

OBECNY STAN WIADOMOŚCI O POCHODZENIU ROPY NAFTOWEJ

W OSTATNICH latach obserwuje się duże zainteresowanie zagadnieniem pochodzenia ropy naftowej. Wiąże się to ściśle ze wzrostem znaczenia ropy naftowej jako surowca energetycznego oraz źródła coraz większej ilości surowców dla przemysłu chemicznego. Rozwiązanie zagadnienia pochodzenia ropy stwarza perspektywę rozwoju metod poszukiwania jej nowych złóż, a ponadto skłania do przypuszczenia, że umożliwi to opracowanie sposobów przemysłowej produkcji ropy lub podobnych do niej produktów. Ten ostatni aspekt jest szczególnie interesujący — wiąże się z możliwością wyeliminowania groźby wyczerpania zasobów tego cennego surowca.

Na ostatnim, VI Światowym Kongresie Naftowym (Frankfurt, czerwiec 1963) zagadnienie genezy ropy dominowało w pracach referowanych i dyskutowanych w grupie problemowej „geochemia organiczna”. Ponadto było ono poruszane w sekcji V, poświęconej chemii ropy naftowej.

Zagadnienie genezy ropy naftowej jest trudne. O trudności problemu najdobitniej świadczy fakt, iż pomimo ogłoszenia w okresie blisko stuletnim wielu prac jemu poświęconych, ani jedna z zawartych w nich hipotez nie może być traktowana jako sprawdzona i obowiązująca. Obecnie powszechna jest opinia, iż ro-

pa jest produktem pochodzenia biogenicznego. Znamienne jest jednak, że na ostatnim światowym kongresie obok prac dostarczających dalszych dowodów dla biogenicznej hipotezy, w jednym referacie rozważano możliwości powstania ropy na drodze niebiogenicznej (11).

RENESANS HIPOTEZY O NIEBIOGENICZNYM POCHODZENIU ROPY?

Zdaniem autora wspomnianego referatu (11) w atmosferze każdego ciała niebieskiego istnieją warunki odpowiednie do tego, aby z prostych gazów: H_2 , CO_2 , CH_4 mogły powstać związki organiczne. Te stosunkowo proste organiczne cząsteczki traktowane są przez autora jako pramateria ropy naftowej.

Hipoteza o niebiogenicznym pochodzeniu ropy od czasów Mendelejewa nie znajdowała wielu zwolenników wobec znacznej ilości faktów, przemawiających za związkami ropy z przyrodążywioną. Być może hipoteza ta doczeka się renesansu, o ile kosmochemia potwierdzi, sygnalizowane już teraz w literaturze jako bardzo prawdopodobne, istnienie związków organicznych na ciałach niebieskich, na których życie nie istnieje.

Wśród zwolenników hipotezy biogenicznego pochodzenia ropy przeważa zdanie, że pramaterią ropy była flora i fauna olbrzymich zbiorników wodnych minionych epok geologicznych. Powstaje wobec tego pytanie, jakie składniki owej biogenicznej masy były prekursorami ropy naftowej? Problem ten usiłowano rozwiązać w oparciu o roboczą hipotezę zakładającą, że skład organicznej masy złóż sedymentacyjnych, powstałych przed kilkudziesięciu lub kilkuset milionami lat, jest podobny do składu chemicznego materiału organicznego, tworzonego obecnie przez przyrodę. Odpowiedź na pytanie, czy tak jest istotnie mogą dać jedynie badania z zakresu biochemii organizmów minionych okresów geologicznych. Prace z tej dziedziny były referowane na VI Światowym Kongresie Naftowym przez Abelsona (1).

Zdaniem tego autora istnieją podstawy ku temu, by sądzić, iż główne procesy biochemiczne są niezmiennie, wobec czego prekursorów ropy naftowej należy szukać wśród znanych obecnie składników biochemicznych morskich organizmów zwierzęcych i roślinnych.

PROBLEM PRZEMIAN SUBSTANCJI BIOCHEMICZNYCH W ROPE NAFTOWĄ

W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono temu problemowi. Przeprowadzono badania laboratoryjne, zmierzające do uzyskania składników rop z typowych składników materiału biogenicznego — lipidów, aminokwasów, cukrów itp. Za udowodniony należy uznać związek genetyczny między chlorofilem a porfirynami naftowymi. W rozważaniach nad zagadnieniem przemian substancji biochemicznych w ropę, brano również pod uwagę węglowodory występujące w żywych organizmach. Stwierdzono mianowicie, iż pewne żywe organizmy, a także materiał organiczny młodych złóż sedymentacyjnych zawiera węglowodory, zresztą w ilościach nieznacznych. Skłoniło to do przypuszczeń, iż ropa jest produktem akumulacji tych węglowodorów.

Zwolennicy tej hipotezy stoją jednak przed znacznymi trudnościami wyjaśnienia, w jaki sposób węglowodory produkowane przez żywe organizmy, reprezentujące wąski zakres ciężarów drobinowych i niemal wyłącznie strukturę parafinową, uległy przeobrażeniu w skomplikowaną mieszaninę związków o różnorodnej strukturze i bardzo różnej ilości atomów węgla w cząsteczce (od kilku do kilkuset, a nawet do dwu tysięcy — 5). Temu problemowi poświęcony był na ostatnim kongresie jeden z referatów (4).

Autorzy — Colombo, Denti, Sironi przedstawili wyniki badania wpływu promieniowa-

nia γ i strumieni neutronów na proste węglowodory (heptan, cykloheksan, benzen) oraz na ropy naftowe. Badania prowadzono w warunkach zbliżonych do panujących w skałach osadowych, tj. w obecności wilgotnych piaskowców, wapieni lub glin. Stwierdzono, że w tych warunkach obok znacznej ilości produktów gazowych o dużej zawartości wodoru i węglowodorów nienasyconych, powstają produkty o bardziej złożonej budowie szkieletu węglowego, niż w materiale wyjściowym.

Wyniki swoich doświadczeń autorzy interpretują następująco: substancje organiczne, a szczególnie węglowodory, występujące w skorupie ziemskiej, mogły powstać ze znacznie prostszych form, przy czym działanie pierwiastków promieniotwórczych, zawartych w skałach osadowych, mogło odegrać rolę decydującą w tym procesie. Przemawia to za — dotychczas mało popularną wśród autorów zajmujących się zagadnieniem genezy ropy naftowej — koncepcją powstania form złożonych z prostych kosztem energii dostarczanej z zewnątrz. Badania Colombo i współpracowników dowodzą ponadto, że woda odgrywa ważną rolę w procesach spowodowanych działaniem promieni γ i strumienia neutronów na węglowodory i ropy naftowe. W jej obecności zarówno wydajność węglowodorów nasyconych, jak i żywic, asfaltenów, karbenów w produkcji reakcji — są wyższe. Wyniki tych badań aktualizują znaną już, lecz nie zawsze uznawaną koncepcję o roli wody, jako źródła wodoru w procesach geochemicznych.

W badaniach nad rodzajami substancji, mogącymi stanowić pramaterię ropy naftowej, wiele uwagi poświęcono lipidom, a szczególnie kwasom tłuszczowym. Mechanizm przemiany kwasów tłuszczowych w węglowodory został zbadany i potwierdzony. Polega on na dekarboksylacji kwasów i prowadzi do powstania węglowodorów, zawierających 13, 15, 17 i 19 atomów węgla, gdyż większość występujących w przyrodzie ożywionej kwasów zawiera parzystą ilość 14, 16, 18 i 20 atomów węgla. Wskutek utraty grupy karboksylowej przez pochodzące z wosków estry i alkohole o ilości atomów węgla powyżej C_{22} , powstają węglowodory parafinowe o nieparzystej ilości atomów węgla, wyższej od C_{21} . Jednak w ropie obok takich węglowodorów występują również parafiny o parzystej ilości atomów C, przy czym w niektórych ropach w ilości nie mniejszej niż nieparzyste (10). Ich obecność trudno wytłumaczyć mechanizmem dekarboksylacji kwasów tłuszczowych. Tak więc wyjaśnienie pochodzenia składników rop naftowych nawet o najprostszej budowie napotyka na znaczne trudności.

W jednym z referatów (2) na ostatnim kongresie naftowym doniesiono o wydzieleniu z rop naftowych węglowodorów izoparafinowych o strukturze izoprenoidów. Mianem izopreno-

idów określa się związki zawierające jedną lub kilka grup o budowie szkieletu węglowego izoprenu czyli 2-metylobutadienu 1,3. W kilku-nastu ropach, pochodzących ze złóż różniących się wiekiem i cechami litologicznymi, stwierdzono obecność 7 węglowodorów tego typu, zawierających od 14 do 21 atomów węgla. Wydzielono je w ilości do 2,5% licząc na ropę. W tabeli wymieniono te węglowodory, które wydzielono w największej ilości. Struktura izoprenowa jest typowa dla substancji, występujących w organizmach roślinnych lub zwierzęcych — terpenów, karotenoidów, chlorofilu, witaminy A, E i K, wreszcie węglowodorów nienasyconych — likopenu i skwalenu. One to mogą być prekursorami izoprenoidów naftowych.

Do węzłowych zagadnień geochemii ropy naftowej należy problem pochodzenia najliczniej reprezentowanych w ropach węglowodorów naftenowych oraz aromatycznych. Problem jest tym trudniejszy, iż w materiale biogenicznym nie znaleziono form o podobnym szkielecie węglowym. Jedynym wyjątkiem są rozpoznańskie w przyrodzie ożywiającej sterydy, które traktuje się jako źródło występujących w ropie (12), zresztą w nieznacznej ilości, węglowodorów o strukturze perhydrocyklo-pentanofenantrenu.

Brana jest również pod uwagę możliwość powstania węglowodorów naftowych i aromatycznych z nienasyconych kwasów tłuszczowych, których znaczne ilości stwierdzono w planktonie. Jest wysoce prawdopodobne, że po obumarciu komórek tworzą się wśród cząsteczek kwasów tłuszczowych, wiązania poprzeczne,

które ostatecznie prowadzą do powstania związków policyklicznych (1). Hipoteza o wspólnym pochodzeniu węglowodorów aromatycznych i naftenowych jest tym bardziej interesująca, że znajduje potwierdzenie w pewnych danych analitycznych dotyczących składu rop naftowych. Stwierdzono (9) bowiem, że w kilkudziesięciu polskich ropach węglowodory aromatyczne i naftenowe (o temp. wrzenia powyżej 330 C) występują w pewnej określonej proporcji. Proporcja ta, obliczona w procentach wagowych, zmienia się w wąskim zakresie od 1 do 2.

Dla wielu hipotez genezy ropy naftowej charakterystyczna jest tendencja traktowania chemizmu ropotwórczego procesu jako pewnej ilości odrębnych, przebiegających niezależnie od siebie, procesów przekształcania poszczególnych składników biogenicznej masy w odrębne składniki ropy. Wyniki badań składu chemicznego młodych złóż sedimentacyjnych skłaniają jednak do przypuszczenia, iż składniki biochemiczne, stanowiące po obumarciu komórek, zespół reaktywnych i nietrwałych substancji, reagują wzajemnie w okresie diagenetycznym złóż, tworząc produkt o złożonej budowie chemicznej. Produkt ten, stanowiący właściwą pramaterię ropy, dopiero w okresie katagenezy ulega stopniowej przemianie w ropę naftową.

Podobny pogląd reprezentował na ostatnim kongresie naftowym autor jednego z referatów (7). W przedstawionych przezeń badaniach otrzymano produkt podobny do kerogenu przez ogrzewanie mieszaniny ligniny i celulozy z wodą. Produkt ten łatwo ulegał w 400 °C

NIEKTÓRE IZOPRENOIDY ZNALEZIONE W JEDNEJ Z ROP AMERYKAŃSKICH (2)

Wzór strukturalny	Zawartość w ropie w % wag.
<p>2, 6, 10, 14—czterometylopentadekan (pristan)</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & -\text{CH} & -(\text{CH}_2)_3 & -\text{CH} & -(\text{CH}_2)_3 & -\text{CH} & -(\text{CH}_2)_3 & -\text{CH} & -\text{CH}_3 \\ & & & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \end{array}$	0,5
<p>2, 6, 10, 14—czterometyloheksadekan (fitan)</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & -\text{CH} & -(\text{CH}_2)_3 & -\text{CH} & -(\text{CH}_2)_3 & -\text{CH} & -(\text{CH}_2)_3 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_3 \\ & & & & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \end{array}$	0,2
<p>2, 6, 10—trójmetylotridekan</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & -\text{CH} & -(\text{CH}_2)_3 & -\text{CH} & -(\text{CH}_2)_3 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_3 \\ & & & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & \end{array}$	0,2
<p>2, 6, 10—trójmetylododekan (Farnesan)</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & -\text{CH} & -(\text{CH}_2)_3 & -\text{CH} & -(\text{CH}_2)_3 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_3 \\ & & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \end{array}$	0,2

pyrolizie, wytwarzając mieszaninę podobną do ropy naftowej obok pewnej ilości substancji węglonej. Pierwszy etap, prowadzący do wytworzenia kerogenu, należało by traktować jako próbę odtworzenia procesów, przebiegających we wczesnym stadium formowania się złóż sedymentacyjnych. Etap drugi — pyroliza otrzymanego produktu — to, być może, proces podobny do przemian katagenetycznych organicznego materiału złóż.

Zdaniem autorów niniejszego referatu bardziej zaawansowany jest w badaniach nad odtworzeniem prawdopodobnych procesów katagenetycznych ośrodek, kierowany przez prof. A. F. Dobrianskiego. A. F. Dobrianski, wybitny przedstawiciel geochemii ropy naftowej, kierownik katedry Leningradzkiego Uniwersytetu, zajmuje się obecnie realizacją przemian różnych typów substancji organicznej, a szczególnie różnych bituminów, w ropę naftową. Jego badania uwzględniają nie tylko wpływ temperatury, ale przede wszystkim działanie katalityczne składników złóż osadowych. Niestety wyniki prac tego ośrodka nie były referowane na kongresie.

POSZUKIWANIE ANALOGII W SKŁADZIE CHEMICZNYM RÓŻNYCH FORM BITUMINÓW, WYSTĘPUJĄCYCH W SKORUPIE ZIEMSKIEJ

Obecnie prowadzi się wiele badań nad składem chemicznym różnych bituminów. Jeden z aspektów tych badań polega na poszukiwaniu analogii w składzie chemicznym różnych form bituminów i ropy naftowej. Wykrycie takich analogii mogło by przyczynić się do wyjaśnienia zagadnień związanych z genezą ropy naftowej, szczególnie z procesem jej akumulacji. Zagadnieniom tym wiele uwagi poświęca Instytut Geologiczny (WNIGRI) w Leningradzie. Jeden z fragmentów tego zagadnienia opracowywany jest również w Instytucie Geologicznym w Warszawie (8).

Na VI Kongresie Naftowym referowano dwie prace, poświęcone badaniom porównawczym bituminów, a między nimi i ropy naftowej. W badaniach tych stosowano technikę chromatograficzną, termografię różnicową oraz spektrofotometrię podczerwieni i ultrafioletu (3, 6). Wyniki, przedstawione w owych referatach, nie wydają się jednak dostateczne dla formułowania uogólnień.

PERSPEKTYWY DALSZYCH BADAŃ NAD ZAGADNIENIEM POCHODZENIA ROPY NAFTOWEJ

Jak wynika nawet z fragmentarycznego i pobieżnego opisu problemu pochodzenia ropy naftowej, obecny stan wiadomości charakteryzuje mnogość hipotez, niejednokrotnie sprzecznych całkowicie ze sobą. Ten stan rze-

czy jest jednak zrozumiały, jeśli weźmie się pod uwagę, że usiłowania zacierają do odtworzenia procesów, które przebiegały wiele milionów lat temu i to w głębi skorupy ziemskiej, i doprowadziły do powstania produktu o składzie chemicznym znanym dotychczas jedynie fragmentarycznie.

Ostatnie jednak lata cechuje żywiołowy rozwój instrumentalnych metod analitycznych w chemii, w wyniku którego nastąpił znaczny postęp w metodach analizy rop naftowych oraz w gromadzeniu materiału analitycznego. Już obecnie znany jest szczegółowo skład chemiczny niskocząsteczkowej części rop naftowych (benzen), zdobyto również wiele informacji o składzie tej części rop, którą tworzą substancje o średnim ciężarze drobinowym (nafta, oleje). W najbliższych latach prawdopodobnie zostanie wyjaśniony również problem składu części wysokocząsteczkowej. Już dotychczasowe wyniki ujawniły pewne prawidłowości w składzie chemicznym badanych rop. Konfrontacja tego rodzaju danych z hipotezami genezy ropy naftowej pozwoli niewątpliwie na eliminację wielu z nich, co uznać należy za etap konieczny w opracowaniu teorii pochodzenia ropy naftowej.

LITERATURA

1. Abelson Ph. H. — Organic Geochemistry and the Formation of Petroleum VI World Petroleum Congress., Sec. I, Paper 41, PD 1.
2. Bendoraitis J. G., Brown B. L., Hepner L. S. — Isolation and Identification of Isoprenoids in Petroleum. *Ibid.*, Sec. V, Paper 15.
3. Buchta H., Leutner R., Wieseneder H. — The Extractable Organic Matter of Sediments of the Vienna Basin. *Ibid.*, Sec. I, Paper 8, PD 1.
4. Colombo U., Denti E., Sironi G. — Radiation Effects on Hydrocarbons — A Geochemical Study. *Ibid.*, Sec. I, Paper 28, PD 1.
5. Dean R. A., Whitehead E. V. — The Composition of High Boiling Petroleum Distillates a. Residues. *Ibid.*, Sec. V, Paper 9.
6. Gaertner H., Schmitz H. — Organic Matter in Posidonia Shales as an Indication of Residual Oil Deposit. *Ibid.*, Sec. I, Paper 21, PD 1.
7. Gillet A. — Recherches Experimentales sur la Diagenese geochemique des Matieres Organiques Fossiles. *Ibid.*, Sec. I, Paper 6, PD 1.
8. Gondék B. — Opracowanie metody oznaczania śladowych ilości bituminów w skałach. Praca niepublikowana (Zakład Ropy i Gazu IG).
9. Kisielow W., Marzec A. — Einige Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung polnischer Erdöle und ihre geochemische Bedeutung. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 37, 163, 1963.
10. Martin R. L., Winters J. C., Williams J.A. — Composition of Crude Oils by Gas Chromatography: Geological Significance of Hydrocarbon Distribution. *Ibid.*, Sec. V, Paper 13.
11. Mueller G. — Properties of Extraterrestrial Hydrocarbons and Theory of Their Genesis. *Ibid.*, Sec. I, Paper 29, PD 1.
12. O'Neal M. J., Hood A. — Mass Spectrometric Analysis of Polycyclic Hydrocarbons. Paper presented before the Division of Petroleum Chemistry, Am. Chem. Society. September 17, 1956.

SUMMARY

The author discusses the always real problem of the origin of petroleum. Among various hypotheses concerning this origin that representing opinion that the petroleum is a product of biogene origin is most widespread. However, along with this hypothesis, a hypothesis of inorganic origin of petroleum is also taken into consideration.

The author gives some views on this problem, represented during the VI World Petroleum Congress in Frankfurt.

РЕЗЮМЕ

Автор обсуждает все еще нерешенную проблему происхождения нефти. Из большого числа гипотез по генезису нефти, в настоящее время наибольшее распространение получила гипотеза, утверждающая, что нефть является продуктом биогенного происхождения. Однако, наряду с этой гипотезой принимается возможность образования нефти небиогенным путем.

Автор приводит также взгляды, представленные на VI Нефтяном Конгрессе во Франкфурте.