флюиды, кроме того, могут содержать металлы (V, Fe, Ni, Co, Cr).

2. Взаимодействие метана и серы инициирует поликонденсационные процессы, которые приводят, в конечном итоге, к образованию нефтегазоносных систем.

Содержание серы в земном ядре (внешней и внутренней его части) оценивается соответственно в 12 и 1.8% масс., что превышает содержание углерода [22]. Среднее содержание серы в земной коре 0.047%, а в нефтях – от десятых долей до 10% [23]. Сера (особенно в условиях повышенной температуры) – химически весьма активное вещество; на данном факте основано явление в геохимии, называемое «серным перехватом транспортируемых металлов», которое заключается в образовании сульфидных минералов при миграции металлов из глубины к поверхности. По аналогии, можно приписать подобное действие серы и на глубинные флюиды углерода и водорода, что приводило бы к появлению всей палитры сераорганических соединений в нефтях.

Связь S–S в восьмиатомной молекуле серы при температурном воздействии склонна диссоциировать по гомолитическому механизму. Известно, что начиная со 160°C сера содержится в форме различных высокоактивных частиц-радикалов. Например, при 500°C она переходит в двухатомные радикалы, обладающие высокой реакционной способностью.

Это позволяет сделать предположение о роли серы как о компоненте, инициирующем поликонденсационные превращения мантийного метана [24]. Высказанное предположение согласуется с результатами, полученными при термодинамическом моделировании системы C–H–S–N–O в метастабильном состоянии. Кроме того, оно позволяет объяснить присутствие серы в нефти и её сильно превалирующее содержание по сравнению с другими гетероэлементами, например, азотом.

Рассмотрим процессы, которые могут происходить в системе, содержащей помимо углерода и водорода ещё и серу.

#### ***4.2. Реакции элементной серы с углеводородами [25]***

Одним из наиболее реакционноспособных классов углеводородов являются диены. Они взаимодействуют с серой с образованием класса соединений, составляющих немалую часть от всех сераорганических соединений, находимых в нефтях, в особенности, в одном из её типов – тиофенов. В отличие от диенов, моноолефины, ацетилен и гидроароматические соединения (например, бензоциклооктен) дают тиофен лишь в небольших количествах. Так, при барботировании газообразных 1,3-диолефинов при 350°C через сосуд с расплавом серы и сбором продуктов реакции с последующей перегонкой получены 3-метилтиофен ( $\approx 47\%$ ), 3,4-диметилтиофен ( $\approx 31\%$ ) и тиофен ( $\approx 6\%$ ), в остаточные продукты входят CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и высококипящие смолы. Интересно, что нагревание диолефинов (диеновых углеводородов) с пиритом (FeS<sub>2</sub>), даже без добавления элементной серы, приводит к образованию некоторого количества тиофенов.

Реакции метана с серой в широких диапазонах температур, давления и соотношения серы к метану подробно изучены [26]. Данные, полученные в ходе этих исследований, свидетельствуют об образовании углеводородов различных классов (парафины, олефины, нафтены), а также тиофенов и тиофанов. С другой стороны, большинство исследований указывают на сероуглерод CS<sub>2</sub> как на основной продукт взаимодействия CH<sub>4</sub> с серой в

широком интервале условий реакции. Эксперименты проводились в проточном режиме, увеличение времени контакта приводило к увеличению конверсии  $\text{CH}_4$  и к увеличению доли  $\text{CS}_2$  в продуктах. На основании этого факта были разработаны и запатентованы промышленные способы получения  $\text{CS}_2$ . Однако термодинамический расчет по алгоритму, учитывающему равновесные процессы фазовых переходов, позволил определить возможное соотношение продуктов осернения  $\text{CH}_4$  [27]. Таковыми являются в условиях температуры 900–1100 К: этилен, этан, ацетилен и небольшое количество пропилена.

Взаимодействие высших алканов с серой происходит намного активнее. Причём с увеличением количества атомов углерода в молекуле скорость протекания реакции осернения увеличивается, а температура активации процесса снижается: заметная реакция диметилпентанов с серой начинается при  $\approx 433$  К, в то время как признаки образования сераорганических соединений из нонана становятся заметными уже при  $\approx 333$  К. При нагревании с серой 2,2,4-триметилпентан даёт 2,2,4,4-тетраметилтетрагидротиофен. При более высоких температурах,  $\approx 520$  К, алканы полностью переходят в углерод и выделяется значительное количество сероводорода. Эта реакция раньше использовалась для лабораторного получения небольших количеств углерода.

Введение тиольной группы в молекулу углеводорода значительно отражается на её реакционной способности: ближайшие связи С–Н приобретают дополнительный дипольный момент, приводящий к снижению прочности ковалентного связывания ( $\approx 17$  кДж/моль) и, следовательно, к увеличению реакционной способности. Связь S–Н более подвержена атаке частиц-радикалов: константы скорости превышают таковые для связи С–Н в  $\approx 100000$  раз [28]. Реакция осернения углеводородов, таким образом, является автокаталитической.

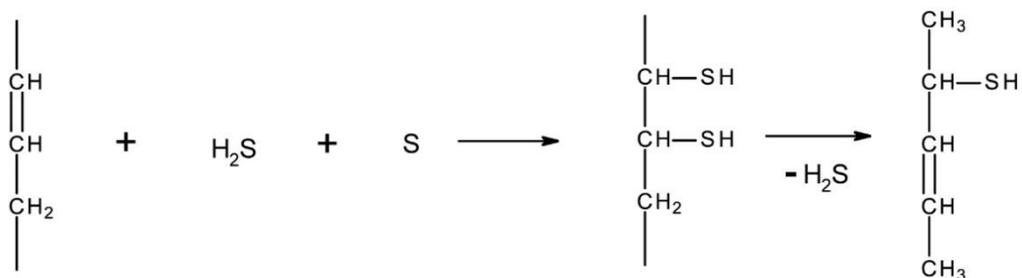
Алкены, являясь гораздо более реакционноспособными, чем алканы, из-за наличия в молекуле двойной связи, и с серой взаимодействуют с

намного большей скоростью, чем алканы; при этом образуются в первую очередь сульфиды и тиолы переменного строения. Простейший олефин – этилен – реагирует с серой лишь при достижении  $325^{\circ}\text{C}$ , при этом образуется  $\text{H}_2\text{S}$  и небольшие количества  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  и  $\text{CS}_2$ . Однако при проведении реакции в растворе ксилола в контролируемых условиях образовывались соединения предположительно следующего строения:



Однако истинность такого строения в ходе эксперимента однозначно показана не была.

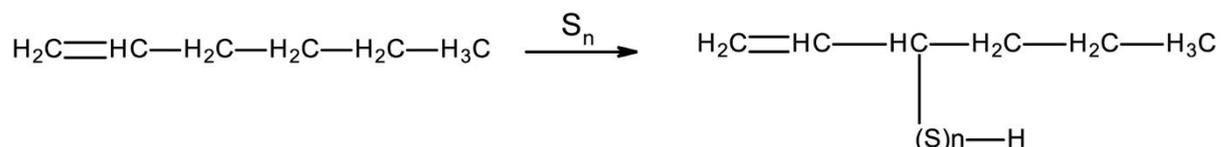
Изучению реакций сульфидирования высших олефинов, в том числе и по причине прикладного аспекта всевозможных процессов вулканизации каучуков, было уделено большее внимание. Одним из пионеров в этой области был В.Фридман (1916 г.). Нагревая гексены с серой при повышенном давлении, он получил смесь диалкилсульфидов и тиолов, а также нелетучий смолистый остаток. Им было постулировано, что образующийся сероводород и сера присоединяются к двойной связи с образованием тиогликолей, которые затем дают  $\alpha$ -ненасыщенный тиол:



Образование меркаптанов было доказано реакцией полученного соединения с оксидом свинца. Механизм этого процесса был уточнен позже.

Соотношение продуктов реакции определяется соотношением скоростей отдельных стадий, среди которых наибольшее значение имеют приведённые ниже.

1. Свободнорадикальное осернение в аллильное положение алкена:

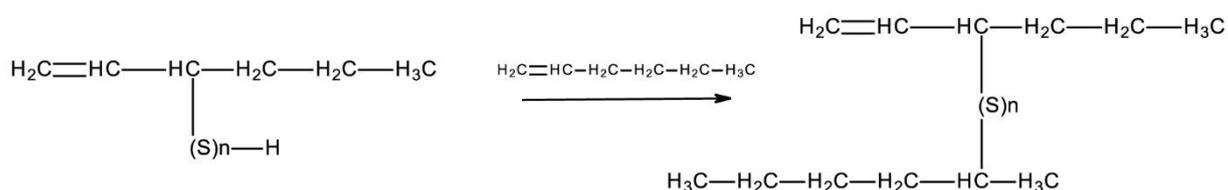


Значение  $n$  уменьшается вплоть до  $n = 1$  с повышением температуры и увеличением времени реакции по причине распада полисульфидной цепочки; при этом возрастает количество выделяющегося сероводорода, обусловленное, судя по всему, отщеплением атомами серы атомов водорода от молекул, присутствующих в смеси. Устойчивость аллильного сульфидирования подтверждается и реакцией 2-бутена с серой, приводящей к почти полному переходу углеводорода в дикротилсульфид:



Образующийся сероводород присоединяется по ионному механизму к двойной связи с образованием упомянутых выше тиолов. Полученный тиол, в свою очередь, может присоединяться по двойной связи других молекул.

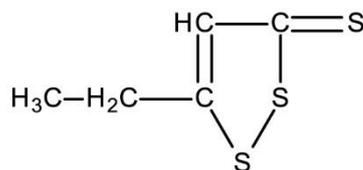
2. Присоединение образующихся тиолов с полисульфидной цепочкой к алкену по двойной связи:



Без присутствия пероксидов присоединение протонных кислот (в данном случае, тиола) должно происходить в соответствии с правилом Марковникова. Хотя по мере повышения температуры этот процесс, как и аналогичные ему, происходит с меньшей селективностью.

При значительных температурах реакции осернения олефинов, как и другие реакции, протекающие через образование аллильного радикала, становятся термодинамически контролируемыми, то есть в системе возрастает роль дегидрирования молекулы олефина различными сера-радикалами с попутным образованием сероводорода, а также роль термического крекинга. Двойная связь при этом становится сравнительно менее активной, и даже при большом избытке серы при проведении сульфидирования молекулы продуктов содержат значительное количество двойных связей. Образование аллильного радикала частично объясняет и большую реакционную способность олефинов по сравнению с алканами.

При осернении изопренов также образуются циклические продукты 1,2-дитиол-3-тионы:



Следовательно, и в реакциях с алкенами, имеющими другой углеродный скелет, можно ожидать образования продуктов с данным фрагментом.

Таким образом, даже далеко не полный анализ обширной литературы по взаимодействию серы с углеводородами ясно свидетельствует о возможности абиогенного образования широкого спектра сераорганических соединений при взаимодействии потока генерируемых в недрах углеводородов с элементной серой.

## 5. Возможная причина преобладания ванадия и никеля в сернистых нефтях

Общее количество микроэлементов в нефти (их свыше 60) редко превышает 0.02–0.03 % от общей ее массы. Концентрация ванадия, который преобладает в этой группе, достигает  $10^{-2}$  %; он полностью концентрируется в смолисто-асфальтеновых компонентах. Основная форма нахождения ванадия в нефти – его комплексы с порфиринами (ванадилпорфиринаты). Существенно, что в подавляющем числе нефтяных месторождений не обнаружено взаимосвязи между содержанием микроэлементов, в том числе и ванадия, во вмещающих породах и нефтях [29].

Согласно осадочно-миграционной (биогеохимической) теории ванадилпорфиринаты образовались путём многоступенчатого замещения магния в порфириновых комплексах (хлорофилл) и железа (гем) катионом ванадила. Однако, как уже было отмечено, хлорофилл и гемоглобин никогда не обнаруживались в нефти [30].

В работах, посвященных гипотезе абиогенного происхождения нефти, рассматривается вопрос о микроэлементном составе нефтей [31]. Источником микроэлементов, по мнению авторов, являются глубинные углеводородные металлосодержащие флюиды, но причина преобладания ванадия в составе микроэлементов также не раскрывается. Пытаясь объяснить причину аномально высокой концентрации ванадия в сернистых нефтях, рассмотрим важную специфическую особенность месторождений нефти, имеющих абиогенное происхождение. Нефтяная залежь, образованная за счёт дегазации Земли, представляет собой типичную термодинамически открытую систему. В неё непрерывно поступает из недр, а затем преобразуется и рассеивается поток вещества и энергии. Открытые системы не подчиняются законам классической равновесной термодинамики. При определённых условиях открытая система может достигать стационарного состояния, в котором её важнейшие структурные характеристики остаются постоянными, в то время как система осуществляет обмен со средой

веществом, информацией или энергией. Открытые системы в процессе взаимодействия со средой могут достигать состояния, определяющегося лишь собственной структурой системы и не зависящего от начального состояния среды. Такие открытые системы могут сохранять высокий уровень организованности и развиваться в сторону увеличения порядка и сложности, что является одной из наиболее важных особенностей процессов самоорганизации. В термодинамически открытых системах, описываемых термодинамикой неравновесных процессов, реализуется химическая и биологическая эволюция материи. Теоретические основы эволюционных процессов в открытых системах заложены нобелевским лауреатом И.Р.Пригожиным [32].

Применительно к каталитическим процессам, происходящим в термодинамически открытых системах, разработана теория эволюционного катализа [33-35], суть которой сводится к следующему. В качестве объекта эволюции рассматриваются не молекулы, а элементарные открытые каталитические системы (ЭОКС). Саморазвитие, самоорганизация и самоусложнение ЭОКС реализуется за счёт постоянного поглощения катализаторами потока энергии, выделяющейся в ходе так называемой базисной реакции. При этом идёт отбор каталитических центров с наибольшей активностью, на них всё более сосредоточивается базисная реакция. Те центры, изменение которых связано с уменьшением активности, постепенно выключаются из кинетического континуума, «не выживают».

При многократных последовательных необратимых изменениях ЭОКС переход на всё более высокие уровни стационарности сопровождается эволюцией механизма базисной реакции как за счёт изменений состава и структуры катализаторов, функционировавших в начале реакции, так и за счёт дробления химического процесса на элементарные стадии и появления новых катализаторов этих стадий. Эти новые катализаторы появляются не за счёт захвата их из внешней среды, а за счёт изменения строения ЭОКС. С наибольшей скоростью и вероятностью реализуются те пути эволюционных

изменений, на которых происходит максимальное увеличение абсолютной каталитической активности.

Таким образом, базисная реакция является орудием отбора наиболее прогрессивных эволюционных изменений катализаторов, происходит естественный отбор наиболее активных катализаторов, концентрация которых возрастает. Согласно теории эволюционного катализа, должен наблюдаться поэтапный переход от гетерогенных катализаторов-минералов к более активным микрогетерогенным и далее к металлокомплексным [36]. Считается, что в водной среде прогрессивная химическая эволюция переходит в биологическую и приводит к возникновению жизни, тогда как в неводных средах она заканчивается эволюционными тупиками. Логично предположить, что ванадий, содержащийся во вмещающих породах, представляет собой катализатор некой базисной реакции. Тогда для эффективной реализации базисной реакции с течением времени должна происходить прогрессивная эволюция и накопление ванадиевого катализатора, т.е. переход от минералов вмещающих пород, содержащих ванадий (это, как правило, сульфиды и оксиды), к порфиринам, как наиболее устойчивым и при этом каталитически весьма активным металлокомплексам.

Проанализируем теперь процессы нефтеобразования, в которых ванадиевые катализаторы могут играть ключевую роль. Согласно осадочно-миграционной теории генезис нефти представляет собой деградацию биологических предшественников нефти в анаэробных условиях. Каталитическая активность соединений ванадия в этих процессах маловероятна. В концепции абиогенного образования нефтяных систем в качестве исходного материала до недавнего времени, как было упомянуто, рассматривали, главным образом, оксиды углерода и водород, которые по реакции Фишера–Тропша образуют органические соединения различного типа. Возможность образования углеводородных смесей с групповым составом, близким к составу природных газоконденсатных и нефтяных

систем, показана в модельном эксперименте [37]. Вместе с тем выявлены аргументы, противоречащие этой гипотезе. Металлы – потенциальные катализаторы реакции Фишера–Тропша – находятся в близких к поверхности Земли слоях в окисленной форме [38], тогда как адсорбция, активация и гидрирование оксидов углерода требуют наличия восстановленных форм металлов [39]. Описаны и многочисленные несоответствия между групповым составом нефтей и продуктами процессов гидрирования оксидов углерода [21]. Таким образом, реакция Фишера–Тропша не может являться единственным и даже основным процессом абиогенного синтеза нефти, а каталитическая роль ванадия в процессах гидрирования СО не прослеживается.

В разделе 3 было показано, что основную роль в процессе глубинного образования нефти играет не оксид углерода, а непосредственно метан. Он служит исходным материалом для конденсационных превращений. Источником эндогенного  $\text{CH}_4$  является внешняя часть верхней мантии [40]. Абиогенный  $\text{CH}_4$  может также генерироваться из  $\text{CO}_2$ .

На основании данных о наличии большого количества метана и серы в составе эндогенных флюидов предложена гипотеза о взаимодействии метана и серы как начальной стадии конденсационных процессов [20]. Показано, что при температурах выше  $530^\circ\text{C}$  в ходе окисления метана серой образуются углеводороды с двумя атомами углерода ( $\text{C}_2$ ), пропилен, а также алифатические, ароматические и циклические тиолы. Известно, что сера при температуре выше  $160^\circ\text{C}$  находится в радикальном состоянии. Выше  $500^\circ\text{C}$  она существует в виде высоко реакционноспособных двухатомных молекул  $\text{S}_2$ . Эти молекулы инициируют процессы дегидрирования, осернения, конденсации [25]. Одно из основных направлений реакции серы с алканами – образование тиолов. С увеличением молекулярной массы алкана реакции осернения протекают намного быстрее [25, стр. 364].

Существенно, что наиболее активным катализатором реакции образования связи  $\text{C-S}$  в тиолах при взаимодействии элементной серы с

углеводородами C<sub>2</sub> и выше являются именно оксиды ванадия. Таким образом, базисной реакцией, способствующей эволюции ванадиевого катализатора и его накоплению в нефти может быть процесс образования сернистых соединений из элементной серы и продуктов поликонденсации эндогенного метана. На начальных этапах развития нефтяного месторождения процесс образования сернистых соединений катализируется минералами, содержащими ванадий в виде сульфидов и/или оксидов. В дальнейшем, вследствие прогрессивной эволюции ЭОКС с участием присутствующих в мантийных флюидах (наряду с CH<sub>4</sub> и S) азота и аммиака, образуются N-содержащие структуры и, в частности, VO-порфирины по схеме, предложенной Г.С.Симоняном:



Развиваемые представления о прогрессивной эволюции ванадиевых катализаторов под действием базисной реакции позволяют уточнить эту схему. Уточнение состоит в том, что процесс усложнения каталитически активных центров происходит на поверхности минеральной матрицы, содержащей ванадий, который выступает в роли комплексообразователя. Таким образом, речь идёт о полной аналогии процесса абиогенного происхождения нефти с процессом химической эволюции, приведшей к возникновению жизни на Земле. В соответствии с современными представлениями о биогенезе, синтез нуклеиновых кислот (который существенно сложнее синтеза порфиринов) проходил в неравновесных условиях термодинамически открытой системы в водной среде на поверхности каталитически активных минералов. Заметим, что «неорганическая теория» добиологической эволюции не имеет альтернативы (кроме божественного происхождения жизни) и не вызывает сомнений в отличие от абиогенной гипотезы генезиса нефти.

В пользу рассматриваемой гипотезы свидетельствуют дополнительные аргументы:

а) наблюдается корреляция между содержанием в нефтях серы и ванадия: наиболее высокое содержание ванадия и никеля имеет место в высокосернистых нефтях [29, стр.71];

б) содержание ванадия в метановых нефтях выше, чем в нафтеновых [29, стр. 72].

Используя предлагаемый подход к проблеме генезиса сернистых нефтей, можно сделать несколько существенных предположений [42]:

1. Ванадилпорфирины являются маркерами глубинного генезиса нефти. Преобладание в микроэлементном составе нефти ванадия – свидетельство абиогенного происхождения всего нефтяного месторождения или его части.

2. Наличие соединений-биомаркеров в месторождениях нефти, содержащих повышенную концентрацию ванадия, – свидетельство смешанного био- и абиогенного происхождения месторождений.

3. Никель, по-видимому, также обладает каталитической активностью в процессах абиогенного образования сернистых нефтей, но меньшей, чем ванадий. Никель катализирует базисную реакцию метанирования CO, что может быть причиной повышенной концентрации этого металла в нефтях.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Совокупность накопленных к сегодняшнему дню данных позволяет сделать предположение о возможности образования на Земле нефтяных месторождений по обоим механизмам – биогенному и абиогенному. При этом остаются открытыми вопросы о соотношении вкладов органического и минерального пути генезиса нефти, а также о наличии залежей, которые могут содержать нефть, образовавшуюся из обоих источников.

## Список литературы

**Выделены ключевые работы, посвящённые абиогенной гипотезе происхождения сернистых нефтей.**

1. Нестеров И.И. Генезис и формирование залежей углеводородного сырья // Геол. нефти и газа, 2004, № 2, с. 38–47.
2. Петров А.А., Абрютин Н.Н. Изопреноидные углеводороды нефти // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 6. С. 983–1005.
3. Пунанова С.А. Геохимические особенности палеозойских нефтей Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна // Нефтехимия, 2002, т. 42, № 6, с. 428–436.
4. Немченко Т.Н. Историко-генетическая модель формирования залежей нефти Приобского месторождения Западной Сибири // Геология нефти и газа, 2000, № 2, с. 20–25.
5. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: РГУНГ им. И.М. Губкина, 2015. с. 560.
6. Bashkin V.N., Howarth R.W. Modern Biogeochemistry. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2002. P. 199–201.
7. Капустин В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. М.: Химия, 2015, ч. 2, с. 233.
8. Зубков В.С., Лузин В.Ф., Андреев В.В. Нефть и газ в современном мире. Иркутск: Иркутский Государственный Университет, 2003, с. 23–45.
9. Зелинский Н.Д. Собрание трудов: В 3-х т. / Н.Д. Зелинский; АН СССР. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. Т. 2. с. 666–733.
10. Маймин З.Л. Условия образования нефти в свете учения Н.А. Кудрявцева // Глубинная нефть. 2014, т.2, № 3, с. 477–485.
11. Ионе К.Г., Мысов В.М., Степанов В.Г., Пармон В.Н. Новые данные о возможности каталитического абиогенного синтеза углеводородов в земной коре // Нефтехимия, 2001, т. 41, № 3, с. 178–184.
- 12. Руденко А.П., Кулакова И.И. Физико-химическая модель абиогенного синтеза углеводородов в природных системах // Ж. Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 1986, т. 31, № 5, с. 518–526.**
13. Эйгенсон А.С. О количественном исследовании формирования техногенных и природных углеводородных систем с помощью методов

математического моделирования // Химия и технология топл. и мас., 1991, № 5, с. 19–26.

14. Войтов Г.И. Химизм и масштабы современного потока природных газов в различных геоструктурных зонах Земли // Ж. Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 1986, т. 31, № 5, с. 533–540.

15. Войтов Г.И. Нестабильности потоков метана в холодной дегазации Земли // Геохимия, 2000, № 3, с. 309–316.

16. Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В. // Усп. химии, 2017, т. 86, № 8, с. 777.

17. Валяев Б.М. Углеводородная дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений // Геол. нефти и газа, 1997, № 9, с. 30–37.

**18. Kenney J. F., Kutcherov Vladimir A., Bendeliani Nikolai A., and Alekseev Vladimir A. The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen–carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum // Proc. of the National Acad. of Sci., 2002, vol. 99, No. 17.**

19. Ляпина Н.К. Современное состояние проблемы исследования сераорганических соединений нефти // Успехи химии, 1982, т. 51, № 2, с. 332–354.

**20. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. // Нефтехимия. 2002, т.2, № 6, с. 387.**

**21. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. // Росс. хим. журн. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. 48. № 6. С. 135–147.**

22. Ryabchikov I.D. Deep geospheres and Ore Genesis // Geology of Ore Deposits, 2001, vol. 43, № 3.

23. Кизильштейн Л.Я. Геохимия, 2001, №12, с. 1340–1346.

**24. Лурье М.А. Преобразование глубинных абиогенных флюидов в нефтяное вещество // Геология нефти и газа. 2019. № 5. С. 73–82.**

**25. Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н., Нахманович А.С., Усов В.А. Реакции серы с органическими соединениями. Новосибирск: Наука, 1979.**

26. Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н. и др. Термодинамический критерий метастабильного состояния углеводородов в земной коре и верхней мантии // Геология и геофизика, 1998, т. 39, № 11, с. 1518–1528.

27. Савченко В.И., Диденко Л.Д., Завьялова Л.В. Взаимодействие метана с серой с образованием продуктов парциального окисления и конденсации метана // Кинетика и катализ, 1996, том 37, № 2, с. 165–170.

28. Kondo T., Mitsudo T. Metal-catalyzed carbon-sulfur bond formation // Chem. Rev., 2000, V. 100, № 3, p. 3205–3220.
29. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012, 222 с.
30. Kenney J.F., Shnyukov Y.F., Krayushkin V.A., Karpov I.K., Kutcherov V.G., Plotnikova I.N. Dismissal of the Claims of a Biological Connection for Natural Petroleum // Energia. 2001. Vol. 22. № 3. P. 26–34.
31. Зубков В.С. // Геохимия. 2001. № 2. С. 131–145.
32. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. Москва: Мир, 2002, 462 с.
33. Руденко А.П. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1597–1608.
34. Руденко А.П. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 2641–2658.
35. Руденко А.П. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 6. С. 1457–1471.
36. Руденко А.П. // Росс. хим. журн. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 1995. Т. 39. № 2. с. 55–71.
37. Ионе К.Г., Мысов В.М., Степанов В.Г., Пармон В.Н. // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 3. с. 178–184.
38. Хаин В.Е. // Вестн. РАН. 2003. Т. 73. № 9. с. 822–829.
39. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. // Росс. хим. журн. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2000. Т. 44. № 1. С. 43–56.
40. Соколов Б.А. Новые идеи в геологии нефти и газа. М., 2001. с. 480.
41. Симонян Г.С. // Современные наукоемкие технологии. 2015. № 9. С. 82–85.
- 42. Лисичкин Г.В. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2023. Т. 64. № 1. с. 60.**

---

Настоящее пособие разработано в рамках государственного задания  
"Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего  
сырья" (тема № 121031300092-6).