

CHEMICAL PROCESSES OF ABIOTIC OIL FORMATION

G. Simonian, Candidate of Chemistry, Associate Professor
Yerevan State University, Armenia

Numerous theoretical and experimental works regarding the theory of abiotic formation of oil and gas, including those written in recent years by various authors, are considered in the article. The equations of chemical reactions for every hypothesis of abiotic oil formation are given. It is shown that the oil is formed in the bowels of the Earth from the deep mantle fluids and is a renewable resource.

Keywords: oil, genesis of oil, abiotic oil, chemical processes of oil formation.

Conference participant, National championship in scientific analytics,
Open European and Asian research analytics championship


ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ АБИОГЕННОЙ НЕФТИ

Симонян Г.С., канд. хим. наук, доцент
Ереванский государственный университет,
Ереван, Армения

В статье обсуждаются многочисленные теоретические и экспериментальные работы, в том числе последних лет, различных авторов, касающиеся теорий абиогенного образования нефти и газа. Приведены уравнения химических реакции каждой гипотезы абиогенного образования нефти. Показано, что нефть образуется в недрах Земли из глубинных мантийных флюидов и является возобновляемым ресурсом.

Ключевые слова: нефть, генезис нефти, абиогенная нефть, химические процессы нефтеобразования.

Участник конференции, Национального первенства по научной аналитике,
Открытого Европейско-Азиатского первенства по научной аналитике

 <http://dx.doi.org/10.18007/gisap:pmc.v0i7.1182>

Нефть представляет собой смесь низко- и высокомолекулярных соединений, относящихся к различным гомологическим рядам. Низкомолекулярные соединения представляют собой, в основном, парафиновые, нафтено-парафиновые и ароматические углеводороды. Высокомолекулярная часть нефти состоит из высокомолекулярных парафиновых углеводородов, моно- и конденсированных нафтено-парафиновых, моно- и бициклических ароматических углеводородов ряда бензола и нафталина, смол и асфальтенов. Таким образом, нефть – это сложная многокомпонентная смесь, которая в зависимости от внешних условий проявляет свойства молекулярного раствора или дисперсной системы. В составе нефти обнаружено свыше 1000 индивидуальных органических веществ, содержащих: углерод, водород, кислород, азот, серу и более 60 элементов.

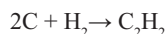
В настоящее время существуют многочисленные теории о происхождении нефти, однако основными из них являются - органического (биогенного) [1] и неорганического (абиогенного) происхождения [2].

Сторонники биогенной гипотезы считают, что источниками происхождения нефти были остатки растений и животных, скопившихся в течение многих миллионов лет на дне водоемов в прошлые геологические эпохи [1]. Мы придерживаемся абиогенной теории образования нафтидов глубинными мантийными флюидами. В работе [3] нами подробно анализи-

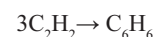
рована несостоятельность биогенной теории образования нефти. Целью данной работы является обсуждение химических процессы при образовании абиогенной нефти.

Впервые теория абиогенного происхождения нефти предложена в 1805 году немецким естествоиспытателем Александром Гумбольдом. Он высказал предположение, что нефть образуется на больших глубинах в магматических породах. Гумбольд наблюдал, как нефть сочилась из таких пород в Южной Америке, Венесуэле.

В 1866 году французский химик Марселен Бертло высказал предположение, что нефть образовалась в недрах Земли из минеральных веществ. После долгих поисков Бертло удалось синтезировать ацетилен из углерода и водорода в условиях высокой температуры вольтовой дуги.

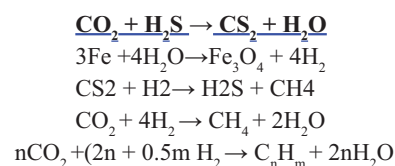


Он обнаружил, что газ ацетилен (ненасыщенный углеводород- C_2H_2) при низких температурах может переходить в тяжёлые углеводороды. В подтверждение своей теории он провел несколько экспериментов, искусственно синтезировав углеводороды из неорганических веществ. Синтез ацетилена и получение при его пирролизе бензола, а также других ароматических углеводородов (например, стирола, нафталина) стали экспериментальным обоснованием ацетиленовой теории Бертло.



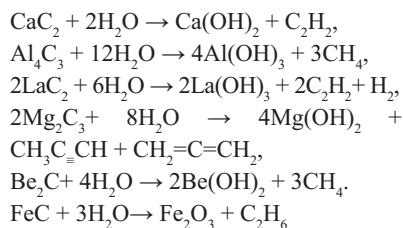
На этом основании он сделал вывод о том, что так образовались углеводородные соединения метеоритов и что, по-видимому, подобное происхождение имеют углеводороды на других планетах.

А французский химик Г. Биассон в 1871 году высказал идею о происхождении нефти путем взаимодействия воды, CO_2 и H_2S с раскаленным железом. Эксперименты по неорганическому синтезу углеводородов, проведенные этими исследователями, в значительной степени способствовали развитию гипотезы минерального происхождения нефти.



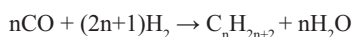
В 1877 г. на заседании Русского химического общества с изложением «минеральной» (карбидной) гипотезы происхождения нефти выступил Дмитрий Иванович Менделеев. Опираясь на конкретные геологические и химические факты, Менделеев писал: «... Образование нефти... более вероятно приписать действию воды, проникающей чрез трещины, образовавшиеся при подъёме гор, в глубь земли, до того металлосодержащего накалившегося ядра земли, которое необходимо признать во внутренности земной...» [4]. По его мнению, вода проникала

вглубь земли по трещинам в осадочных и кристаллических породах до магмы, где реагировала с карбидами тяжелых металлов, образуя углеводороды:



В 1892 г. русский учёный Соколов В.Д. предложил так называемую, «космическую» гипотезу [5], согласно которой углеводороды нефти образованы из углерода и водорода в эпоху формирования Земли и других планет. По мере охлаждения Земли углеводороды поглощались ею и конденсировались в земной коре. Впоследствии, когда образовалась земная кора, из магмы выделялись углеводороды, которые по трещинам в земной коре поднимались в верхние части, сгущались и там образовали скопления. В доказательство своей теории Соколов приводил факты обнаружения углеводородов в метеоритах

В наше время выдвинут целый ряд других гипотез о неорганическом происхождении нефти и газа в недрах Земли в результате химических реакций непосредственно из углерода и водорода в условиях высоких температур, давлений и каталитического действия оксидов металлов (Fe, Ni и др.). В основном все гипотезы неорганического происхождения нефти и газа базируются на следующих основных положениях: синтез углеводородов возможен на основе оксидов углерода и водорода, которые в тех или иных количествах присутствуют во флюидах, поступающих из недр земли:

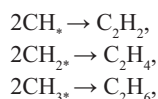


в процессе Фишера-Тропша среди побочных продуктов образуется CO_2 . Степень протекания побочных реакций существенно зависит от природы катализатора и температуры процесса.

В середине XX века возрождаются различные гипотезы абиогенного (космического, вулканического и маг-

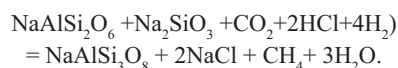
матогенного) происхождения нефти.

Николай Александрович Кудрявцев выдвинул магматическую гипотезу образования нефти [1]. В мантии Земли - в условиях очень высокой температуры углерод и водород образуют углеводородные радикалы - CH , CH_2 и CH_3 . По мере понижения температуры в верхних слоях эти радикалы соединяются друг с другом и с водородом.

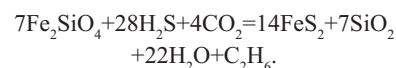


Но Кудрявцев обходит стороной вопрос, откуда, собственно, берется в этих радикалах водород. А.А. Воробьев выдвинул предположение, что в развитии нашей планеты немалую роль играли именно электрические процессы [6]. В результате сильных электрических разрядов возникают частицы плазмы, которые обладают высокой химической активностью. Это обстоятельство, в свою очередь, создает предпосылки для протекания таких реакций, которые невозможны при обычных условиях. По мнению Воробьева, метан при воздействии подземного электрического разряда может подвергнуться частичному дегидрированию, образуются свободные углеводородные радикалы - CH , CH_2 и CH_3 .

Александр Александрович Макарушев показал, что залежи солей и нефти в осадочных депрессиях пассивных континентальных окраин порождаются глубинными магматическими очагами на щелочной стадии их развития [7].



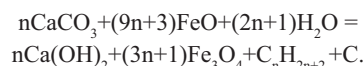
Показано, что Fe_2SiO_4 подвергается флюидной сульфуризации с генерацией сульфидных расплавов. Вовлечение в этот процесс оксидов углерода (CO_2 , CO) порождает углеводороды:



Подобными процессами определяется наблюдаемая пространствен-

ная связь углеводородов и сульфидных руд. Ими вносится существенный вклад в углеводородную специализацию депрессионных структур срединно-океанических хребтов [8].

В работах [9,10] показано, что в мантийных условиях из FeO (вюстит), CaCO_3 (кальцита) и вода, наряду с углеродом обнаруживаются также углеводороды, по реакции:

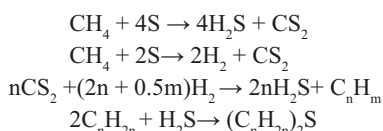


Дмитрий Николаевич Тимофеев предполагает, что в нижней мантии от тепла ядра Земли, в результате распада карбидов, нитридов, гидридов и оксидов образуются газообразные соединения NO , N_2O , N_2O_4 , N_2O_5 , HCN , O_3 , N_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , HN_3 . При поднятии этих газообразных соединений, давление в них снижается, газы расширяются, из-за этого охлаждаются, и в условиях астеносферы по термодинамическим характеристикам элементы этих газов наиболее стабильны в виде соединений с большим молекулярным весом, которые получили название нитронефть. В мантии также синтезируются металлоорганические соединения, органосилоксаны, карбонилы, которые растворяются в нитронефти. В нитронефти присутствуют непредельные углеводороды, перекиси, амины, гидразин, озон и нитропарафины (нитрометан, гексанитроэтан и т.д.), нитроароматические соединения (тринитротолуол, гексанитробензол и т.д.), нитроамины (гексоген- $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$, октоген- $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$), карбонилы Fe(CO)_5 , Ni(CO)_4 , металлоорганические соединения, кремнеорганические соединения (органосилоксаны), сера, SO_2 .

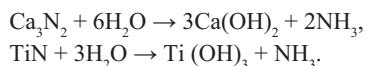
При поднятии нитронефти до глубин менее 10 км, нитронефть разлагается с образованием нефти, воды, N_2 , CO_2 рудных образований, гипсов и известняков. В случае избытка водорода в составе нитронефти происходит образование природного газа. При избытке кислорода нитронефть разлагается без образования углеводородов [11].

Михаил Абрамович Лурье и Федор Карлович Шмидт утверждают, что сера принимает участие в образова-

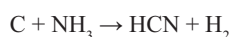
нии нефти уже на начальных стадиях нефтегенеза, согласуется с данными о ее наличии в глубинных флюидах в виде H_2S и S [12]. Показано, что взаимодействие CH_4 с S при мантийных условиях приводит к образованию различных S -содержащих соединений и более высокомолекулярных углеводородов.



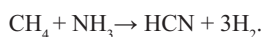
Нами принимается, что азот, являясь одним из основных компонентов нефти, принимает участие в образовании нефти во всех стадиях нефтегенеза [1,13,14]. Так, по расчетам Сорохтина [15] в мантии количество азота приблизительно $4,07 \cdot 10^{21}$ г. В мантийных условиях возможны существования некоторых нитридов. Вода, проникая в глубь земли по трещинам в осадочных и кристаллических породах до магмы, реагирует с нитридами тяжелых металлов, образует аммиак:



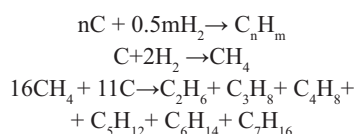
При 1000 °C аммиак реагирует с углём, образуя синильную кислоту HCN и частично разлагаясь на азот и водород:



Непосредственное образование цианистого водорода из метана и аммиака основано на эндотермической реакции:

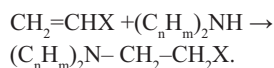


УВ могут синтезироваться и прямым взаимодействием углерода с водородом по реакции:



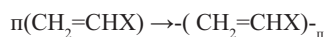
Как уже показано, в мантийных условиях возможно образование радикалов и бирадикалов (CH_3 , NH_2 , CH_2 ,

NH). Взаимодействия образующихся радикалов с метаном и аммиаком приводят к получению алкиламинов, которые взаимодействуют с олефинами.

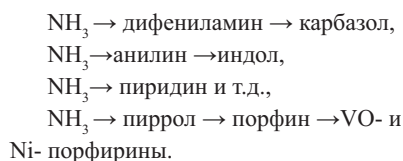


Этой реакцией объясняется отсутствие олефинов в подавляющем большинстве нефти.

Следует отметить, что в присутствии алкиламинов с пероксидами происходит полимеризация алкенов, с образованием высокомолекулярных веществ.



Из газообразных мантийных флюидов получают почти все азотистые соединения, входящие в состав нефти [16]:



Порфириновые комплексы нефти обладают каталитической активностью. Они играют определенную роль в процессе генезиса нефти. Ванадилпорфириновые комплексы стимулируют эпексидирование в процессе окисгенирования олефинов. Никелопорфирины участвуют в образовании метана и других углеводородов, а также они играют определенную роль в реакциях диспропорционирования водорода в процессе генезиса нефти.

Таким образом, показано, что нефть образуется в недрах Земли из глубинных мантийных флюидов и является возобновляемым ресурсом. Мы, сторонники абиогенной теории образования нефти, смотрим в будущее с оптимизмом. Мы полагаем, что запасов нефти и газа нам хватит еще на долгие столетия.

References:

1. Kudrjavcev N.A. Genesis of oil and gas. - Leningrad., Nedra, 1973. - 216 p.
2. Gubkin I.M. Uchenie o nefi

[The teaching about oil]. - Moskva., Nauka [Science], Issue 3, 1975., pp. 300-328.

3. Simonjan G.S., Pirumjan G.P. Rol' azota v genezise nefi [The role of nitrogen in the genesis of oil]. Sborniki nauchnyh trudov «Fundamental'nye i prikladnye problemy nauki» [Collections of scientific works «Fundamental and Applied Problems of Science»]. - Moskva., RAS, 2013., pp. 142-152.

4. Mendeleev D.I. Sochinenija [Compositions].- Leningrad-Moskva., AN SSSR, 1949, Vol. 10., pp. 302-310.

5. Sokolov V.D. Kosmicheskoe proishozhdenie bitumov [Space origin of bitumens]. - Bulletin MOIP, VIII, nov. ser. - 1889.

6. Vorob'ev A.A. Fizicheskie uslovija zaleganiya i svojstva glubinnogo veshhestva [Physical conditions of a bedding and properties of deeply lying substances]. (Vysokie jelektricheskie polja v zemnyh nedrah) [(Strong electric fields in bowels of the Earth)]. - Tomsk., TGU. - 1975.

7. Marakushev A.A., Marakushev S.A. Obrazovanie nefjtjanyh i gazovyh mestorozhdenij [Formation of oil and gas fields]., Litologija i poleznye iskopaemye [Lithology and minerals]. - 2008, No. 5., pp. 505-521. <http://dx.doi.org/10.1134/S0024490208050039>

8. Marakushev A.A., Panejah N.A., Marakushev S.A. Obrazovanie sul'fidnyh rud i uglevodorodov v sredinno-okeanicheskijh hrebtah [Formation of sulphidic ores and hydrocarbons in mid-ocean ridges]. Jelektronnyj zhurnal «Glubinnaja nef't» [E-journal «Deep-laid Oil»]. Vol. 2., No. 5., 2014., pp. 689-698.

9. Alekseev V.A., Djuzheva T.I., Mel'nik N.N. Vodorodno-uglerodnaja degazacija Zemli i obrazovanie melkodispersnogo ugleroda pri vysokijh davlenijah i temperaturah [Hydrogen-carbon decontamination of Earth and formation of fine-dispersed carbon at high pressures and temperatures]. Degazacija Zemli: geotektonika, geodinamika, geomorfologija, nef't, gaz, uglevodorody i zhizn' [Decontamination of Earth: geo-tectonics, geodynamics, geomorphology, oil, gas, hydrocarbons and life]. October 10-22, 2010. - Moskva, GEOS. - 2010., pp. 21-22.

10. Kucherov V.G., Bendeliani

N.A., Alekseev V.A., Kennej D.F. Sintez uglevodorodov iz mineralov pri davlenii do 5 GPa [Synthesis of hydrocarbons from minerals at the pressure of up to 5 GPa]. Reports of RAS. - 2002, Vol. 387, No. 6., pp. 789-792.

11. Timofeev D.N. Struktura mantii Zemli i sintez uglevodorodov v svete teorii himicheskikh processov [Structure of the Earth's mantle and synthesis of hydrocarbons in the light of the theory of chemical processes]. Jelektronnyj zhurnal «Glubinnaja neft'» [E-journal «Deep-laid Oil»], Vol. 2., No. 9. - 2014., pp. 1455-1469.

12. Lur'e M.A., Shmidt F.K.O svjazi sodержaniya sery i drugih harakteristik nefti [On connection of the Sulfur content with other characteristics of oil]. Abiogenyj vklad v nefteobrazovanie [Abiogenous contribution into oil formation]. Himija i tehnologija topliv i masel [Chemistry and technology of fuels and oils]. - 2007., No. 4., pp. 3-6.

13. Simonjan G.S. Rol' mantijnogo azota v nefteobrazovanii [The role of mantle nitrogen in oil formation]. 2-e Kudrjavcevskie Chtenija. Materialy

Vserossijskoj konferencii po glubinnomu genezisu nefti i gaza [Materials of the All-Russian conference on deep genesis of oil and gas]. - Moskva., CGJe., 2013., pp. 293-296.

14. Simonjan G.S. Rol' metalporfirinov nikelja i vanadija v abiogenom obrazovanii nefti [The role of metal-porphyrines of nickel and vanadium in the abiotic formation of oil]., Sovremennye naukoemkie tehnologii [Modern science-intense technologies]. - 2015, No. 9

15. Sorohtin O.G., Ushakov S.A. Razvitie Zemli [Development of Earth]. - Moskva., MGU, 2002. - 506 p.

16. Nesmijanov A.N., Nesmijanov N.A. Nachala Organicheskoj himii [Foundations of organic chemistry]. - Moskva., Himija. - 1970, Vol. 2. - 824 p.

Литература:

1. Кудрявцев Н.А. Генезис нефти и газа. - Ленинград., Недра, 1973. - 216 с.


2. Губкин И.М. Учение о нефти. - Москва., Наука, издание третье, 1975, с. 300-328.

3. Симонян Г.С., Пирумян Г.П. Роль азота в генезисе нефти. Сборники научных трудов «Фундаментальные и прикладные проблемы науки». - Москва., РАН, 2013, с. 142-152.

4. Менделеев Д.И. Сочинения. - Ленинград-Москва., АН СССР, 1949, т. 10, с. 302-310.

5. Соколов В.Д. Космическое происхождение битумов. - Бюллетень МОИП, VIII, нов. сер., 1889.

6. Воробьев А.А. Физические условия залегания и свойства глубинного вещества. (Высокие электрические поля в земных недрах). - Томск., ТГУ, 1975.

7. Маракушев А.А., Маракушев С.А. Образование нефтяных и газовых месторождений., Литология и полезные ископаемые, 2008, № 5, с. 505-521.  <http://dx.doi.org/10.1134/S0024490208050039>

8. Маракушев А.А., Панеях Н.А., Маракушев С.А. Образование сульфидных руд и углеводородов в срединно-океанических хребтах. Электронный журнал «Глубинная нефть». Том 2., № 5., 2014., с. 689-698.

9. Алексеев В.А., Дюжева Т.И., Мельник Н.Н. Водородно-углеродная дегазация Земли и образование мелкодисперсного углерода при высоких давлениях и температурах. Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геоморфология, нефть, газ, углеводороды и жизнь. 10-22 октября 2010. - Москва, ГЕОС, 2010, с. 21-22.

10. Кучеров В.Г., Бенделиани Н.А., Алексеев В.А., Кенней Д.Ф. Синтез

углеводородов из минералов при давлении до 5 ГПа., Доклады РАН, 2002, т. 387, № 6, с. 789-792.

11. Тимофеев Д.Н. Структура мантии Земли и синтез углеводородов в свете теории химических процессов. Электронный журнал «Глубинная нефть», Том 2., № 9., 2014., с. 1455-1469.

12. Лурье М.А., Шмидт Ф.К.О связи содержания серы и других характеристик нефти. Абиогенный вклад в нефтеобразование., Химия и технология топлив и масел. - 2007., № 4., с. 3-6.

13. Симонян Г.С. Роль мантийного азота в нефтеобразовании. 2-е Кудрявцевские Чтения. Материалы Всероссийской конференции по глубинному генезису нефти и газа. - Москва., ЦГЭ, 2013., с. 293-296.

14. Симонян Г.С. Роль металлопорфиринов никеля и ванадия в абиогенном образовании нефти., Современные наукоемкие технологии. - 2015, № 9

15. Сорохтин О.Г., Ушаков С.А. Развитие Земли. - Москва., МГУ, 2002. - 506 с.

16. Несмиянов А.Н., Несмиянов Н.А. Начала Органической химии. - Москва., Химия, 1970, т. 2. - 824 с.

Information about author:

1. Geworg Simonian - Candidate of Chemistry, Associate Professor; Yerevan State University; address: Armenia, Yerevan city; e-mail: sim-gev@mail.ru

