

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ НЕФТИ

(Акад. В. И. Вернадскому к пятидесятилетию научной
и педагогической деятельности. Изд. АН СССР, 1936, стр. 875—882.)

Нефть и продукты ее переработки имеют громадное техническое и культурное значение в современной жизни и Организационный комитет предстоящего в 1937 г. в Москве XVII Международного геологического конгресса особенное внимание решил уделить проблеме нефти, нефтяных месторождений, исчислению мировых запасов нефти и дальнейшему выяснению ее генезиса в природе.

Будут ли выдвинуты геологами конгресса новые данные в пользу происхождения нефти из органического материала, остается пока неизвестным, но все то, что мы знаем до сих пор на основании геологических изысканий прошлого, говорит за органическое ее происхождение.

Химик в конечном итоге неизбежно должен к этим взглядам примкнуть, хотя химизм превращения в недрах земли растительной и животной массы в нефть не может еще в настоящее время считаться вполне разъясненным, так как не все стадии процесса нефтеобразования из органического вещества находят себе удовлетворительное объяснение с химической точки зрения.

Минеральная теория происхождения нефти, развитая Д. И. Менделевым, позволяет химику гораздо легче теоретически представить вполне правдоподобную картину всех стадий реакций, ведущих, исходя из карбидов металлов и разложения их водой, к нефтяным углеводородам. Но карбиды железа и других металлов так глубоко залегают в первозданных, раскаленных породах и магматических массах, что проникновение к ним воды совершенно исключается. К тому же сухой, сильно перегретый водяной пар вряд ли реагирует с карбидами металлов. В глубинных недрах земной коры, достигающих нескольких десятков километров, при температуре в несколько тысяч градусов нет места для нефтеобразовательных процессов. Последние происходили на протяжении тысяч миллионов лет ближе к поверхности земли, в тех ее горизонтах и ярусах, где температура не превышала 300° , а возможно была и немного ниже.

В недавнее время некоторые ученые [1] пришли к выводу, что основным процессом в нефтеобразовании является деструктивная гидрогенизация органического материнского вещества нефти. Действительно, опыты показывают, что деструктивная гидрогенизация под давлением продуктов органического происхождения ведет к целому ряду простых и сложных углеводородов с ясно выраженным предельным насыщенным характером, что

свойственно и нефти различных месторождений. Откуда же берется водород, необходимый для гидрогенизации «первичной нефти»? Предполагают, что взаимодействие воды с раскаленными карбидами железа дало те массы водорода, которые, проникая из далеких глубин в верхние горизонты осадочных пород, где шел деструктивный распад материнского вещества нефти, способствовали процессам гидрогенизации, что и привело к образованию насыщенной водородом нефти. Таким образом, теория органического происхождения нефти смыкается с минеральным происхождением водорода, необходимого для гидрогенизации. Но генезис водородных масс в недрах земли остается все же невыясненным.

Вспомним основные положения геологии о происхождении нефти:

1. Нефть — продукт животного и растительного происхождения; органические остатки вскоре по их накоплении защищены были от влияния кислорода воздуха.

2. Нефть образовывалась во все времена истории земли, как только появилась органическая жизнь.

3. Нефть могла собраться только в таких местах, где не было ей выхода. Прикрытие материнского вещества нефти породами, непроницаемыми для газов, невысокая температура и большое давление являлись условиями, благоприятствующими ее образованию.

4. Первичные месторождения нефти находятся в осадочных породах морских бассейнов.

5. Брожение в анаэробных условиях оказывало содействие, подготавливая органический материал, лишая его кислорода, для нефтеобразовательных процессов.

6. Миграция нефти из первичных залежей могла произойти через расщелины в породах только на небольшие пространства.

7. Движущая сила нефти обуславливается главным образом заключенным в ней газом.

8. Залежи нефти почти все водного происхождения; это — образования неглубоких прибрежных водных бассейнов, сопровождавшиеся постепенным опусканием берегов.

9. Нефть находится преимущественно в антиклинальных складках осадочных пород, в их куполообразных возвышениях.

Особенно важно положение, что нефтяная залежь занимает замкнутое со всех сторон пространство, образуя нечто вроде линз в земной коре, в котором должны находиться все конечные продукты нефтеобразовательных процессов.

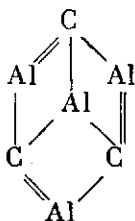
Принимая во внимание геотермический градиент, следует, что температура около 400° находится на глубине 12 км; однако нефтяная залежь расположена много ближе к земной поверхности, и термические условия для нефтеобразования, в зависимости от меньших глубин залегания мате-

ринского вещества нефти, были гораздо ниже приведенной выше температуры.

Для меня является неприемлемым предположение, что в гидрогенизации органического материала, претерпевшего ряд глубоких изменений в природных условиях и превратившегося в смолообразную массу так называемой первичной нефти, карбидный водород был гидрирующим началом. Откуда же берется водород, столь необходимый с химической точки зрения для придания нефти насыщенного характера? Нельзя ли допустить, что радиоактивность земли лучистой энергией своих минералов, разлагая воду, дает достаточное количество водорода для гидрогенизации продуктов распада материнского вещества? Кислород разложившейся воды принял участие в окислительных реакциях осколков биохимического, а затем термического распада органического материала и способствовал образованию всех кислородсодержащих соединений, найденных в нефти, и в особенности смол, главная часть которых благодаря своей вязкости остается в недрах земли, повышая ту концентрацию нефтяных масел, которые пропитывают минеральную массу осадочной породы и не могут быть извлечены на поверхность земли.

Интересно сопоставить нефть и каменноугольную смолу в отношении их химической природы: первая представляет как бы гидрированную каменноугольную смолу, последняя — продукт дегидрогенизации нефти. Химическое родство между этими продуктами настолько близко, что хотелось бы сказать: в недрах земли имелись условия для образования каменноугольной смолы с последующим ее гидрированием.

Есть еще и другой весьма важный вопрос, мало затронутый в связи с происхождением нефти. Это — массы природного газа, состоящие почти исключительно из метана. Метан выделяется в неизмеримых по величине количествах из недр земли на нефтеносных площадях или вблизи районов, где находятся нефтяные залежи. Проще всего, казалось бы, принять, что метан — карбидного происхождения, что именно алюминий-карбид Al_4C_3 , целиком разлагающийся водой на окись алюминия и метан, является производителем метана в природе. Строение алюминий-карбида можно представить так:



Из такого строения следует, что алюминий-карбид дает при разложении водой только метан, чем он и отличается от других карбидов, легко

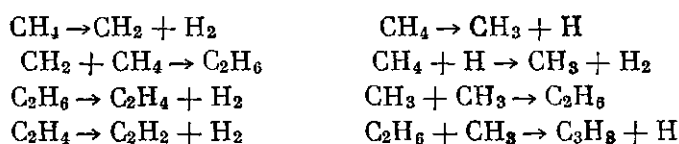
разлагаемых водой. Этот карбид наиболее богат углеродом (33,3%). Цементит Fe_3C содержит 6,6% углерода; плавясь при 1250° , он выделяет графит и дает углеродистое железо, содержащее только 4,5% углерода. Присутствие карбида алюминия в первозданных породах земной коры могло бы объяснить те громадные количества природного газа, состоящего главным образом из метана, которые выделяются из недр земли.

Этот газ состоит из метана с незначительной примесью ближайших к нему газообразных парафинов. Только в редких случаях в некоторых нефтеносных областях США (Кентукки и Иллинойс) содержание высших газообразных гомологов метана достигает больших количеств (69,7 и 59,6%). Интересно отметить, что в природном газе находятся лишь следы азота, хотя это и не общее явление, так как в некоторых месторождениях Арканзаса (Канзас и Техас) в естественном газе содержится от 38,3 до 82,7 и 85,5% азота [2]. Таким образом, в редких случаях природный газ состоит почти только из азота. Каково происхождение азота, выделяющегося в этих местах из недр земли в таких больших количествах, остается пока неразъясненным.

Однако метан представляет и биохимический продукт распада целлюлозы, входящей в огромных количествах в сложную смесь из растительных и животных остатков, являющихся материнским веществом нефти. Органическое происхождение в природе метана вне сомнения; клетчатка водорослей, погребенных с прочими остатками органической жизни, явилась источником образования метана. Если представить себе, что массы метана, в конечном итоге всех превращений органического вещества, скопились в замкнутом пространстве, где раньше залегло материнское вещество нефти, то и сам метан не оставался на протяжении тысячелетий химически инертным газом, но, под влиянием повышенной температуры недр земли и господствующего там давления, мог сам стать источником нефтеобразования. Опыт, например, показывает, что весьма кратковременное контактирование метана при температуре 1000° дает уже заметные количества горючего масла, в котором свыше 50% приходится на бензиновую фракцию; из 1 м^3 метана можно получить 45—50 г горючего масла [3]. Значит ли это, что в природных условиях для превращения метана в горючие масла необходима такая же высокая температура? Отнюдь нет, так как то, что делает высокая температура в секунды и их доли, может совершаться при гораздо более низкой температуре на протяжении долгих геологических периодов времени.

Среди массы молекул метана, имеющих среднюю температуру $300\text{—}400^\circ$, всегда найдутся такие молекулы, которые будут перегреты до более высокой температуры.

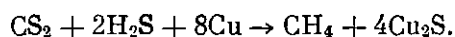
Термические реакции метана протекают в следующем направлении, вызывая появление свободных радикалов и водорода [4, 5]:



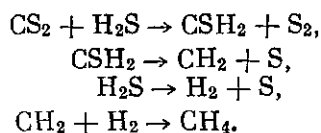
Свободные радикалы — метеновый и метильный — как промежуточные мимолетные образования играют в термических реакциях усложнения химических форм весьма важную роль.

Недавно мы наблюдали возникновение метеновых радикалов при термическом разложении циклогексана под влиянием контакта при невысокой температуре 300—330° [6]. На этом основании становится ясным, что сочетание метеновых радикалов между собой, завершенное присоединением двух метильных групп, ведет к синтезу предельных парафиновых углеводородов нормального строения. Этилен и ацетилен, возникшие также из метана, дают полиметиленовые циклы, ароматические углеводороды и гидрированные многоядерные системы. Все они и находятся в нефти. Таким образом, метан как продукт распада в метаболизме превращений органической материи может вновь стать источником, ведущим к усложнению химических форм и образованию сложных углеводородов. Но и непредельные углеводороды, возникающие из метана, — этилен, пропилен и бутилен — дают при кратковременном термическом воздействии на них (600—800°) большие выходы на горючие масла (35—40% от веса взятого олефина).

Много лет назад, проводя лекционный опыт синтеза метана, по Бертелло, реакцией нагретой меди на смесь сероуглерода с сероводородом, я заметил в холодной части реакционной трубки, выводящей образующийся метан, небольшие количества твердого углеводорода парафинового характера. Образование его становится теперь понятным:



Промежуточные же стадии этой реакции скрыты и могут быть расчленены следующим образом:



Метан является источником образования, как выше мы видели, метеновых радикалов; эти последние ассоциируют между собой в разнообразные цепи, которые, присоединяя метильные радикалы, в момент их возникновения, дают парафиновые углеводороды.

Несколькими замечаниями о генезисе нефти я несколько не думаю решать сложного вопроса об ее происхождении. Для меня остается наиболее

правдоподобным органическое ее происхождение, что подтверждается и оптической деятельностью нефтяных масел. Почти все они, из различных месторождений нефти, оказались оптически деятельными, как это выяснил в своих интересных работах покойный М. А. Ракузин. Результаты этих работ особенно приветствовали знаменитый геолог Э. Зюсс и наш академик Ф. Н. Чернышев, усмотревшие, как и другие геологи, в оптической активности нефти одно из существеннейших доказательств органического происхождения этого природного продукта. Большинство природой созданных органических соединений обладает ясно выраженной диссиметрией, и потому они оптически деятельны. Это свойство сохранилось и у некоторых углеводородов нефти, представляющих осколки оптически активного материнского вещества нефти.

За последние годы появился ряд исследований [7], показавших, что сложные органические соединения, вырабатываемые животными и растениями, можно искусственно разложить так, что получаемая при этом в хороших выходах смола вполне похожа по внешнему виду и запаху на природную нефть. Даже химические и физические свойства углеводородов, входящих в состав этой искусственной нефти, совпадают с таковыми природной нефти, а высококипящие масла этой искусственной нефти оказались оптически деятельными. Химику удастся, таким образом, природный органический материал превратить в нефтяные горючие масла, причем можно констатировать, что, в зависимости от состава и строения природных веществ разложением их, образуется определенная смесь нефтяных углеводородов, в которой имеются все типичные представители углеводородов нефти, но в различном количественном соотношении. Например, холестерин наряду с предельными формами дает много циклических углеводородов, производных пентаметилена и гексаметилена, и мало углеводородов ароматических. Бетулин, смолистое кристаллическое вещество, весьма близкое к растительным стеринам, дает иные соотношения возникающих из него углеводородов. Канифоль (абиетиновая кислота) и копалы дают смесь углеводородов, богатую по содержанию в ней ароматических углеводородов. Все приведенные выше вещества обладают оптической деятельностью, и искусственная нефть, полученная из них, также оказалась оптически активной. Каучук, естественный и искусственный, также дал вполне нефтеподобную смолу, состоящую из своеобразной смеси предельных углеводородов, богатых производными циклогексана [8].

Нельзя сказать, как это думал Энглер, что различный по составу химический характер природной нефти обуславливается различными, в смысле температуры и давления, условиями ее образования, но не различным исходным материалом материнского вещества нефти. Сама химическая природа этого материала обуславливает значительные отличия, наблюдаемые в общем характере нефти различных месторождений. Из советских нефтей, например, бакинская богата содержащимися в ней циклическими

формами; грозненская богата парафинами и включает немного ароматических углеводородов; майкопская имеет сравнительно много ароматических углеводородов, которыми богата также нефть уральских месторождений (Пермь). Подобные же отличия встречаются в нефтях польской и румынской: первая богата парафинами, а вторая — ароматикой. То же можно сказать об остальных мировых месторождениях нефти: сохраняя общий характер, свойственный всем нефтям без исключения, нефтяные месторождения имеют нефть с преобладанием в ней тех или иных углеводородов.

Влиять на общий характер нефти должно и количество свободного водорода, принимающего участие в процессах нефтеобразования данного месторождения. Мы обратили выше внимание, что водород для процесса гидрогенизации в недрах земли может произойти благодаря радиоактивности земной коры, а также тем термическим реакциям метана, которые претерпевает в бескислородной среде этот конечный продукт распада всех органических веществ.

Нефть произошла из растительных и животных остатков; растения, в особенности водоросли прибрежных морских и озерных бассейнов, во все времена геологической истории земли давали неизмеримо богатый источник целлюлозы, брожение которой превратило ее в массы метана. Но брожение целлюлозы сопровождается еще и возникновением жирных кислот, как это доказал Омелянский. Следовательно, не только жиры животного мира и клетчатка и смолы растительного мира могли быть материнским веществом нефти, но и те жирные кислоты, которые сопутствуют метановому брожению целлюлозы.

Так обстояло дело, когда клетчатка растения находилась на незначительных глубинах земли, где температура благоприятствовала биохимическому ее распаду на метан, водород и жирные кислоты. Когда же она погружалась вместе с остатками животной жизни в более отдаленные от поверхности горизонты земной коры, тогда шел процесс самораспада клетчатки до конца. Древесина при температуре около 270° начинает претерпевать самопроизвольно протекающий без доступа воздуха экзотермический процесс сухой перегонки, ведущий к образованию смолы. Так, думается мне, произошла «первичная нефть», которая под давлением водорода и постепенно им насыщаясь дает нефть настоящую.

Если под влиянием кислорода воздуха и биохимических процессов углерод всякого органического тела в конечном итоге превращается в угольную кислоту, то тот же углерод органической материи, в условиях отсутствия кислорода, благодаря биохимическим анаэробным процессам превращается главным образом в метан, как в последнюю и простейшую стадию распада.

Таким образом, можно видеть и в метане то углеродистое соединение, которое в подходящих условиях способно стать источником усложнения

химических форм, вплоть до всех углеводородов, входящих в состав нефти. Рассеяние углеродных атомов сложной материи до образования молекул метана и вновь ассоциация этих атомов, на основе химических превращений метана, до высших форм органических веществ представляет постоянно идущий в природе динамический процесс. Не надо забывать, что теплота образования метана выражается небольшой величиной (22 кал), тогда как скрытый в нем запас химической энергии, выраженный в тепловых единицах, очень велик, почти в 10 раз больший. Этот запас энергии только ступенчато постепенно расходуется при образовании из метана более сложных углеродистых форм. Следовательно, конечный продукт распада органических веществ, богатый скрытой в нем энергией, может стать началом возникновения и эволюции из него новых форм органических соединений.

Не представляется ли поэтому несомненной связь нефтеобразования с колоссальными запасами метана в недрах земли, в том именно смысле, что метан и сам по себе может быть материнским веществом нефти в круговом процессе динамических превращений материи?

Декабрь, 1935 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Стадников. Происхождение углей и нефти. Л., ГХТИ, 1933.
2. К. Эллис. Химия углеводородов нефти и их производных, т. I. М., ОНТИ, 1936, стр. 21.
3. G. Egloff, E. Wilson. Ind. Eng. Chem., 27, 928, 1935.
4. L. S. Kassel. J. Am. Chem. Soc., 54, 3949, 1932.
5. F. O. Rice, M. D. Dooley. J. Am. Chem. Soc., 56, 2747, 1934.
6. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. ДАН СССР, 255, 1934¹⁴⁸.
7. Н. Д. Зелинский. Ber., 60, 1793, 1927; Н. Д. Зелинский, К. П. Лавровский. Ber., 61, 1054, 1291, 1928; 62, 1264, 1929; Н. Д. Зелинский, Н. Н. Семигановский. Ber., 62, 2202, 1929; Н. Д. Зелинский, Н. С. Козлов. Ber., 64, 2130, 1931¹⁴⁹.
8. Н. Д. Зелинский, Н. С. Козлов. Lieb. Ann., 497, 160, 1932.