

УДК 533.061

НОВИЙ ПОГЛЯД СТОСОВНО НЕОРГАНІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ НАФТИ І ПРИРОДНОГО ГАЗУ НА ЗЕМЛІ

Бузаш В.М.

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

Проблема походження нафти і природного газу хвилює людство з початку його індустріального розвитку. Актуальність пошуку шляхів розв'язання даної проблеми на сьогодні ще більше загострилася в силу різноманітних причин.

Одним із важливих наслідків розв'язання проблеми походження нафти і природного газу стане можливість чітко окреслити напрямки подальшого науково-технічного процесу нашої цивілізації. Пізнання процесів, пов'язаних з генезисом цих найважливіших енергоносіїв на нашій планеті матиме також неабияке світоглядне значення.

Крім того, правильне розуміння геофізичних та геохімічних процесів виникнення нафти і природного газу на Землі зможе, нарешті-то, покласти край всяким інсинуаціям та спекуляціям, що постійно мусуються в засобах масової інформації стосовно так званої "теплової смерті" нашої цивілізації, внаслідок вичерпання енергоносіїв у найближчі кілька століть.

Літературні дані свідчать про наявність значного числа спроб пояснити походження нафти і газу на Землі. Так, у 1877 р. була запропонована карбідна теорія Д.І.Менделєєвим, погляди якої були підтримані П.М.Бертоло [1].

У другій половині ХХ ст. вагомий внесок у подальший розвиток теорії неорганічного походження нафти і природного газу здійснив наш співвітчизник Е.Б.Чекалюк, який з позиції сучасної термодинаміки обґрунтував неорганічне походження нафти і газу на

великих глибинах верхньої мантії (450-200 км) [1-4].

А.Ф.Добрянським зроблено спроби довести можливість органічного походження нафти [5], ретельний аналіз яких з термодинамічної точки зору достатньо переконливо свідчить про їх хибність [1-4].

Однак, ближче ознайомлення з основними положеннями карбідної теорії походження нафти і природного газу Д.І.Менделєєва та теорії неорганічного походження нафти і природного газу Е.Б.Чекалюка [1-4] дозволила виявити у авторів згаданих теорій одну спільну ваду. Так, обидва згадані автори вважають, що у нафтоутворюючих реакціях обов'язково змушені приймати участь молекули води.

Д.І.Менделєєв вважав, що вода потрапляє у мантію через гігантські тектонічні розломи, глибина яких може сягати до 600-700 км.

З одного боку, сучасні дані свідчать про те, що вода з поверхні Землі не може потрапити через тектонічні розломи на глибину більше 4-5 км внаслідок того, що на цих глибинах температура порід перевищує 100°C [1].

З другого боку, А.П.Виноградов оцінює вміст води у речовині верхньої мантії в межах 6-7% мас. [6], хоча походження цієї води згаданим автором не роз'яснена.

Походження ювенільної води у мантії Землі не пояснено і Е.Б.Чекалюком [1-4], що є, на наш погляд, слабким місцем його теорії неорганічного походження нафти і природного газу.

Така невизначеність у походженні ювенільної води на великих глибинах у мантиї Землі не дозволяла до останнього часу сформувати чіткі уявлення про істинне походження нафти і газу на нашій планеті.

Наявність переконливих аргументів про походження ювенільної води на Землі [7], дозволила створити цілісну картину неорганічного походження нафти і газу на нашій планеті.

У своїй фундаментальній праці [1] Е.Б.Чекалюк з позицій сучасної термодинаміки дуже переконливо обгрунтував фракційний склад глибинної нафти. Однак, згаданим автором залишено поза увагою сам механізм нафтоутворюючих реакцій на глибинах 450-200 км, що представляє саме по собі як теоретичний так і практичний інтерес.

У зв'язку з цим, на підставі ретельного і дуже скрупульозного аналізу відомих літературних даних нами зроблена спроба відтворити хімізм тих процесів у нижній і верхній мантиї Землі, які лежать в основі процесів газо- та нафтоутворення.

Звичайно, у короткій публікації не можливо розглянути хімізм утворення всіх вуглеводнів, їх ізомерів, їх гомологів та похідних у нафті різних родовищ. Для нас важливо було показати принципову можливість утворення ключових класів

органічних сполук (алканів, циклоалканів, алкенів, алкінів, аренів) та деяких їх гомологів та похідних із чисто неорганічних сполук (карбідів та води). При цьому ми не відкидаємо інших, альтернативних, шляхів, які дозволяли би отримувати згадані компоненти нафти.

На наш погляд, пропонований нами підхід до пояснення хімізму процесу нафтоутворення є достатньо виваженим і аргументованим і добре погоджується з відомими літературними даними в області неорганічної та органічної хімії. А сама можливість існування нафтоутворюючих сполук в термобаричних умовах верхньої мантиї успішно підтверджена термодинамічними розрахунками Е.Б.Чекалюка [1]. Ця обставина додає нам впевненості у правильності пропонованих нами шляхів зародження нафти і газу в умовах верхньої мантиї.

Згідно [7], ювенільна вода утворюється на границі розплавленого шару (товщиною ≈ 100 км [1-4]) ядра Землі, що складається, переважно із гідриду заліза та продуктів його взаємодії з металоксидними компонентами нижньої мантиї Землі, зокрема з оксидами (переважно заліза) (див.рис.1).

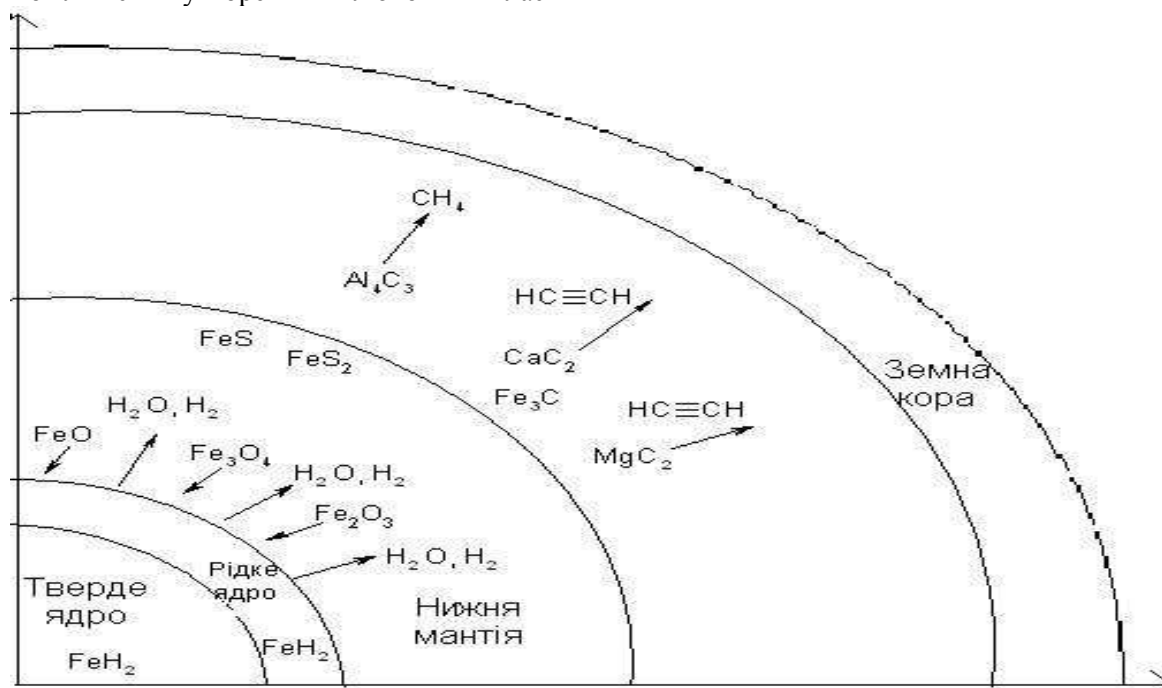
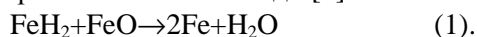


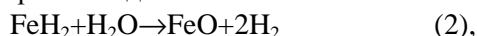
Рис. 1. Розріз Землі.

Оксиди заліза мантії Землі внаслідок гравітаційної диференціації мігрують до границі мантії з рідким ядром.

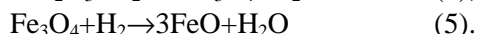
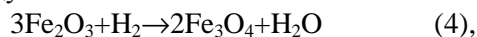
Контактування гідриду заліза з оксидами заліза запускає механізм утворення ювенільної води [7]:



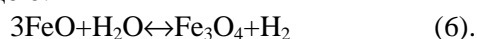
При цьому можуть реалізуватись і побічні реакції, які призводять до утворення водню:



У свою чергу частина водню внаслідок гравітаційної диференціації на шляху від границі розплавлена частина ядра – мантія, відновлюючи наявні у нижній мантії оксиди заліза, перетворюється у воду:



А далі водень може утворюватись і внаслідок взаємодії монооксиду заліза з водою:



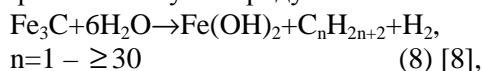
Таким чином, можна допустити, що із надр нижньої мантії у верхню мантію поступає не тільки вода, але й суміш вода - водень.

У шарах верхньої мантії на глибинах від 450 до 200 км від поверхні Землі й відбуваються основні процеси нафтоутворення [1-4]. Очевидно це пояснюється тим, що саме на цих глибинах знаходяться сульфіді і карбіди заліза, карбіди кальцію, алюмінію та магнію.

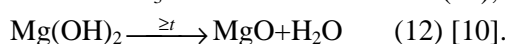
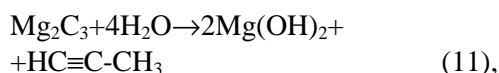
З літературних даних [8-11] відомо, що при взаємодії з водою карбіду кальцію при підвищених температурах утворюється ацетилен:



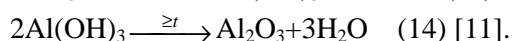
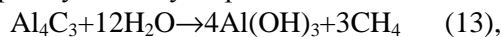
Карбід заліза реагує з водою, утворюючи наступні продукти:



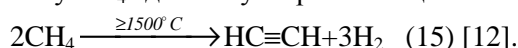
Згідно [10], карбід магнію MgC_2 при високих температурах, відщеплюючи вуглець, перетворюється в карбід складу Mg_2C_3 , який при взаємодії з водою здатний утворювати метилацетилен за схемою:



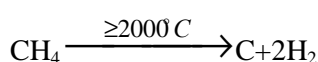
Іонні карбіди типу Al_4C_3 , гідролізуючись, утворюють метан:



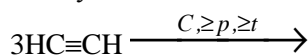
У свою чергу при температурах вище 1500 - 1600°C в результаті термічного крекінгу CH_4 здатний утворювати ацетилен:



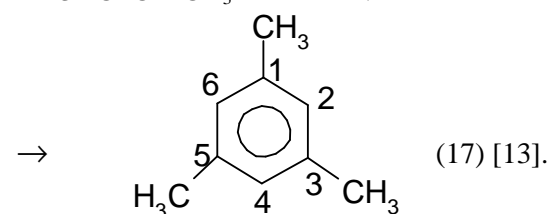
При температурах вище 2000°C кінцевим продуктом піролізу метану є вуглець:



Вуглець, як відомо [13], здатний каталізувати реакцію тримеризації ацетилену та його похідних:

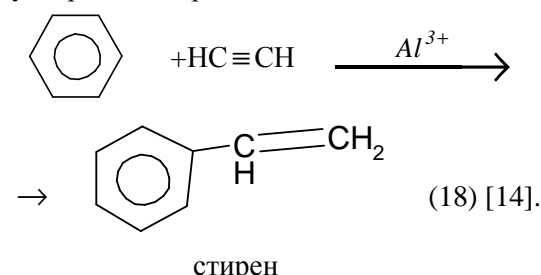


або:



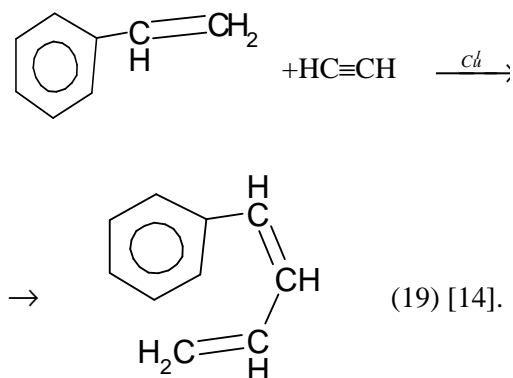
мезитилен
або 1,3,5-триметилбензен

Конденсацією бензену із ацетиленом по реакції Фріделя-Крафтса [14] може бути утворений стирен:



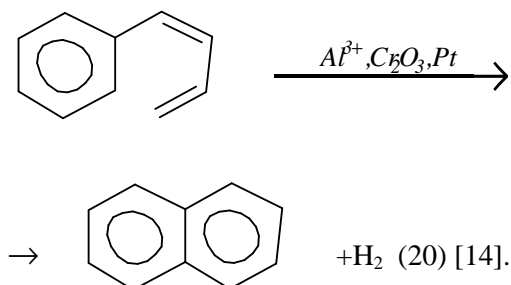
стирен

При взаємодії стирена з ацетиленом у присутності сполук $\text{Cu}(\text{I})$ може здійснюватись нарощення бокового ланцюга фенільного ядра:



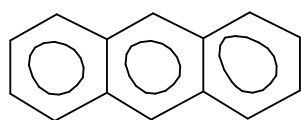
1-феніл-бутадиєн-1,3

Утворений при цьому 1-феніл-бутадиєн-1,3 у присутності алюмінієвих або інших каталізаторів (по реакції Фріделя-Крафтса) здатний до дегідроциклізації:

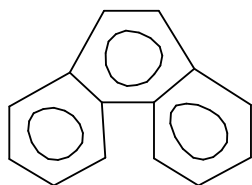


нафталін

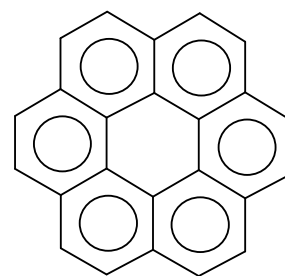
Таким способом конденсацією нафталіну з ацетиленом з послідовним нарощуванням бокового ланцюга (див. рівняння хімічних реакцій (19-21)) можна отримати вищі конденсовані поліциклічні вуглеводні типу [14]:



антрацен,

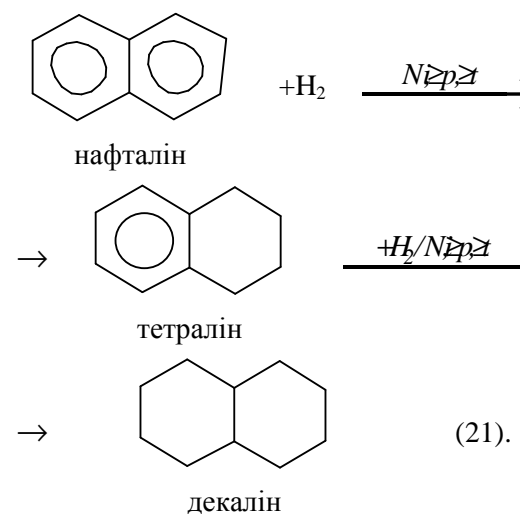


фенантрен,



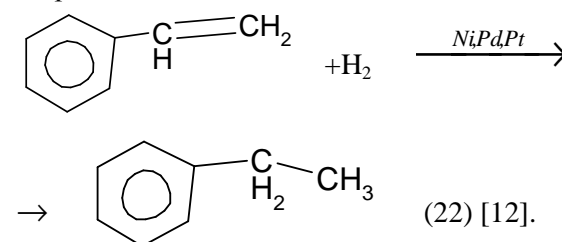
коронне.

Частковим та повним гідруванням на нікелевих каталізаторах нафталін може бути прогідрованим до тетраліна та декаліна [14]:



декалін

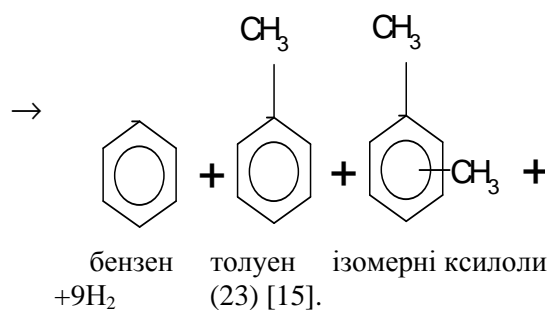
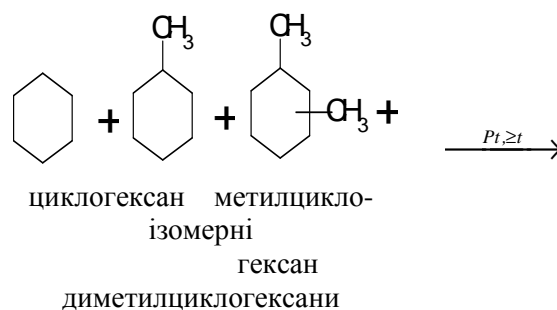
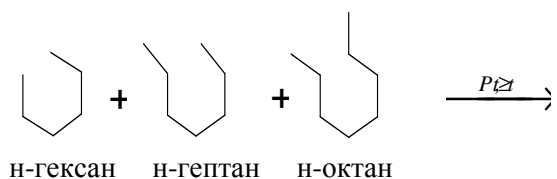
Гідруванням стирену на відповідних каталізаторах (Ni, Pd, Pt) може бути одержаним етилбензен:



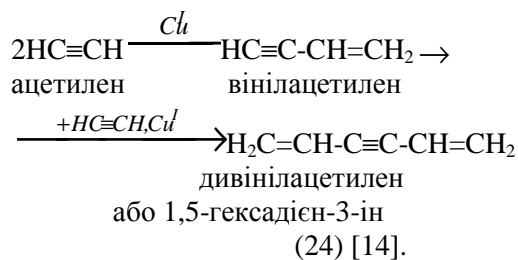
етилбензен

Джерелом водню при цьому можуть служити реакції (2, 3, 6, 8, 21) та інші.

Крім того, аліциклічні та ароматичні вуглеводні можуть бути отримані із алканів шляхом дегідроциклізації з наступним дегідруванням останніх на платинових каталізаторах, як це реалізується у промислових масштабах [15]:

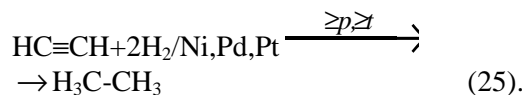


Алкани у нафтах можуть утворюватись внаслідок реакцій лінійної конденсації ацетилену на каталізаторах на основі сполук міді (I) з подальшим каталітичним гідруванням ненасичених зв'язків:

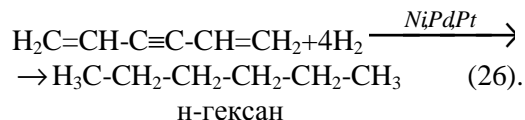


Процес конденсації утворених ненасичених сполук з ацетиленом, в принципі, очевидно може продовжуватись до утворення вищих полієн-поліїнів, що можуть містити кількість атомів вуглецю до 30 і більше. Гідрування вищезгаданих ненасичених сполук, починаючи від ацетилену, проміжкових і аж до вищих полієн-поліїнів дозволить отримати алкани від етану до вищих алканів загальної формули

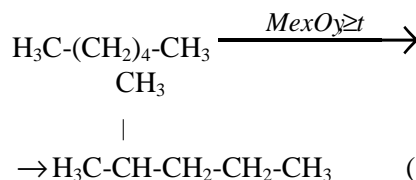
C_nH_{2n+2} , де $n=2 - >30$:



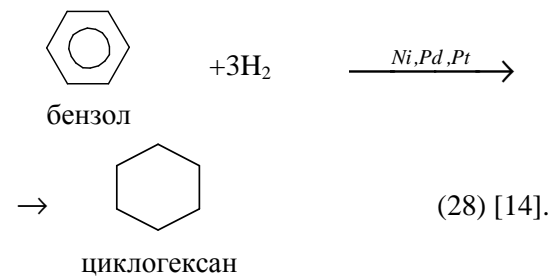
Або у випадку проміжкового 1,5-гексадієн-3-іна:



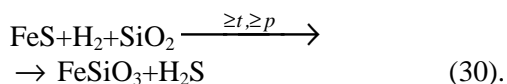
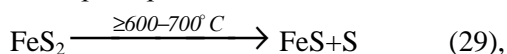
Наявність у нафтах алканів ізо-будови теж легко пояснюється можливою ізомеризацією алканів нормальної будови в процесі каталітичного крекінгу на різноманітних металоксидних каталізаторах (MgO , Al_2O_3 , $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2$, Cr_2O_3 , ZnO , CuO і т.д.):



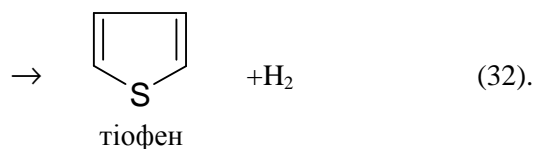
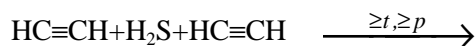
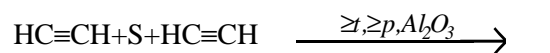
Загальновідомо, що подібним чином можуть утворюватись ізомери інших алканів, що присутні у нафті. Крім каталітичних процесів дегідроциклізації алканів на платинових та інших каталізаторах [15], утворення циклопарафінів можливе внаслідок каталітичного гідрування ароматичних вуглеводнів [14]:



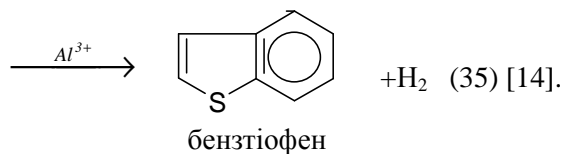
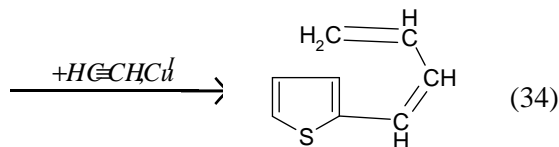
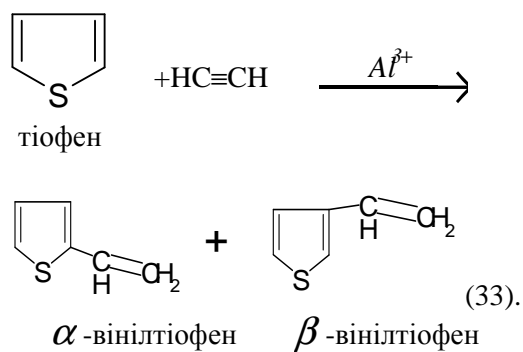
Згідно результатів термодинамічних розрахунків Е.Б.Чекалюка [1-4], на великих глибинах верхньої мантії (450-400 км від поверхні Землі) на ранніх стадіях нафтоутворення переважають сірко-вміщуючі сполуки. Пояснення цьому може бути наступним. Приблизно в цьому ж діапазоні глибин, ймовірно, перебувають і сульфід заліза, які можуть виступати в ролі донорів сірки:



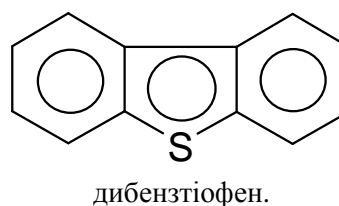
Сірчисті сполуки у нафті порівняно легко можуть утворитись внаслідок взаємодії, в першу чергу алкінів чи олефінів із сіркою, сірководнем або FeS_2 [14]:



Алкілування тіофену ацетиленом по реакції Фріделя-Крафтса можуть бути отримані гомологи тіофену [14]:

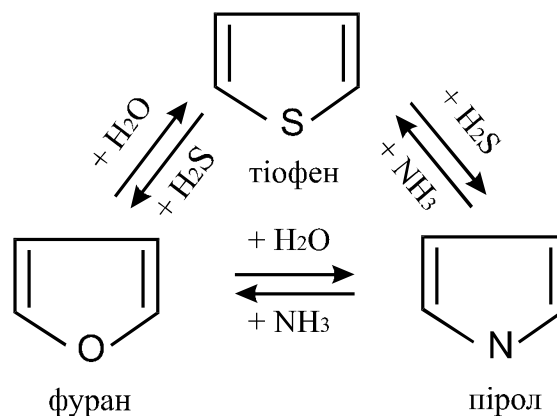


Аналогічним шляхом із бензтіофена та ацетилену може бути одержаний дибензтіофен та інші вищі сірковміщуючі сполуки:



На рис.2-5 приведено розрахунковий груповий склад глибинної нафти у стані реального розчину і контактній рівновазі з оточуючим середовищем в умовах сильно та слабо прогрітих зон мантії [1-4].

Як це видно з нижчеприведених рис. 2-5, окрім сірковміщуючих сполук до складу глибинної нафти входять і кисневміщуючі сполуки. Їх походження може трактуватися взаємними переходами гетероциклів, в залежності від умов реакційного середовища [14]:



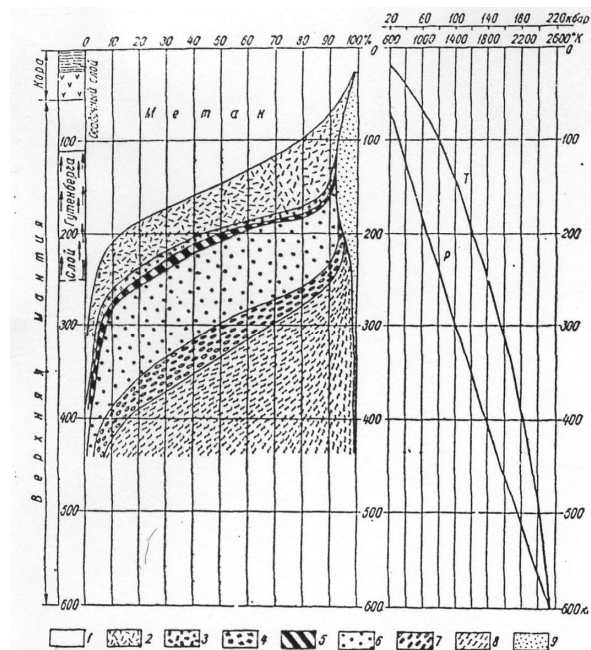


Рис.2 Розрахунковий груповий склад глибинної нафти у стані досконалого розчину ($\gamma_T^{-P}—1$) в контактній рівновазі з навколишнім середовищем в умовах слабопрогрітих зон мантії [1].

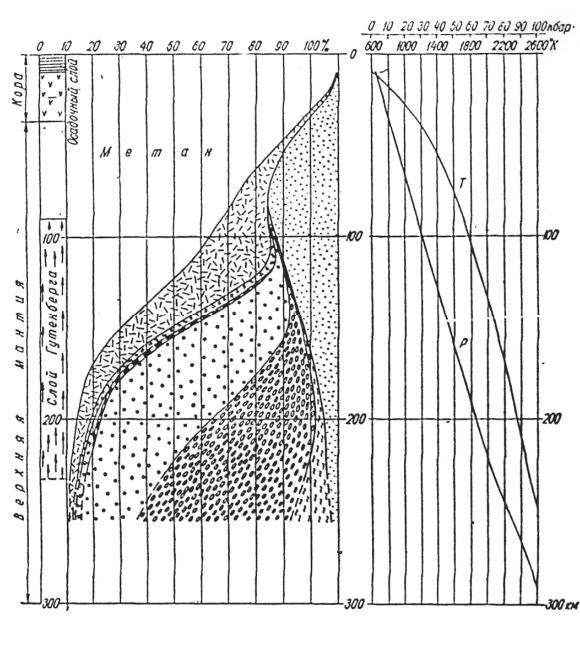


Рис.4 Розрахунковий груповий склад нафти в істиному розчині ($\gamma_T^{-P}—1$) в контактній рівновазі з навколишнім середовищем в умовах сильнопрогрітих зон мантії [1].

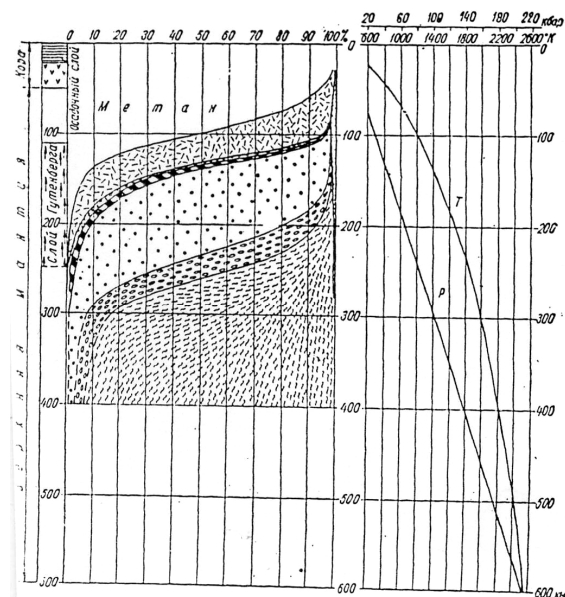


Рис.3 Розрахунковий груповий склад глибинної нафти у стані реального розчину ($\gamma_T^{-P}—10$) в контактній рівновазі з навколишнім середовищем в умовах слабопрогрітих зон мантії [1].

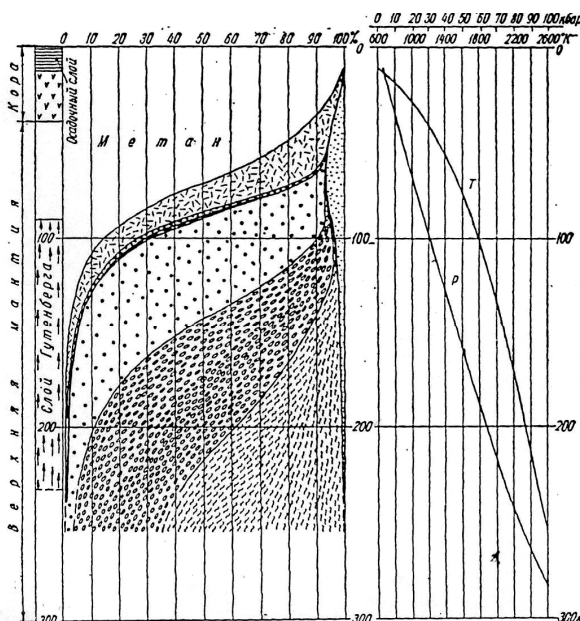
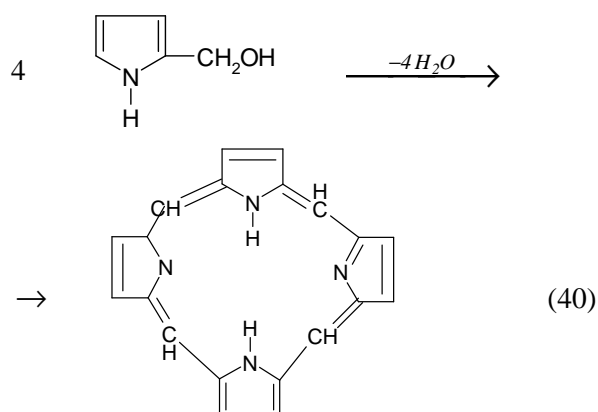
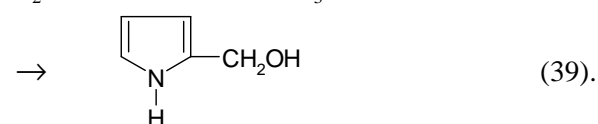
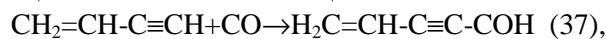
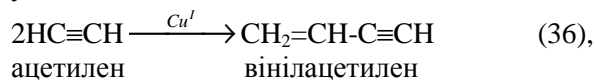


Рис.5 Розрахунковий груповий склад нафти в стані реального розчину ($\gamma_T^{-P}—10$) в контактній рівновазі з навколишнім середовищем в умовах сильнопрогрітих зон мантії [1].

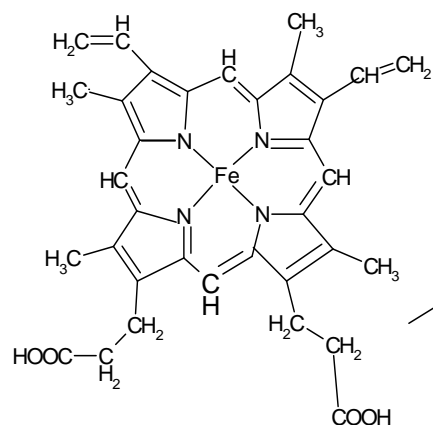
Примітка. На рис.2-5: 1-метан; 2-алкани; 3-алкени; 4-алкіни; 5-нафтени; 6-арени; 7-кисневмісні сполуки; 8-сірчані сполуки у нафті; 9-неуглеводневі газу [1].

Гомологи тіофена, фурана та пірола можуть піддаватися аналогічним перетворенням, про що згадано в [14]. Як видно із рис.2-5, із зменшенням глибини після кисневміщуючих сполук у глибинній нафті починають переважати, згідно термодинамічних розрахунків Е.Б.Чекалюка [1], ароматичні вуглеводні як термічно стабільні сполуки. Значно меншою є зона стабільності нафтенів, алкінів, алкенів. І нарешті починаючи з глибин $\approx 300-250$ км від поверхні Землі у груповому складі глибинної нафти починають переважати алкани. І вже на глибинах від 250 км включно до земної кори, в міру зменшення тиску і температури, починає, згідно добре відомого принципу Ле-Шательє, домінувати метан [1]. Особливо слід розглянути принципову можливість неорганічного походження у нафті складних макроциклічних сполук – порфіринів, здатних до утворення дуже важливих для живої природи координаційних сполук – хлорофілу – у рослинах, геміну – у тварин та людини.

Синтез порфінового макроциклу можна уявити собі таким чином, згідно з [14]:

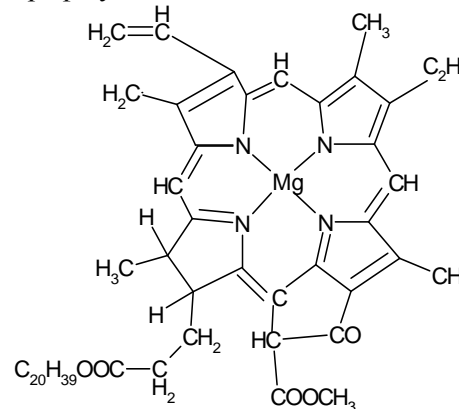
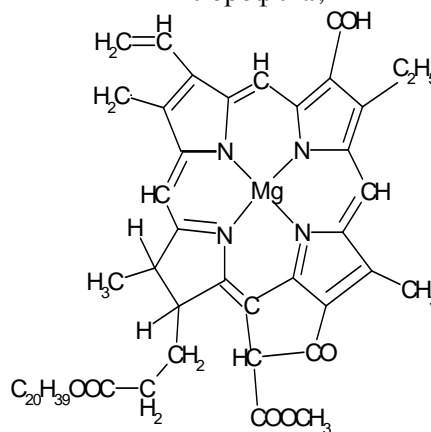


Взаємодією похідного порфіну (порфірину) із Fe^{2+} утворюється гемін – складова частина гемоглобіну крові теплокровних організмів [14]:



гемін.

Заміщення в молекулі геміну іону Fe^{2+} на іон Mg^{2+} призводить до утворення ще одного металоферменту – хлорофілу *a* і *b* [14]:

хлорофіл *a*,хлорофіл *b*.

Таким чином, наявність макроциклічних координаційних сполук Mg^{2+} , Fe^{2+} , VO^{2+} , Cr^{3+} та деяких інших перехідних металів з порфіринами є серйозним аргументом на користь саме неорганічного походження нафти.

Вважаємо, що матеріали даної публікації дозволяють зробити оптимістичні висновки. У першу чергу це стосується оцінки (хоча б на рівні експертної) запасів природного газу на Землі: по-перше, вони є величезні. По-друге, їх вистачить ще на багато століть, бо вони постійно відтворюються і будуть відтворюватись до тих пір, поки у верхній мантії Землі не вичерпаються запаси вуглецю та його сполук, переважно – карбідів металів. Для ефективного видобутку природного газу в Україні слід бурити глибші свердловини, які слід розміщувати вздовж зон геотектонічних розломів. В Україні зони геотектонічних розломів спостерігаються в межах Луганської, Донецької, Харківської, Полтавської та Сумської областей, шельфу Азовського та Чорного морів, Прикарпаття та Закарпаття. Буріння глибоких свердловин у вищезгаданих регіонах, звичайно, обійдеться не дешево. Однак, в умовах, коли Україна за російський газ буде платити не 50\$, а 160\$, а то й всі 230\$, а в близькому майбутньому навіть і більше, то варто серйозно задуматись над суттєвим розширенням газо- та нафтовидобування у вищезгаданих газо- та нафтоносних провінціях України. Можливо за цих умов стане рентабельним природний газ, який знаходиться в колосальних кількостях під землею корою на території нашої держави. По-перше, реалізація цих задумів зможе назавжди покінчити з кабальною залежністю України від поставок природного газу із Росії та Казахстану, і зможе перетворити нашу країну із імпортера в експортера газу. По-друге, найближчим часом слід організувати широкомасштабний видобуток природного газу із газоносних горизонтів, розташованих безпосередньо під вугільними шахтами. Цим самим можна буде припинити загазованість шахтних виробіток метаном і врятувати від неминучої смерті сотні шахтарів. Адже із засобів масової інформації відомо, що кожен мільйон тонн видобутого в Україні вугілля щороку забирає

життя 1 і більше шахтарів. Таким чином, реалізація даної пропозиції дозволить забезпечити значний економічний, соціальний, екологічний та політичний ефекти.

Література

1. Чекалюк Э.Б. Термодинамические основы теории минерального происхождения нефти. –К.: Наукова думка, 1971. - 256 с.
2. Чекалюк Э.Б. Термодинамика нефтяного пласта. - М.: Надра, 1965. – 189 с.
3. Чекалюк Э.Б. //Геол. Журн. АН УРСР, 1968. - 28, с.12.
4. Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии Земли. -К.: Наукова думка, 1967. – 212 с.
5. Добрянский А.Ф. Химия нефти. -М.: Гостоптехиздат, 1961. – 198 с.
6. Виноградов А.П. Земля и Вселенная. - М.: Наука, 1966. - с.6-12.
7. Бузаш В.М. Фізико-хімічні основи походження ювенільної води на Землі. - //Вісник УжНУ, Серія Хімія. -2004. - Вип. 12. -С.82-91.
8. Некрасов Б.В. Основы общей химии. - М.: Химия, 1967, -Т.2, с.44-45.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. - Ч.2, -с.129-133.
10. Реми Г. Курс неорганической химии. - М.: Мир, 1972. -Т.1, -с.454-456.
11. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 1975. -с.450-453.
12. Общая химическая технология. Под ред. Амелина А.Г. – М.: Химия, 1977. – 400с.
13. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. -М.: Госхимиздат, 1958. - Т.1, – 607с.
14. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. -М.: Госхимиздат, 1963. - Т.2, - с.213-215.
15. Степанов А.В., Горюнов В.С. Ресурсосберегающая технология переработки нефти. - К.: Наукова думка, 1993. - 269 с.

NEW VIEW ABOUT INORGANIC ORIGIN OF OIL AND NATURAL GAS ON THE EARTH

Buzash V.M.

This work is devoted to investigation of new view about inorganic origin of oil and natural gas on the Earth.