

**М. А. Лурье**

*Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия  
e-mail: miklur@rambler.ru*

*Аннотация.* Исходным сырьем для образования абиогенной нефти является содержащаяся в глубинных флюидах и представляющая собой природную каталитическую систему смесь метана, серы и «мантийных» металлов, которая в результате полимеризационных преобразований метана преобразуется в различного типа углеводороды, сераорганические и металлосодержащие компоненты нефтей. Вовлечение в нефтеобразование метана, обладающего сильным парниковым эффектом, серы и металлов, отрицательно воздействующих на биоту, препятствует проникновению этих веществ в атмосферу и почву. Это способствует формированию благоприятной экологической обстановки.

*Ключевые слова:* состав глубинных флюидов; источники и генерация компонентов нефти; экологическая функция глубинного нефтегенеза

### **Environmental effect of deep abiogenic formation of oil substance**

**Michael A. Lur'ye**

*Irkutsk State University, Irkutsk, Russia  
e-mail: miklur@rambler.ru*

*Abstract.* A mixture of methane, sulfur and «mantle» metals, which is contained in deep fluids and acting as the natural catalytic system, represents an initial material for the formation of abiogenic oil. This mixture, owing to polymerization transformations of methane, is converted to various hydrocarbons, organosulfur and metal components of oils. Involvement of the methane, having a strong greenhouse effect, sulfur and metals, which are negatively influence a biota, into oil formation prevents penetration of these substances into the atmosphere and soil. This promotes formation a favorable ecological situation.

*Key words:* structure of deep fluids; sources and generation of oil components; ecological function of deep oil genesis

Наряду с существующей концепцией биосферного происхождения нефти и газа идея о глубинном, абиогенном их образовании была выдвинута А. Гумбольдтом (1805), М. Бергто (1866), а затем Д. И. Менделеевым (1877). В XX веке базовые положения глубинного нефтегазообразования были сформулированы и развивались Н. А. Кудрявцевым, П. Н. Кропоткиным и др. Одним из уязвимых положений теории биогенного нефтегенеза является то обстоятельство, что почти все остатки биоценозов используются самой биосферой, а нефтяные углеводороды (УВ) не найдены ни в одном живом организме [1]. Перечень основных количественных доказательств несостоятельности ряда базовых положений биогенной концепции представлен в работе [2], где указано, «что одним из главных аргументов, свидетельствующих против теории биогенеза, является стехиометрический расчет, из которого следует, что при термokatалитической деструкции керогенов должно выделяться в виде коксовых отложений 500–700 г углерода на каждый килограмм нефти. Между тем никто, нигде и никогда не обнаруживал таких отложений ни в «нефтематеринских», ни во вмещающих, ни в транзитных породах».

В рамках представлений о глубинном образовании нефти и газа центральным является вопрос о том, что является исходным материалом для образования нефтяного вещества. По мнению Д. И. Менделеева, ключевой реакцией может быть взаимодействие карбидов глубинных металлов с водой. Однако карбиды встречаются только в виде мельчайших, редко встречающихся и рассеянных в породах выделений. В качестве другой ключевой реакции неоднократно предлагалось использовать реакцию Фишера — Тропша ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), протекающую на катализирующих поверхностях. В работе [3] показано, что в силу целого ряда причин эта реакция не может быть реализована с получением различных УВ в геологических условиях. Главным препятствием являются наличие серы в глубинных флюидах, которая отравляет катализаторы, а также закоксовывание их поверхности. Кроме того, наличие в реакционной смеси избытка водорода может приводить к обрыву цепей полимеризационных преобразований. Таким образом, исходным материалом для образования нефтяного вещества следует считать метан ( $\text{CH}_4$ ), который имеется в огромных количествах в глубинных флюидах. Правомочность этого заключения подтверждается результатом химико-математического исследования огромного количества нефтей [4], показавшего, что поскольку для состава таких систем характерна незавершенность химических превращений с сохранением остатков непревращенного сырья, этим сырьем оказался  $\text{CH}_4$ . Подобный вывод сделан также на основе исследования генезиса нефтей с использованием закономерностей изменения энтропии, законов термодинамики и динамики изменения информации [5], а генерация нефтяных УВ есть результат каталитического преобразования этого простейшего УВ. Сам же он является продуктом взаимодействия электронных орбиталей глубинных углерода и водорода [1]. В работе [6] представлена схема образования  $\text{CH}_4$  в мантии Земли в результате взаимодействия четырех валентных диполей «кристалла» атома углерода с четырьмя атомами водорода.

Следует ответить на вопрос, каким образом полимеризационные преобразования  $\text{CH}_4$  приводят к формированию нефтяного вещества, учитывая, что оно не является только углеводородной системой, а содержит в своем составе ряд гетерокомпонентов, а также микроэлементы (металлы). Среди первых в максимальном количестве представлена сера. В большинстве нефтей среди металлов с большим преимуществом преобладает ванадий. Большое содержание серы в нефтях в сравнении с биомассой является одним из коренных отличий их элементных составов. Соотношение S/C в нефтях на 1–2 порядка выше, чем в биомассе [4]. Сера живых организмов входит в состав всего лишь 2 из 20 аминокислот — метионина и цистеина, образующих белки, причем, находясь в их составе, она образует только межмолекулярные связи [7], легко разрушаемые, как и белки в целом (по сравне-

нию с липидами) в процессах преобразования УВ. Попадание серы в углеводородную систему в результате сульфатредукции, как полагают сторонники биогенеза, маловероятно по ряду причин [8]. В работах [2, 9] в результате изучения закономерностей фракционного и химического состава огромного количества нефтей обоснованно заключение, что УВ нефти и содержащиеся в ней S-органические соединения образовались в едином комплексе преобразований исходного abiогенного источника, содержащего C и S примерно в том же соотношении, что и в образующейся нефти, а сера в нефтях всех месторождений мира распределена в однозначной зависимости от распределения в них углеводородов, и никакие другие факторы не отражаются на этой взаимозависимости.

Металлоносность нефтей также резко отличается от такового живого вещества. Порфириновые комплексы первых содержат ванадий и никель и никогда не содержат ни магния, ни железа, входящих в состав хлорофилла (в растениях) и гемов (в животных). Преобладающий в большинстве нефтей ванадий [10] из-за высокой миграционной подвижности в самородном виде не встречается и находится в породах лишь в рассеянном состоянии, в основном в составе сульфидов [11], а данные [12] показывают, что ванадий не был принесен извне в нефть, представляющую собой геологически обособленный объект. Таким образом, нефти являются крупнейшими концентраторами серы и ванадия. Суммарное количество серы, утилизируемое в процессах нефтепереработки, на 60 % покрывает ее потребности [13]; мировые потенциальные ресурсы ванадия в тяжелых нефтях и битумах оцениваются в ~ 125 млн т, а в добываемой обычной нефти ~ 20 млн т [14]. Высоковязкие нефти и битумы представляют собой крупномасштабную сырьевую базу для его извлечения. Очевидно, что источником серы и ванадия в нефтях являются глубинные флюиды, содержащие в своем составе наряду с  $H_2$  и  $CH_4$  серу ( $H_2S$ ,  $S^0$ ), а также металлы — «мантийные метки» [15–18]. В связи с этим необходимо рассмотреть реакционный потенциал системы C–H–S–V. Элементарная сера обладает высокой реакционной способностью по отношению к УВ. В широком диапазоне температур и давлений она как окислитель служит инициатором и катализатором окислительных полимеризационных процессов с образованием более высокомолекулярных УВ различного типа вплоть до асфальтосмолистых структур, а также различных S-органических соединений, причем скорость подобных процессов увеличивается по мере увеличения молекулярного веса УВ [19]. Это может приводить к реализации процессов, относящихся к разряду каскадных («домино») реакций с участием S-органических соединений и образованием новых C–C связей [20]. В отличие от  $S^0$  восстановленная форма ( $H_2S$ ) не обладает подобными свойствами [19, 21]. По мере движения флюида в направлении к поверхности Земли, усиления окислительной обстановки соотношение  $S^0/H_2S$  должно увеличиваться в результате окисления  $H_2S$  до  $S^0$ . Характер этого процесса и его особенности подробно описаны в работах [13, 22]. Он легко протекает даже при низких температурах не только в газовой или газожидкостной средах, но и на поверхности многих твердых тел, сопровождается автокаталитическим воздействием образующейся  $S^0$ , так как она сама является катализатором-окислителем. Появление новых порций активной формы серы ( $S^0$ ) в нефтяном флюиде должно приводить в процессе его движения вверх к повышению степени вовлеченности  $CH_4$  в процесс нефтеобразования, усилению процесса полимеризации и образованию во все больших масштабах более тяжелой и более сернистой нефти, что и наблюдается повсеместно в действительности. Наибольшее число месторождений приходится на глубину до 2 км, и на этой глубине сосредоточено > 74 % запасов тяжелых высокосернистых нефтей, а все запасы таких нефтей (95 %) залегают на глубинах до 3 км, при этом данное явление не зависит от возраста пород [23]. Подтверждением повышения степени вовлеченности легких УВ в нефтеобразование по мере приближения к поверхности является уменьшение газового фактора

от ~ 1 000 в глубоководных слоях до 3 м<sup>3</sup>/т в верхних горизонтах [24]. В нижних горизонтах, как известно, сосредотачивается неактивная (восстановленная) форма серы H<sub>2</sub>S [25]. Это обусловлено усилением восстановительной обстановки с глубиной. Поэтому нефть, образующаяся в данных условиях, более легкая и менее сернистая, содержит зачастую H<sub>2</sub>S, выделяющийся при нагревании [8, 9]. Препятствием для протекания процессов полимеризации может быть также наличие в глубоких слоях свободного водорода, который должен способствовать обрыву цепей полимеризации. Кроме описанной выше вертикальной зональности наблюдается также в целом среди нефтегазовых систем прямая зависимость между величиной сернистости, тяжести нефти и масштабами залежей, сопровождающихся уменьшением газонасыщенности [8, 26].

Как уже указывалось выше, сера содержится в живом веществе в незначительном количестве, что свидетельствует о плохой ее совместимости с биотой. Следует отметить, что сера и ее соединения, в частности H<sub>2</sub>S, меркаптаны и другие S-органические структуры высокотоксичны и обладают отвратительным для людей запахом. Подтверждением неблагоприятного воздействия серы на биосистемы являются результаты изъятия содержащих серу аминокислот (метионина и цистеина) из диеты дрозофил и червей, следствием чего явилось увеличение длительности жизни тех и других, а подобная диета у мышей привела к увеличению выделения H<sub>2</sub>S и активизации иммунной системы [27].

Связывание в процессе нефтеобразования глубинных серы и CH<sub>4</sub>, обладающего сильным парниковым эффектом, препятствует их выносу в верхние слои Земли и атмосферу. По данным [18] сера не играет заметной роли в формировании газовой экзосферы Земли, а выход неокисленного H<sub>2</sub>S в атмосферу очень мал [28]. Учитывая сильный парниковый эффект метана и отравляющее воздействие серы на живые организмы, вовлечение этих компонентов глубинных флюидов в нефтегенез способствует формированию благоприятной экологической обстановки. Возможно, процесс нефтеобразования происходил в период развития Земли, когда на ней еще отсутствовала жизнь, вследствие чего биота формировалась при минимальных количествах серы и CH<sub>4</sub> в атмосфере, то есть в достаточно благоприятных условиях.

Тяжелые высокосернистые нефти, образующие наиболее крупномасштабные залежи, содержат также максимальное количество ванадия. Наблюдаемый парагенез V-S обусловлен высокой каталитической активностью ванадия [22], так же как и S<sup>0</sup>, в процессах полимеризации УВ. К тому же сульфид ванадия, находящийся иногда в тяжелых нефтях, воздействует на H<sub>2</sub>S с образованием S<sup>0</sup> [29]. Кооперативное воздействие ванадия и серы в процессах полимеризации приводит к возникновению синергетического эффекта и, как следствие, образованию тяжелых нефтей и битумов с высоким содержанием этих элементов. Все, что касается содержания ванадия в нефтях, возможно, также имеет отношение к экологической проблематике. Известна «ванадиевая болезнь», поражающая работников нефтеперерабатывающей промышленности, занимающихся выжиганием коксовых отложений на гетерогенных катализаторах, отработавших в процессах гидрообессеривания и демедаллизации нефтяных фракций. Видимо, при этом ванадий попадает в окружающее пространство и поражает организм человека. К этому следует добавить, что при диагнозе «умственная отсталость» в волосах больных детей обнаруживается повышенная концентрация ванадия [7].

Очевидно, образование нефти выполняет не только материально-энергетическую функцию (энерго- и ресурсообеспечение), но как процесс, протекающий в абиотической сфере Земли, играет важную роль для зарождения, существования и развития биотической составляющей в современных природно-техногенных условиях и является частью единого глобального процесса нефтидо-витагенеза [30]. Ценность концепции глубинного нефтеобразования способствует помимо понимания всех его механизмов более глубокому осмыслению роли гео-

экологической обстановки и выявлению источников различных токсичных веществ (ртути, хлоридов, радионуклидов) на нефтяных залежах, что не связано только с геологическими условиями нефтезалегаания, но является следствием на- следования нефтью состава глубинных флюидов.

#### **Библиографический список**

1. Сейфуль-Мулюков Р. Б. Образование нефти и газа. Теория и прикладные аспекты // Геология нефти и газа. – 2017. – № 6. – С. 89–96.
2. Эйгенсон А. С. О противостоянии двух концепций нефтегазообразования // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 3. – С. 3–5.
3. Лурье М. А. Возможен ли процесс Фишера — Тропша в геологической среде? // Геохимия. – 2014. – № 12. – С. 1130–1132. DOI:10.7868/S001675251412005X
4. Эйгенсон А. С. О количественном исследовании формирования техногенных и природных углеводородных систем с помощью методов математического моделирования // Химия и технология топлив и масел. – 1990. – № 12. – С. 19–25.
5. Сейфуль-Мулюков Р. Б. Нефть и газ: глубинная природа и ее прикладное значение. – М.: Торус-пресс, 2012. – 216 с.
6. Чукин Г. Д., Алаторцева Е. И., Леонтьева С. А. Происхождение нефти: новый взгляд // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 7. – С. 17–22.
7. Бгатов А. В. Биогенная классификация элементов // Философия науки. – 1999. – № 2. – С. 80–90.
8. Lur'e M. A., Shmidt F. K. Oil. Discussion of origin. Sulfur- and metal content as genetic characteristics. – Germany, Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing, 2013. – 216 p.
9. Эйгенсон А. С., Шейх-Али Д. М. Закономерности компонентно-фракционного и химического состава нефтей // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – № 10. – С. 29–34.
10. Шпирт М. Я., Пунанова С. А. Сравнительная оценка микроэлементного состава углей, нефтей и сланцев // Химия твердого топлива. – 2007. – № 5. – С. 15–29.
11. Холодов В. Н. Ванадий. – М.: Наука, 1968. – 245 с.
12. Холодов В. Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. – М.: Наука, 1973. – 275 с.
13. Особенности низкотемпературного каталитического разложения сероводорода / А. Н. Старцев [и др.] // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 6. – С. 943–956.
14. Хаджиев С. Н., Шпирт М. Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. – М.: Наука, 2012. – 222 с.
15. Летников Ф. А. Дегазация Земли как глобальный процесс самоорганизации // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ: материалы междунар. конф. – М.: ГЕОС, 2002. – С. 6–7.
16. Летников Ф. А. Сверхглубинные флюидные системы Земли и проблемы рудогенеза // Геология рудных месторождений. – 2001. – Т. 43, № 4. – С. 291–307.
17. Кузьмин М. И., Ярмолук В. В. Мантийные плюмы северо-восточной Азии и их роль в формировании эндогенных месторождений // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55, № 2. – С. 153–184.
18. Ярмолук В. В., Коваленко В. И., Наумов В. Б. Потоки летучих компонентов в верхних оболочках Земли как отражение глубинных геодинамических процессов // Глубинный магматизм, его источники и их связь с плюмовыми процессами / Под ред. Н. В. Владыкина. – Иркутск, Улан-Удэ: СО РАН, 2004. – С. 5–34.
19. Реакции серы с органическими соединениями / Под ред. М. Г. Воронкова. – Новосибирск: Наука, 1979. – 364 с.
20. Литвинов В. П. Каскадная гетероциклизация в синтезе производных тиафена и его конденсированных аналогов // Российский химический журнал. – 2005. – Т. 49, № 6. – С. 11–20.
21. Савченко В. И., Диденко Л. П., Семенцова Л. А. Термодинамическая возможность образования продуктов конденсации при взаимодействии метана с сероводородом // Нефтехимия. – 1998. – Т. 38, № 1. – С. 68–74.
22. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига, 2004. – 679 с.
23. Яценко И. Г., Полищук Ю. М. Анализ пространственного распределения нефтей и изменения их физико-химических свойств // Геология нефти и газа. – 2013. – № 4. – С. 57–64.

24. Саловьянов А. А., Тительмин В. В., Язев В. А. Газохимическая переработка попутного нефтяного газа // Попутный нефтяной газ. Технология добычи, стратегии использования. – М.: Интеллект, 2013. – С. 1–50.
25. Пиковский Ю. И. Геоэкологические аспекты глубинной концепции формирования нефтяных и газовых месторождений // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы: матер. конф. – М.: ГЕОС, 2008. – С. 393–394.
26. Лурье М. А., Шмидт Ф. К. Серосодержание и металлоносность нефтей как генетические характеристики // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2011. – № 3. – С. 89–93.
27. Лефко А. Н. Все на борьбу со старостью // Знание — сила. – 2015. – № 7. – С. 94–97.
28. Бажин Н. М. Сероводород в природе: распространенность и кругооборот // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Т. 7, № 4. – С. 353–357.
29. Janssens J. P., van Langeveld A. D., Moulijn J. A. Characterization of alumina and silica-supported vanadium sulphide catalysts and their performance in hydrotreating reactions // Applied Catalysis A: General. – 1999. – Vol. 179, Issue 1–2. – P. 229–239.
30. Лурье М. А. Нефтегенез как одно из проявлений экологических функций абиотических сфер Земли // Геоэкология. – 2017. – № 6. – С. 8–14.

#### **Сведения об авторе**

*Лурье Михаил Абрамович, д. х. н., старший научный сотрудник Института нефте- и углехимического синтеза, Иркутский государственный университет, г. Иркутск, e-mail: miklur@rambler.ru*

#### **Information about the author**

*Michael A. Lur'ye, Doctor of Chemistry, Senior Researcher, Institute of Petroleum and Carbon Chemistry, Irkutsk State University, e-mail: miklur@rambler.ru*