

Нефть: от девона до четвертичного периода

О том, как ученые пытаются разгадать тайну происхождения нефти, а точнее, нефтяных углеводородов, мы попросили рассказать Ю.М.Королева — ведущего научного сотрудника Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева. Он более тридцати лет изучает рентгенографический фазовый состав ископаемых углеводородных минералов и их превращение под действием времени и температуры.

Согласно обеим основным гипотезам, нефть получается в результате преобразования твердого вещества. В случае биогенной гипотезы — это остатки растений (скажем, М.В.Ломоносов считал, что в самом начале цепочки превращений лежит торф). В случае абиогенной гипотезы — это углеводородные минералы, возникшие в ходе химических реакций. Однако ни та, ни другая гипотеза не объясняют, как именно образуются основные составляющие нефти, в частности нафтеновые углеводороды. Подойти к объяснению нам позволили многолетние рентгенографические исследования фазового состава более трех тысяч различных углеводородсодержащих веществ как природного, так и искусственного происхождения.

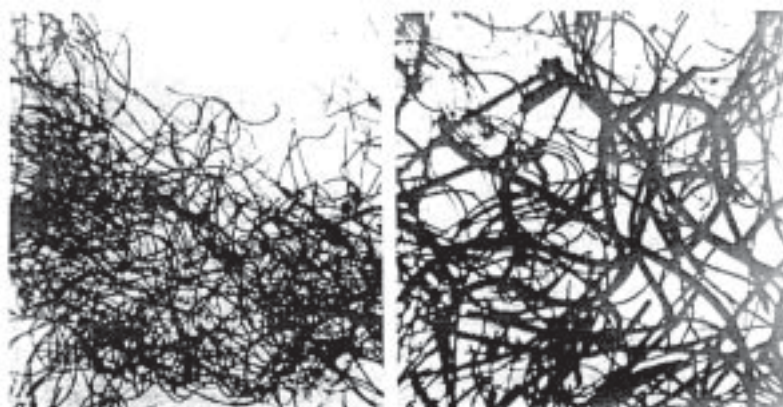
Как оказалось, можно выделить шесть основных фаз, которые встречаются в твердых углеродных минералах. Первая из них — целлюлоза. Она

есть только в торфе и некоторых бурых углях и служит показателем степени разложения органики. Вторая фаза — промежуточная. Она состоит из множества самых разных органических молекул и их фрагментов и представляет собой продукт биогенного разложения целлюлозы. Эта фаза есть в гумусе, торфе и бурых углях. А еще она появляется при обработке плазмой отработанного машинного масла и отходов сельского хозяйства. Третья фаза, самая интересная для нас, — полинафтенная. Ее молекулы представляют собою клатратные структуры, состоящие из разделенных метиленовыми мостиками нафтенных циклов и парафиновых цепочек. В чистом виде ее можно встретить в сапропелитах, то есть продуктах превращения микроорганизмов водоемов. Также она есть в горючих сланцах, нафтидах, гумусовых углях. Похожие молекулы воз-

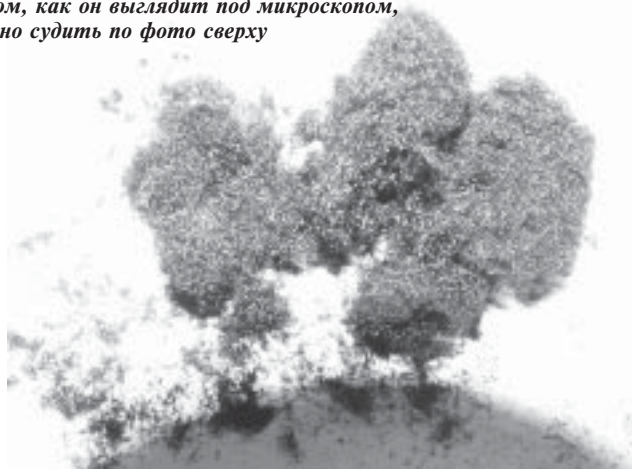
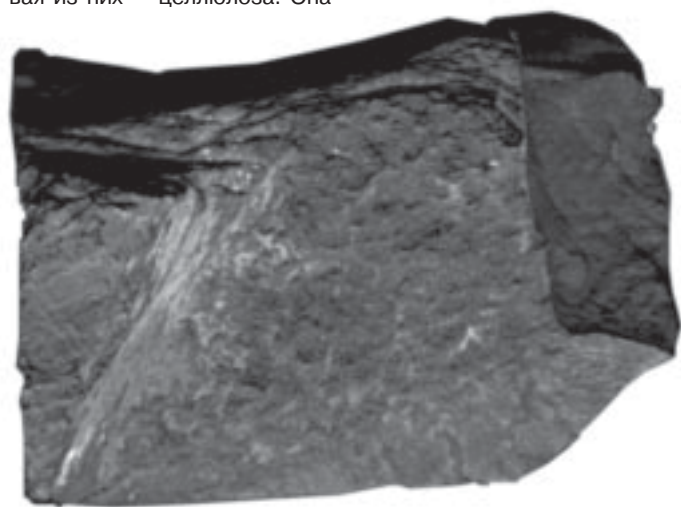
никают и при обработке плазмой отходов сельского хозяйства. Структуру еще двух углеродистых фаз установить не удалось, а шестая — аморфная графитоподобная. Она состоит из чистого углерода, атомы которого собраны в те же сетки, что и в решетке графита, но сетки сдвинуты друг относительно друга, да и размер отдельных кристалликов весьма мал.

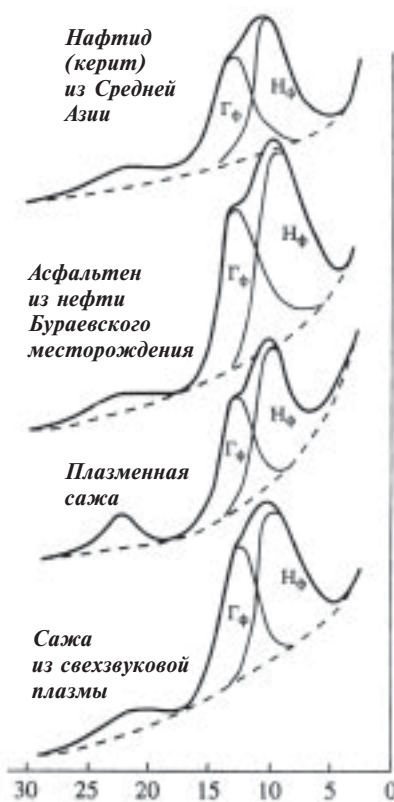
В зависимости от содержания этих фаз углеродные минералы естественным образом располагаются в ряд метаморфизма, который начинается с торфа и заканчива-

ется графитом. Можно сделать вывод, что в природных условиях углеводородное вещество, проходя через множество промежуточных состояний, стремится к термодинамически устойчивому состоянию — графиту. Таким образом, основной процесс, который идет во время превращения углеводородов в недрах Земли, — это перераспределение водорода и упорядочение образовавшегося при этом свободного углерода. Первоначально углерод бесструктурен, а в конце процесса приобретает наиболее выгодную кристаллическую



Две минеральные противоположности: твердый слоистый богхед (слева) произошел из живого вещества, а подобный войлоку оксикерит, покрывающий стены некоторых гротов в древних породах, создали подземные стихии. О том, как он выглядит под микроскопом, можно судить по фото сверху





H_f — полинафтенная фаза

G_f — графитоподобная фаза

конфигурацию. Очень интересно, что полинафтенная и графитоподобная фазы присутствуют в искусственно полученных углеводородах, например плазменной саже, которая возникает во время чрезвычайно быстрого пиролиза газообразных углеводородов при очень высокой (1500–5000°C) температуре. Причем соотношение этих фаз такое же, как в нафтидах или в таком компоненте нефти, как асфальтены.

Так зародился вопрос: как и во что будут превращаться твердые углеводородные минералы при медленном нагреве в лабораторных условиях?

Оказалось, что при небольшом нагреве, до 200–250°C, из них выделяется вода, угарный и углекислый газы, а также немного легких углеводородов. Фазовый состав начинает заметно изменяться выше 400°C. Доля полинафтенной фазы быстро, почти мгновенно, уменьшается, а доля углеродистых фаз, прежде всего графитоподобной — растет. И при этом образуется жидкая

Дифрактограммы природных и искусственных углеродистых веществ

фаза, причем ее фазовый состав вполне соответствует составу нефтей из разных месторождений! Фактически из твердых веществ вытекает нефть. Впрочем, при нагреве получается не только она, а еще и природный газ. Соотношение количества жидкости и газа зависит от того, какое место занимает данная порода в ряду «торф–графит». Например, торф дает в два раза больше газа, чем нефть. У волокнистых оксикеритов соотношение 2/3, а скажем, оленёкский богхед-уголь, почти полностью состоящий из нафтенной фазы, выделяет 80% нефти, а вес твердого остатка не превышает 11%. Различие между двумя последними минералами принципиальное: богхед — продукт распада и полимеризации жирных кислот микроорганизмов, а оксикерит образовался из неживого вещества; его находят в гигантских пустотах камерных пегматитов докембрийского возраста. Считается, что это продукт реакции метана, углекислого и угарного газа, сконденсировавшийся при снижении температуры и давления.

Из наших исследований следует несколько важных выводов. Во-первых, основные факторы образования нефти — это высокая температура и наличие в минерале полинафтенной фракции. А откуда она взялась — из распада живой материи или сформировалась иным путем — это уже не важно. То есть обе гипотезы, и биогенного, и абиогенного происхождения нефти, в равной степени правы и на верняка есть месторождения, содержащие «живую» и «неживую» нефть. Во-вторых, нефть может образовываться в любой момент времени. Уже давно высказано

предположение, что ее источником служат очаги-реакторы с температурой более 400 градусов, приуроченные к поясам глубинных разломов в земной коре. Именно таким очагом может стать залежь минерала, обогащенного полинафтенной фазой, независимо от путей ее образования. Как только тепловой поток с температурой выше 400°C встретится с этой залежью, она превратится в нефть. Полностью возможно, что это превращение не займет много времени, ведь полинафтенная фаза при таком нагреве разлагается почти мгновенно. Это предположение косвенно подтверждает тот факт, что величина теплового потока на нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождениях континентов выше мирового среднего на 10–15%. Ну а в-третьих, предполагаемая температура «главной фазы нефтеобразования», которую принимают равной 70–170°C, явно занижена.

Для того чтобы подтвердить нашу аргументацию, следует обратить внимание на места, где потоки тепла легко могут встретиться с отложениями органического вещества. В первую очередь на ум приходят вулканы. И действительно, на поверхности воды в кальдере вулкана Узон, что стоит на востоке камчатского теплового пояса, есть свежее образовавшаяся нефтяная пленка, которая дает точно такую же дифракционную картину на рентгенограмме, что и искусственная нефть, полученная после нагрева оленёкского богхеда.

Применяя рентгеновский анализ, нам удалось разгадать еще одну загадку нефти. Дело в том, что в разных нефтях содержание тяжело-

го изотопа углерода — C^{13} — различается, а выявить закономерность никак не удавалось. Казалось бы, многие факты свидетельствуют: чем древнее нефть, тем меньше в ней этого изотопа. Однако, например, нефти Пермского Приуралья из этой закономерности выпадают. Анализ нефтяных компонентов более чем ста нефтей из месторождений разного возраста — от мелового до девонского — позволил обнаружить, что содержание этого изотопа зависит вовсе не от возраста, а от количества графитоподобных фаз в нефти. В тех нефтях, где этой фазы нет, невелико и содержание тяжелого углерода. А в смолах и асфальтенах, где графитоподобной фазы больше всего, много и C^{13} .

Если теперь учесть, что фазы нефти по-разному взаимодействуют с окружающими месторождение породами, все встанет на свои места. Например, глины отлично сорбируют асфальтены. За миллионы лет эта фракция из нефти будет сведена на нет, а с ней уйдет и тяжелый углерод, и тогда старая нефть действительно будет «легкой». Если же асфальтены и смолы сорбируются плохо, зависимость от возраста будет нарушена. Свой вклад вносит и миграция нефти, которая тоже уменьшает концентрацию C^{13} . Получается, что этот изотоп не всегда помогает устанавливать возраст нефти, однако его распределение представляет большой фундаментальный интерес для решения проблем происхождения нефти и процессов ее трансформации.

Доктор химических наук
Ю.М. Королев



ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

