

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 553.982

**О ВОЗМОЖНОЙ ПРИЧИНЕ ПРЕОБЛАДАНИЯ ВАНАДИЯ
В МИКРОЭЛЕМЕНТНОМ СОСТАВЕ СЕРНИСТЫХ НЕФТЕЙ****Георгий Васильевич Лисичкин**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, кафедра химии нефти и органического катализа, lisich@petrol.chem.msu.ru

Аннотация. В соответствии с абиогенной гипотезой происхождения нефти месторождения, образованные в результате дегазации Земли, в частности за счет взаимодействия мантийного метана и продуктов его поликонденсации с элементарной серой, представляют собой термодинамически открытые системы. В открытых системах реализуются процессы самоорганизации и происходит прогрессивная эволюция катализатора базисной реакции, сопровождающаяся увеличением его активности и накоплением в системе. Преобладание ванадия в микроэлементном составе сернистых нефтей может быть обусловлено его каталитической активностью в базисной реакции образования связей C-S.

Ключевые слова: открытые системы, химическая эволюция, базисная реакция, сернистая нефть, ванадий, порфирилаты, абиогенный синтез

Финансирование. Работа выполнена в рамках госбюджетной темы химического факультета МГУ: Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья номер ЦИТИС – 121031300092-6.

Для цитирования: Лисичкин Г.В. О возможной причине преобладания ванадия в микроэлементном составе сернистых нефтей // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 64. № 1. С. 60–65.

ORIGINAL ARTICLE

**ON A POSSIBLE REASON FOR THE PREDOMINATION OF VANADIUM
IN THE MICROELEMENT COMPOSITION OF SULFUROUS OILS****Georgy V. Lisichkin**

Moscow State University, Department of Petroleum Chemistry and Organic Catalysis, lisich@petrol.chem.msu.ru

Abstract. In accordance with the abiogenic hypothesis of the origin of oil, deposits formed as a result of degassing of the Earth, in particular, due to the interaction of mantle methane and its polycondensation products with elemental sulfur, are thermodynamically open systems. In open systems, self-organization processes are realized and a progressive evolution of the catalyst of the basic reaction occurs, accompanied by an increase in its activity and accumulation in the system. The predominance of vanadium in the trace element composition of sour oils may be due to its catalytic activity in the basic reaction of the formation of C-S bonds.

Keywords: open systems, chemical evolution, basic reaction, sour oil, vanadium, porphyrinates, abiogenic synthesis

Financial Support. The work was carried out within the framework of the state budget theme of the Chemical Faculty of Moscow State University: Petrochemistry and catalysis. Rational use of carbon-containing raw materials number CITIS – 121031300092-6.

For citation: Lisichkin G.V. ON A Possible Reason for the Predomination of Vanadium in the Microelement Composition of Sulfurous Oils // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 64. N 1. P. 60–65.

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. Напомним, что наиболее весомый аргумент сторонников биогенной концепции состоит в твердо установленном обнаружении в нефтях биомаркёров – органических веществ, углеродный скелет которых сохраняет характерные черты строения исходных биологических молекул [1]. В последние годы было экспериментально доказано, что нефтяные углеводороды могли образовываться в том числе из биомассы организмов-прокариотов (бактерий и архей), являющихся источником многих биомаркёров, содержащихся в нефти [2].

Однако, начиная с последних десятилетий XX в., все больше приверженцев привлекает гипотеза абиогенного происхождения нефти. Их главный аргумент – обнаружение довольно многочисленных, зачастую крупных, месторождений на глубинах 5–10 км, где заведомо отсутствуют осадочные породы.

Знакомство с обширной научной литературой, посвященной проблемам генезиса нефти, показывает, что ни осадочно-миграционная теория, ни абиогенная гипотеза не дают надежно обоснованного ответа на вопрос о причине преобладания ванадия в микроэлементном составе большинства сернистых нефтей (см. диссертацию [3] и библиографический список в ней). Попытке гипотетического решения этого вопроса в

рамках неорганической концепции происхождения нефти посвящена настоящая публикация.

Общее количество микроэлементов в нефти, а их более 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-асфальтовых компонентах нефти, в основном, в виде комплексов с порфиринами (ванадилпорфиринатов). Существенно, что в подавляющем числе нефтяных месторождений не обнаружено взаимосвязи между содержанием микроэлементов, в том числе и ванадия, во вмещающих породах и нефтях [4].

Согласно осадочно-миграционной теории, ванадилпорфиринаты образовались в результате многоступенчатого замещения магния в порфириновых комплексах (хлорофилл) и железа (гем) катионом ванадила. Однако хлорофилл и гемоглобин никогда не встречаются в предшественниках нефти [5].

В работах, посвященных гипотезе абиогенного происхождения нефти, рассматривается вопрос о микроэлементном составе нефтей [6, 7]. Источником микроэлементов, по мнению авторов, являются глубинные углеводородные металлсодержащие флюиды, но причина преобладания ванадия в составе микроэлементов также не раскрывается.

В попытке объяснить причину аномально высокой концентрации ванадия в сернистых нефтях, рассмотрим сначала важную специфическую особенность месторождений нефти, имеющих абиогенное происхождение. Нефтяная залежь, образованная за счет дегазации Земли, представляет собой типичную термодинамически открытую систему. В нее непрерывно поступает из недр, а затем преобразуется и рассеивается поток вещества и энергии. Открытые системы не подчиняются законам классической равновесной термодинамики. При определенных условиях открытая система может достигать стационарного состояния, в котором ее 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 [8].

Применительно к каталитическим процессам, происходящим в термодинамически открытых системах, разработана теория эволюционного катализа [9–11], 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 счет постоянного поглощения катализаторами потока энергии, выделяющейся в ходе так называемой базисной реакции. При этом идет отбор каталитических центров с наибольшей активностью, на них все 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 все более высокие уровни стационарности сопровождается эволюцией механизма базисной реакции как за счет изменений состава и структуры катализаторов, функционировавших в начале реакции, так и за счет дробления химического процесса на элементарные стадии и появления новых катализаторов этих стадий. Эти новые катализаторы появляются не за счет захвата их из внешней среды, а за счет 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, проис-

ходит естественный отбор наиболее активных катализаторов, концентрация которых возрастает. Согласно теории эволюционного катализа, должен наблюдаться поэтапный переход от гетерогенных катализаторов к более активным микрогетерогенным и далее к металлокомплексным [12]. 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 рассматривали главным образом оксиды углерода и водород, которые по реакции Фишера–Тропша образуют органические соединения различного типа. Вероятность образования углеводородных смесей с групповым составом, близким к составу природных газоконденсатных и нефтяных систем, оценена в [13]. Вместе с тем выявлены аргументы, противоречащие этой гипотезе. Металлы-катализаторы реакции Фишера–Тропша находятся в близких к поверхности Земли слоях в окисленной форме [14], тогда как адсорбция, активация и гидрирование оксидов углерода требуют наличия восстановленных форм металлов [15]. Описаны и многочисленные несоответствия между групповым составом нефтей и продуктами процессов гидрирования оксидов углерода [16]. Очевидно, реакция Фишера–Тропша не может являться единственным и даже основным процессом абиогенного синтеза нефти, а каталити-

ческая роль ванадия в процессах гидрирования СО не прослеживается.

В настоящее время все большее внимание уделяется процессам абиогенного синтеза нефти из глубинного метана. Согласно [17], в атмосферу Земли за счет дегазации мантии ежегодно поступает $2 \cdot 10^{12}$ м³ СН₄. По данным [18], за 500 млн лет к поверхности было вынесено $2,5 \cdot 10^{22}$ г углеводородов, а по прогнозам суммарные запасы нефти составляют на пять порядков меньшую величину ($2 \cdot 10^{17}$ г).

Обнаруженные в последние десятилетия гигантские месторождения гидратов природного газа свидетельствуют о мантийном происхождении метана, который постоянно их подпитывает [19]. Интересно, что метана в тропосфере над нефтегазоносными системами содержится в 1,2–1,5 раза больше, чем в среднем по планете, а изотопный состав углерода близок к средней пробе метана из газовых месторождений [20]. Все это дает основание полагать, что основную роль в процессе глубинного образования нефти играет не оксид углерода, а непосредственно метан. Он служит исходным материалом для конденсационных превращений. Согласно [21], источником эндогенного метана является внешняя часть верхней мантии. Абиогенный метан может также генерироваться из СО₂ [22].

Гипотеза абиогенного генезиса нефти из глубинного метана детально рассмотрена в работах М.А. Лурье и Ф.К. Шмидта [16, 23]. Согласно этой гипотезе, исходным материалом для образования углеводородов нефти является метан, претерпевающий поликонденсационные и полимеризационные преобразования в нефтяные углеводороды различных типов и молекулярных весов в процессе эволюции глубинных потоков и их движения к поверхности Земли. Эти процессы происходят вследствие того, что глубинные флюиды содержат в своем составе компоненты, обладающие необходимой для подобных преобразований химической активностью. Главным из флюидообразующих гетероэлементов является сера. Ее масса в нижней и верхней мантии даже несколько выше, чем масса углерода и водорода [24]. Средняя масса серы в земной коре 0,047% [25], а в нефтях – от десятых долей до 10%.

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 [23, 26]. Показано,

что при температурах выше 530 °С в ходе окисления метана серой образуются углеводороды С₂, пропилен, а также алифатические, ароматические, циклические тиолы. Известно, что сера при температуре выше 160 °С находится в радикальном состоянии. Выше 500 °С она существует в виде высоко реакционноспособных двухатомных молекул S₂. Эти молекулы инициируют дегидрирование, осернение и конденсацию [26]. Одно из основных направлений реакции серы с алканами – образование тиолов [26]. С увеличением молекулярной массы алкана реакции осернения протекают намного быстрее [26].

Для нас существенно, что наиболее активным катализатором реакции образования связи С–S в тиолах при взаимодействии элементной серы с углеводородами С₂ и выше являются именно оксиды ванадия [27–29]. Таким образом, базисная реакция, способствующая эволюции ванадиевого катализатора и его накоплению в нефти – 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 СН₄ и S азота и аммиака образуются N-содержащие структуры и, в частности, VO-порфирины [30]:



Развиваемые нами представления о прогрессивной эволюции ванадиевых катализаторов под действием базисной реакции позволяют уточнить схему Г.С. Симоняна [30]. Уточнение состоит в том, что процесс усложнения каталитически активных центров происходит на поверхности минеральной матрицы, содержащей ванадий, который выступает в роли комплексобразователя. Очевидно, речь идет 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.

Следует заметить, 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. Корреляция между содержанием в нефтях серы и ванадия. Наиболее высокое содержание ванадия и никеля в высокосернистых нефтях [4, стр.71].

Б. Содержание ванадия в метановых нефтях выше, чем в нафтеновых [4, стр. 72].

Использование предлагаемого нами подхода к проблеме генезиса сернистых нефтей позволяет сделать несколько существенных предположений.

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 свидетельствует о смешанном био- и абиогенном происхождении месторождений.

3. Никель, вероятно, 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, включая рассмотренную в настоящей статье гипотезу, позволяет сделать предположение о возможности образования на Земле нефтяных месторождений по обоим механизмам – био- 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.

Для верификации предложенной гипотезы необходимо провести серию экспериментов по каталитическому синтезу набора нефтяных сероорганических соединений в присутствии различных оксидных катализаторов и порфиринов ванадия и никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М., 2015. 560 с.
- Юсупова А.А., Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. // Докл. РАН. Науки о Земле. 2021. Т. 497. № 1. С. 30–36.
- Пунанова С.А. Микроэлементы нафтидов в процессе онтогенеза углеводородов в связи с нефтегазоносностью. Дис. ... докт. геол.-мин. наук. Ин-т проблем нефти и газа РАН. М., 2017. 288 с.
- Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М., 2012. 70 с.
- Kenney J.F., Krayushkin V.A., Karpov I.K., Kutcherov V.G., Plotnikova I.N. // Energy. 2001. Vol. 22. N 3. P. 26–34.
- Зубков В.С. // Геохимия. 2001. № 2. С. 131–145.
- Летников Ф.А., Дорогокупец П.И. // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 4. С. 535–537.
- Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М., 2002. 464 с.
- Руденко А.П. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1597–1608.
- Руденко А.П. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57 // № 1. С. 2641–2658.
- Руденко А.П. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 6. С. 1457–1471.
- Руденко А.П. // Росс. хим. журн. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 1995. Т. 39. № 2. С. 55–71.
- Ионе К.Г., Мысов В.М., Степанов В.Г., Пармон В.Н. // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 3. С. 178–184.
- Хаин В.Е. // Вестн. РАН. 2003. Т. 73. № 9. С. 822–829.
- Лапидус А.Л., Крылова А.Ю. // Росс. хим. журн. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. 44. № 1. С. 43–56.
- 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.
- Арутюнов В.С. // Росс. хим. журн. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т. 45. № 1. С. 55–63.
- Валяев Б.М. // Геол. нефти и газа. 1997. № 9. С. 30–37.
- Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В. // Усп. Химии. 2017. Т. 86. № 8. С. 777–804.
- Войтов Г.И. // Геохимия. 2000. № 3. С. 309–316.
- Соколов Б.А. Новые идеи в геологии нефти и газа. М., 2001. 480 с.
- Сорохтин О.Г., Старостин В.И., Сорохтин Н.О. // Изв. Секции наук о Земле РАЕН. 2001. № 6. С. 5–25.
- Лурье М.А., Шмидт Ф.К. // Petrol. Chemistry. 2002. Vol. 2. N 6. P. 387–391.
- Рябчиков И.Д. // Геохимия. 2003. № 9. С. 923–927.
- Кизильштейн Л.Я. // Геохимия. 2001. № 12. С. 1340–1346
- Реакции серы с органическими соединениями. Под ред. Воронкова М.Г. Новосибирск, 1979. 364 с.

27. Thomas W.J., Strickland R.E. // Trans. Faraday Soc. 1957. Vol. 53. P. 972–981.
28. Thomas W.J., John B. // Trans. Instn. Chem. Engrs. 1967. Vol. 45. N 3. P.119.
29. Гольдштейн Р. Химическая переработка нефти. М., 1961. 101 с..
30. Симонян Г.С. // Современные наукоемкие технологии. 2015. № 9. С. 82–85.

Информация об авторе

Лисичкин Георгий Васильевич – глав. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор, докт. хим. наук, lisich@petrol.chem.msu.ru.

Статья поступила в редакцию 16.05.2022;
одобрена после рецензирования 12.06.2022;
принята к публикации 14.09.2022.