

Popření biologického zdroje ropy

J. F. KENNEY

Spojený Ústav fyziky země - Ruské akademie věd; Plynové zdroje Corporation, 11811 severní dálnice, Houston, TX 77060, U.S.A.

AC. Ye. F. SHNYUKOV

Národní akademie věd Ukrajiny; Vladimirskaya Street 56, 252.601 Kyjev, Ukrajina

V. A. KRAYUSHKIN

Ústav geologických věd; O. Gonchara Street 55-B, 01054 Kyjev, Ukrajina

I. K. KARPOV

Ústav geochemie - Ruské akademie věd; 1A Favorskii Street, 664.033 Irkutsk, Rusko

V. G. KUTCHEROV

Ruská státní univerzita ropy a zemního plynu; Leninskii představa 65,117.917 Moskva, Rusko

I. N. PLOTNIKOVA

Státní ropné společnosti Tatarstánu (TatNeft S.A.); Ulice Butlerov 45-54, 423.020 Kazan, Tatarstán, Rusko

1. Úvod.

Protože zákony termodynamiky nedovolují spontánní vývoj tekutých uhlovodíků za podmínek teploty a tlaku charakteristických pro zemskou kůru Země, je zřejmé, že není také možné očekávat, že se objeví opodstatněné vědecké důkazy, které by naznačovaly, že by k tomu mohlo dojít. Vskutku, dodnes neexistuje žádný takový důkaz.

Nicméně překvapivě jsou stále zveřejňovány různá "potvrzení", že přírodní ropa se nějak vyvíjí (zázračně), z biologické hmoty. V tomto krátkém článku jsou tato sdělení krátce podrobena vědeckému zkoumání a ukazujeme, že nezasluhují uznání a jsou odmítnuta.

Doklady, které mají dokazovat nějakou spojitost mezi přírodní ropou a biologickou hmotou spadají zhruba do dvou tříd:

"vypadá podobně → pochází z" a

"podobné (a přitom současně nejasné)-vlastnosti → pochází z".

Důkazy jako "podobný jako → pochází z" označuje jasnou řadu nesmyslů: argumentuje se tím, že určité molekuly nacházené v přírodní ropě „vypadají podobně“ jako některé jiné, které se nalézají v biologických systémech a proto první musí pocházet z posledně jmenovaných. Takové představy jsou podobné tvrzení, že sloní kly se vyvíjejí díky tomu, že zvířata jedí klavírní klávesy.

V některých případech se podle použití postupu "vypadá podobně → pochází z" tvrdí, že určité molekuly nacházené v přírodní ropě jsou ve skutečnosti biologické molekuly a vyvíjejí se pouze v biologických systémech. Těmto molekulám se dávají často falešná jména „biomarkerů“.

Vědecké uvedení na pravou míru musí být provedeno jednoznačně. **Nikdy nebyly zjištěny jakékoliv skutečně biologické molekuly v ropě s výjimkou nečistot.** Ropa je vynikajícím rozpouštědlem pro sloučeniny uhlíku: v usazeninách, ze kterých se často získává, vyluhuje z okolí větší či menší množství uhlíkatých látek včetně biologické drti. Takové znečištění ale nesouvisí s ropnými rozpouštědly.

Tvrzení o „bioindikátorech“ bylo jednoznačně popřeno nálezem těchto molekul ve starých neorganických (abiotických) meteoritech a v řadě dalších případů také laboratorní syntézou za podmínek, které napodobovaly přírodní prostředí. V následující diskusi probíráme zvláště molekuly porfyrinů a izoprenoidů, protože v řadě tvrzení "*vypadá podobně* → *pochází z*" byly použity tyto sloučeniny.

Tvrzení o biologickém původu ropy založené na "*podobné (a současně nejasné)-vlastnosti* → *pochází z*" také zahrnují rozmanité a podivné jevy se, kterými osoby, které nepracují přímo v dané vědecké specializaci, nejsou seznámeny. Sem spadají výroky:

1. O "*liché - sudé nerovnováze v množství*",
2. O "*izotopech uhlíku*" a
3. O "*optické aktivitě*".

"Lichá - sudá nerovnováha v množství" prokazatelně nesouvisí s jakýmikoliv biologickými vlastnostmi. Druhé tvrzení o "izotopech uhlíku" závisí na měření obskurních vlastností uhlíku tekutin, které nelze považovat za důkaz původu. "Optická otáčivost" si zaslouží zvláštní poznámku; protože pozorování optické otáčivosti v přírodních olejích bylo po léta halasně vyhlašováno jako "důkaz" "biologického původu" ropy.

Tato tvrzení byla jednoznačně popřena před desítkami let při pozorování optické otáčivosti v ropných látkách extrahovaných z uhlíkatých meteoritů. Navíc nedávný rozbor, který vyřešil dřívější mimořádný problém vzniku optické otáčivosti v abiotických tekutinách, potvrdil, že jev optické otáčivosti je nevyhnutelným termo -dynamickým důsledkem fázové stability vícesložkové kapaliny za vysokých tlaků. Tím je pozorování optické otáčivosti v přírodní ropě zcela v souladu s výsledky analýzy termodynamické stability systému vodíku a uhlíku [H-C], které stanoví, že uhlovodíkové molekuly, které jsou těžší než metan a zejména tekuté uhlovodíky se spontánně vyvíjejí pouze za vysokých tlaků, srovnatelnými s podmínkami pro vznik diamantů.

Pro popření rozmanitých nesprávných tvrzení o domnělém spojení ropy a biologické hmoty existují dva mimořádně důležité důvody: je to výzkum uhlíkatých látek z uhlíkatých meteoritů a znalost reakčních výsledků Fischer-Tropschova postupu. Vzhledem k jejich významu je namístě krátká diskuse.

1.1 Uhlíkaté meteority.

Uhlíkaté meteority, včetně zejména uhlíkatých chondritů, jsou meteority, jejichž chemické složení zahrnuje uhlík v množstvích od několika desetin procent až na přibližně 6 procent hmotnosti.¹⁻⁵ Stáří uhlíkatých meteoritů je obvykle 3-4,5 miliardy let a jejich původ jasně abiotický. Nerostné stavby v těchto horninách potvrzují, že uhlíkaté meteority existovaly za velmi nízkých teplot, mnohem pod bodem tuhnutí vody, od doby jejich původní tvorby.

Takováto tepelná historie uhlíkatých meteoritů zamítá veškerou možnost, že by někdy na nich existoval život, nebo biologická hmota⁶. Důkazy získané z vědeckých výzkumů uhlíkatých látek v uhlíkatých meteoritech popírají veškerá tvrzení, která prosazují spojení mezi přírodní ropou a biologickou hmotou.

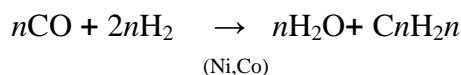
Větší část uhlíkatých látek uhlíkatých meteoritů se skládá z uhlovodíků, jak v tuhé, tak i v kapalné formě.^{1, 5, 7, 8} Avšak ropné látky obsažené v uhlíkatých meteoritech nelze považovat za původce

přírodní ropy, která se nachází v blízkosti povrchu zemské kůry. Zahřátí, které nevyhnutelně doprovázelo meteoritický dopad během akreční tvorby Země, by téměř jistě způsobilo rozklad většiny uhlovodíkových molekul uzavřených v meteoritech. Uhlíkaté meteority byly zdrojem uhlíku na Zemi (byť byly doručovány ve formě uhlovodíků), ale ne pozemských uhlovodíků nebo přírodní ropy. (Pochody, kterými se vyvíjely uhlovodíky z původních látek na Zemi, jsou popsány v následující kapitole).

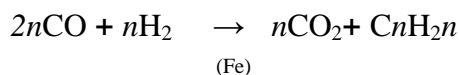
1.2 Fischer-Tropschův postup

Fischer-Tropschův postup je neznámější průmyslovým způsobem syntézy uhlovodíků a je používán více než sedmdesát pět let. Ve Fischerově-Tropschově potupu se slučuje oxidu uhelnatý a vodík při podmínkách přibližně 150 bar a 430°C, v přítomnosti ThO₂, MgO, Al₂O₃, MnO, jílu a katalyzátorů Ni, Co a Fe. Reakce probíhají následovně:

Když se použije jako katalyzátor Ni a Co, Fischer-Tropschova syntéza postupuje podle reakce:



Pokud se použije jako katalyzátor Fe, Fischer-Tropschova syntéza postupuje podle reakce:



Výnos Fischer-Tropschova procesu je přibližně 200 g uhlovodíků ze směsi 1 m³ CO a H₂. Během druhé světové války byla široce používána výroba kapalných paliv Fischer-Tropschovým postupem v Německu; v roce 1943 bylo vyrobeno přibližně 600 000 t syntetického benzínu.

Reakční výtvoři Fischer-Tropschova postupu jsou v termo-dynamických podmínkách jejich syntézy metastabilní. Při tlaku přibližně jen 150 bar a 700 K (ca 427°C) je rozpad kapalných uhlovodíků nevyhnutelný. Proto jsou během průmyslové okamžitě chlazeny a přemístěny do podmínek nižšího tlaku. Přírodní prostředí nenapodobuje přesně ovládaný a řízený průmyslový, Fischer-Tropschův pochod a nelze jej uvažovat pro tvorbu přírodní ropy.

2. Zavádějící důkazy "biomarkerů": přítomnost porfyrinů v ropě a podobně izoprenoidů, pristanu, fytanu, chlorinů, terpinů, cholestanu, atd. nepřináší důkazy o biologickém původu nafty

Téměř ve všech učebnicích v anglickém jazyce, které si touží vyniknout při výkladu ropné geologie, se dočteme rozmanitých tvrzení o tom, že přítomnost některých molekul v přírodní ropě představuje "záznamy" nebo dokonce "důkaz", že ropa se vyvinula z biologické hmoty.

Molekuly, které se uvádějí jako důkaz biologické „stopy“ zahrnují porfyriny, izoprenoidy, pristan, fytan, cholestan, terpiny a chlorin. Bližší šetření ukázalo tato tvrzení jako bezpředmětná. Pristan a fytan jsou jednoduše rozvětvenými alkany třídy izoprenoidů. Cholestan, C₂₇H₄₈, je pravý, vysoce redukovaný uhlovodík, ale nemůže být zaměňován s oxidovanou, biotickou molekulou cholesterolu. Cholestan a cholesterol mají podobné geometrické struktury, sdílejí podobnou kostru uhlíku; zde podobnost končí. Cholestan je významnou složkou přírodní ropy; cholesterol ne. Krom toho Fischer-Tropschova syntéza produkuje izoprenoidy, včetně fytanu a pristanu.

Materiál skutečně biogenního původu, jako například fosilní spóry nebo pyl, bývá skutečně často pozorován v ropě a je příliš často nesprávně označen jako "bioindikátor". Údajně naznačuje spojení mezi přírodní ropou a biologickými látkami. Pečlivý výzkum potvrdil, že takovéto látky byly vylouženy do roztoku surové ropy z pohřbených organických látek z (typicky usazeninových) ložiskových hornin, ze kterých byl čerpán olej.^{9,10}

Naopak nesporné biologické látky, jako jsou například výtrusy a pyl, nacházené v ropě lze považovat za "abiomarkery" původu ropy. Na příklad surová ropa v permských horninách zkoumaná v Tatarstánu v Rusku, vždy obsahuje nejen permské výtrusy a pyly, ale také starší výtrusy a pyly například z karbonu, devonu a starohor. V té samé oblasti a i v jiných částech geologické provincie Volha-Ural, surové oleje v karbonských usazeninách se vyznačují koncentracemi spór karbonského až starohorního stáří a surové oleje z devonských pískovců sporami devonského až starohorního stáří.^{9,11}

Porfyriny, izoprenoidy, terpeny a chloriny z přírodních rop byly pozorovány v látkách extrahovaných z padesáti čtyřech meteoritů, včetně chondritů amfoterních meteoritů (Chainpur, Ngavi, Semarkona), bronzitových chondritů (Cha-ris, Ghubara, Kulp, Tieschitz), uhlíkatých chondritů ze všech čtyř petrologických tříd (Alais, Bali, Bells, Cold Bockveld, Eracot, Felix, Groznaia, Haripura, Ivuna, Kaba, Kainsaz, Ka-roonda, Lance, Mighei, Mokoia, Murchison, Murrey, Orgueil, Ormans, Pseudo, Renazzo, Santa Cruz, St.Capraix, Staroye Boriskino, Tonk, Vigarano, Warrenton), enstatitických meteoritů (Abee, Hvittis, Indarkh), hyperstenických chondritů (Bishunpur, Bruderheim, Gallingeberge, Holbrook, Homestead, Krymka), železných meteoritů (Arus (Yardymli), Burgavli, Canyon Diabolo, Odessa, Toluca), aubritických meteoritů (Norton County) a ureilitických meteoritů (Dyalpur, Goalpara, Novo Urei).^{9,12,13}

Pozorování podobných molekul v meteoritech jednoznačně popírají tvrzení, že přítomnost těchto molekul může být důkazem biologického původu. Protože zvláště úporná (a zejména chybná) jsou tvrzení o porfyrinech pozorovaných v přírodní ropě, pojednáme tyto molekuly ve větších detailech.

Porfyriny zahrnují třídu molekul označovaných jako cyklické ionofory, speciální třídu polydentatních (více vazebných?) ligandů pro kovy. Porfyriny jsou těžké, přibližně rovinné, chelátotvorné molekuly, v biotických a abiotických systémech. Několik porfyrinových molekul má zvláštní biologický význam: vitamin B₁₂; chlorofyl, zprostředkovatel fotosyntézy rostlin a hem, molekula porfyrinové složky proteinu hemoglobinu, který je zodpovědný za transport kyslíku v krvi savců. Jako příklad molekulární hmotnosti porfyrinů, má hemoglobin empirický chemický vzorec, [C₇₃₈H₁₁₆₆O₂₀₈N₂₀₃S₂Fe]₄. **Ani vitamin B₁₂, ani chlorofyl, ani hem (ani hemoglobin), ani jakýkoliv biotický porfyrin nikdy nebyl pozorován jako součást přírodní ropy.**

Porfyrinové molekuly v přírodní ropě mají různé boční skupiny, než má chlorofyl nebo hem. Středový kovový prvek v chlorofylovém chelátu je vždy hořčík, v hemu je to železo. V porfyrinových molekulách, které se nachází v přírodní ropě, ústřední kovovým prvkem chelátu je obvykle vanad nebo nikl.

Jak bylo uvedeno, porfyrinové molekuly se vyvíjejí, jak biologicky tak i abiologicky (nebiologicky). V šedesátých a v sedmdesátých letech minulého století byly stejné molekuly, jaké se nacházejí v pozemské přírodní ropě pozorovány v uhlovodíkových fluidech z uhlíkatých meteoritů.

Pozorování ropných typů porfyrinů v uhlovodíkových kapalinách extrahovaných z uhlíkatých meteoritů bylo nejsilnějším důkazem popírajícím tvrzení, že tyto molekuly "svědčí" o spojení ropy s biologickou hmotou. Navíc po pozorování porfyrinů v uhlíkatých meteoritech, byly porfyriny ropného typu syntetizovány laboratorně, při napodobení chemických, termodynamických abiotických podmínek v meteoritech.^{8,14}

"Porfyrinový důkaz" byl popřen při zkoumání uhlíkatých meteoritů přibližně před třiceti lety což je dobře známé celému okruhu vědců, kteří pracují ve výzkumu ropy. Každá sloučenina označená jako "biomarker" a v jiném případě neidentifikovaná jako znečištění, byla buďto pozorována ve fluidech z meteoritů, nebo syntetizována v laboratořích za podmínek srovnatelných se zemskou kůrou, nebo obojí.

Bez ohledu na tato vědecká fakta a všeobecné znalosti o tomto problému, každá učebnice publikovaná v anglickém jazyce, která se údajně zabývá geologií ropy, včetně těch, které jsou citovány výše, stále opakuje staré a nepravdivé tvrzení, že přítomnost (*abiotických!*) porfyrinů v přírodní ropě je důkazem pro její původ z biologické hmoty.^{15,17} Takovéto tvrzení, třicet let poté co bylo prokázáno jako vědecky neudržitelné, musí být čistě a jednoduše označeno za intelektuální podvod.

3. Důkazy množství typu "sudý - lichý", které zahrnují malou nerovnováhu relativní četnosti lineárních uhlovodíkových molekul s lichým počtem uhlíkových atomů, oproti homologickým, které obsahují sudý počet.

Tvrzení o nerovnováze lineárních molekul, které obsahují sudý a lichý počet atomů uhlíku je dalším druhem odůvodňování typu: "složky přírodní ropy mají stejné vlastnosti jako složky biologických systémů takovým nebo jiným způsobem a proto se musela ropa vyvinout z biologické hmoty." Žádný inteligentní „náctiletý“ student například z ruského, německého, nizozemského nebo švýcarského gymnázia, by nesouhlasil s takovými úvahami. Nicméně taková tvrzení jsou běžně uvedena v učebnicích ropné geologie v anglickém jazyce. Jsou uvedena neoprávněně a neopodstatněně.

Přírodní ropa je směsí uhlovodíkových molekul několika tříd. Nejobvyklejší třídou molekul v ropě jsou normální alkany, nebo n-alkany, které mají chemický vzorec C_nH_{2n+2} a řetězci podobné struktury (jak je uvedeno v prvním článku). Například má stavbu uvedenou schematicky na obr. 1. Ve skutečnosti, neleží atomy uhlíku přesně na přímce; obrázek n-oktanu, který lépe představuje jeho geometrické vlastnosti je uveden na obr. 2, kde je $n-C_8H_{18}$ představen jako třírozměrný kuličkový a tyčkový model



Obr. 1 Symbolické znázornění molekuly normálního oktanu, $n-C_8H_{18}$.



Obr. 3 Jednoduchý sacharid $n-C_8H_{18}O_8$



Obr. 2 Zobrazení normálního oktanu $n-C_8H_{18}$ pomocí kuliček a tyček (stick & ball)

(stick & ball). Nicméně na obou obrázcích je jasně zobrazen přímkový a řetězovitý vzhled n-alkanové molekuly.

Podobně jako cyklohexan, jak je popsáno v prvním článku, uhlohydrát $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ má geometrický vztah k jedné či více biologických molekul při nahrazení některých vodíkových atomů radikály OH. Konkrétně pokud je jeden z atomů vodíku na každém atomu uhlíku v $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ nahrazen OH radikálem je výsledkem molekula sacharidu $n\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{O}_8$ jak ukazuje obr. 3, tj. jednoduchý cukr který souvisí s fruktózou (a jejíž chemický potenciál je přibližně o 2500 cal *nižší* než u n- oktanu).

Výskyt lineárních uhlovodíků, které zahrnují přírodní ropné, řetězové n-alkany se projevuje drobné nevyváženosti v četnosti, která upřednostňuje molekuly s lichým počtem atomů uhlíku v porovnání s molekulami, které obsahují sudé číslo. Podobně výskyty lineárních biologických molekul, jako například s řetězci podobných sacharidů, vykazují také podobnou drobnou nevyváženost molekul s lichým počtem atomů uhlíku, opět ve srovnání s molekulami se sudým číslem. Na základě této nevelké a poněkud tajemné podobnosti se tvrdí, že uhlovodíky se vyvíjejí z organické hmoty. To ovšem nedovoluje druhý zákon termodynamiky, který ruší jakékoliv takové tvrzení.

Jednoduchý soupis uhlovodíků vyrobených z abiotických látek ukazuje také lichou a sudou nerovnováhu ve výskytu lineárních molekul. Produkty Fischer-Tropschova pochodu také obsahují stejnou lichou a sudou nevyváženost stejně jako přírodní ropa a biologické látky.

Konkrétní příklad zákonitého vzniku uhlovodíkových molekul, s lichou a sudou nerovnováhou lineárních molekul představili Zemanian, Streett a Zollweg před více než patnácti lety. Zemanian & *al.* názorně předvedli vznik těžkých a kapalných uhlovodíků při vysokých tlacích a teplotách ze směsi metanu a propanu a změřili relativní četnost uhlovodíkových molekul s lineárním řetězcem. Jejich pozorování nerovnováhy výskytu a mmírná převaha řetězovitých molekul s lichým počtem atomů uhlíku jsou uvedeny na str. 63-64.¹⁸

"Tyto výsledky jsou také pozoruhodné, když uvážíme poměr sudého a lichého počtu uhlíku v ropě.

Jedním z argumentů pro biologický původ ropy bylo, že tyto kapaliny obecně ukazují malou a zřetelnou převahu uhlovodíků s lichým číslováním. Je také dobře známo, že živé organismy produkují především liše číslované uhlíkové [nebo sacharidové] řetězce. U abiotických pochodů se předpokládalo, že produkují, zhruba stejné množství liše a sudé číslovaných uhlovodíků. Výsledky této práce ukazují, že tato domněnka je chybná. Obě jak biologická, tak i nebiologická (abiologická) chemie preferují reakce dvou atomů uhlíků před reakcí s jediným atomem [což vede k upřednostňování reaktantů s lichými řetězci molekul]."

Poznámku si zaslouží to, že "*lichá-sudá nerovnováha obsahu*" jako "*důkaz*", [sic] biologického původu uhlovodíkových molekul, byl odmítnut kvalifikovanými fyziky a statistickými mechaniky téměř okamžitě kdy byl zaveden. Lichá – sudá nerovnováha obsahu je jen důsledkem směrové vlastnosti kovalentní vazby spolu s geometrií lineárních molekul.

4. Jev optické otáčivosti v přírodní ropě: důkazy o abiotickém, vysokotlakém vzniku

Pokud paprsek polarizovaného světla projde sloupcem ropy, jeho rovina polarizace je často otočena. Tento jev se nazývá optickou otáčivostí (aktivitou) a byl vydáván za "důkaz" o biologickém spojení. Podobně jako tvrzení opírající se o porfyriny, izoprenoidy a cholestan..., vydávané za „bioindikátory"

byl biogenní původ optické otáčivosti popřen jeho zjištěním ve fluidech z uhlíkatých meteoritů. Navíc nedávný důkladný vědecký rozbor optické otáčivosti v abiotických kapalinách potvrdil, že se jedná o vysokotlaký jev a proto pozorování optické otáčivosti v přírodní ropě je samo o sobě silným potvrzujícím důkazem pro hlubinný vznik uhlovodíků.¹⁹

Jev optické otáčivosti v biotických a abiotických v kapalinách vyžaduje současné splnění dvou podmínek: Je to jednak přítomnost chirálních molekul, které nemají inverzní střed a dále nerovný výskyt chirálních enantiomerů. Systém chirálních molekul se stejnou četností enantiomerů představuje *racemickou* směs; nerovná četnost se označuje jako *skalemická*. Systém pouze s jediným enantiomerem je homochirální. Optickou otáčivost vykazují pouze skalemické a homochirální směsi. Některé biologické pochody jako je například přirozená fermentaci, vytvářejí chirální molekuly pouze jediného enantiomeru, tj. homochirální soustavu. Nebiologické (abiologické) pochody mohou vytvářet buďto stejné nebo nestejně počty enantiomerů v závislosti na termodynamických podmínkách.

Možná kvůli historickému původu z kvašeného vína se po nějakou dobu předpokládalo, že jev optické otáčivosti v kapalinách má nějaký důvěrný vztah s biologickými pochody nebo látkami.^{20,21} Tento omyl přetrvával až do té doby, kdy byla optická otáčivost pozorována v látkách z meteoritů; o některých těchto látkách jsme si dříve také mysleli, že jsou jednoznačně biologického původu.

Z uhlíkatých meteoritů byly získány molekuly obecných aminokyselin alanin, kyselina asparagová, kyselina glutamová, glycin, leucine, prolin, serin, threonin, dále neobvyklé látky jako je kyselina α -aminoizobutyrická, isovaline a pseudoleucin.^{23, 24} Toto vše byla považováno dříve za výhradně biologického původu. Stáří uhlíkatých meteoritů je odhadováno na 3-4,5 miliardy let a jejich vznik jasně nebiologický (abiotický). Proto byly tyto aminokyseliny považovány za sloučeniny jak biologického, tak i nebiologického (abiologického) původu. Dále bylo pozorováno, že roztoky aminokyselin z uhlíkatých meteoritů vykazují optickou aktivitu. Tím bylo popřeno, že optická otáčivost v kapalinách (zejména uhlíkatých sloučenin) může mít nic těsné spojení s biogenními látkami. Nápadné je, že optická aktivita pozorovaná v aminokyselinách z uhlíkatých meteoritů nemá vlastnosti látek biologického původu založené na přítomnosti pouze jediného enantiomeru; místo toho jeví vlastnosti přírodní ropy, s nevyváženými, tzv. skalemickými obsahy chirálních molekul²⁵

Optická otáčivost obvykle pozorovaná v přírodní ropě byla po řadu let uváděna jako "důkaz" spojení s biologickou drtí bez ohledu na značné rozdíly mezi optickou otáčivostí v přírodní ropě a v látkách skutečně biologického původu, jako je například víno, a bez ohledu na zákony termodynamiky.

Optická aktivita je pozorována v minerálních látkách, jako jsou například křemen, Islandský vápenec, přírodní olej a v biologických molekulách. Optickou aktivita v ropě je v zásadě stejná jako v nebiologických nerostech, například v přírodním křemenu, které jsou polykrystalinými nerosty se skalemickým výskytem pravo- a levotočivých domén. Chirální molekuly v ropě se vyznačují skalemickým výskytem a výrazně chybí homochirální obsahy, které charakterizují biogenní opticky točivé látky. Přírodní ropa je charakterizována buď pozitivním (pravotočivým), nebo negativním (levotočivým) otáčením roviny polarizace. Naopak v biologickém materiálu negativní (levotočivá) rotace převažuje.

Nicméně vědecký hlavolam proč uhlovodíky jak uhlíkatých meteoritů a z pozemské surové nafty jeví optickou otáčivost, zůstává nevyřešený.

Chirální molekuly v přírodní ropě pocházejí ze tří různých zdrojů:

- 1) ze znečištění biologickou drtí v přípovrchových vrstvách ze kterých se těží nafta,
- 2) z biologické přeměny a degradace původní ropy mikroby, které spotřebovávají a metabolicky přeměňují ropu;
- 3) a z chirálních uhlovodíkových molekul, které jsou vlastní ropě a vznikly spolu s ní. Jen ty se týkají vlastního původu ropy.

V nedávné době bylo prokázáno, že vznik skalemického rozdělení chirálních molekul přírodní ropy je přímým důsledkem chirální geometrie částic systému, které se přizpůsobují zákonům klasické termodynamiky. Původ skalemického rozdělení chirálních molekul v přírodní ropě se jeví jako nevyhnutelný důsledek jejich vysokotlakého vzniku.¹⁹ Optická aktivita v přírodní ropě místo toho aby podporovala biologický vznik, naopak výrazně svědčí o vysokotlakém vzniku ropy a tím potvrzuje i moderní Rusko - ukrajinskou teorii hlubinného, nebiologického vzniku ropy.

5. Poměr izotopů uhlíku a jejich nepoužitelnost jako ukazatele původu.

Poměry izotopů uhlíku jako metoda pro zjišťování původu materiálu, zejména uhlovodíků, jsou nesrozumitelné pro většinu osob, které nejsou dobře obeznámeny s fyzikou soustavy vodíku a uhlíku [H-C]. Kromě toho, tvrzení o uhlíkových izotopových poměrech nejčastěji používají metan, tj. jediný uhlovodík, který je stabilní a vyvíjí se spontánně za teplot a tlaků v zemské kůře.

Jádro uhlíku má dva stabilní izotopy ^{12}C a ^{13}C . Převažuje značně stabilní izotop uhlíku ^{12}C , který má šest protonů a šest neutronů; ^{13}C disponuje dodatečným neutronem. (Další nestabilní izotop, ^{14}C , který má navíc dva neutrony, vzniká při reakci jádra dusíku, ^{14}N , s vysoce energetickými částicemi kosmického záření se při dokazování nepoužívá). Isotopový poměr uhlíku, označený $\delta^{13}\text{C}$, je poměrem obsahu uhlíkatých izotopů $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$, vztažený na mořský uhlíčan jménem Pee Dee Belemnite. Měřené hodnoty poměru $\delta^{13}\text{C}$ se vyjádří v procentech (ve srovnání s normou).

Během padesátých let stoupal počet měřených poměrů izotopů uhlíku v uhlovodíkových plynech, zvláště v metanu. Přitom se stále častěji tvrdilo, že poměry izotopů uhlíku jednoznačně určují původ uhlovodíků. Platnost těchto závěrů byla testována nezávisle Colombem, Gazzarinim a Gonfiantinim v Itálii a Galimovem v Rusku. Uvedení autoři se nezávisle shodli na tom, že uváděné poměry izotopů uhlíku, nemohou být spolehlivě použity pro určení původu uhlovodíků.

Colombo, Gazzarini a Gonfiantini přesvědčivě doložili jednoduchými pokusy, které vylučují jakékoliv pochyby, že poměr izotopů uhlíku v metanu se mění podle dráhy prošlé plynem; s rostoucí dráhou se stávají postupně lehčími. Vzorek zemního plynu postupoval sloupцем rozdrcené horniny, která napodobovala přírodní prostředí.²⁷ Jejich výsledky byly konečné: s větší vzdáleností, kterou vzorek metanu prošel přes horninu se jeho isotopový poměr uhlíku stával lehčí.

Vysvětlení skutečnosti zjištěné Colombem & al. je prosté: těžší izotop uhlíku reaguje snáze s horninou, kterou plyn prochází. Proto, s větší dráhou skrze horninu a s přednostním ubýváním těžšího izotopu uhlíku se stává poměru izotopů uhlíku „lehčí“. Tento výsledek není překvapivý, naopak je zcela v souladu se základními požadavky kvantové mechaniky a kinetické teorie.

Výsledky Colomba & al. ukázaly, že tvrzení o tom, že by mohl být „lehký“ izotopový poměr uhlíku ukazovat na biologický původ je neudržitelné. Původně „těžký“ izotopový poměr uhlíku metanu,

který může pocházet z uhlíkatých látek meteoritických pozůstatků v plášti Země, se snadno „zlehčí“ cestou do zemské kůry na hodnotu srovnatelnou s biologickými látkami.

Galimov prokázal, že poměr izotopů uhlíku v nehybných zásobnících metanu v zemské kůře, se může měnit na postupně těžší působením bakterií, které spotřebovávají metan. Město Moskva ukládá metan po celý rok v mokřích nádržích na okraji města. Během léta se množství metanu v nádržích z důvodu nižšího využití (především topení), zvyšuje. Při kalibraci objemu nádrže, vzdálenosti od vstřikovacího zařízení a doby pobytu metanu v nádrži Galimov zjistil, že čím déle metan zůstává v nádrži, tím těžší se stává jeho izotopový poměr uhlíku.

Vysvětlení výsledků zjištěných Galimovem je také jednoznačné: mikroby ve vodě z nádrží metabolizují metan. Do buňky mikrobů snadněji vstupuje a je více metabolizován lehčí izotop uhlíku. Čím déle metan zůstává v nádrži, tím jsou více spotřebovávány metabolismem mikrobů molekuly s lehčími izotopy. Proto s delším pobytem metanu čas v nádrži se stává poměr izotopů „těžší“. Tento výsledek je zcela v souladu se základními požadavky kinetické teorie.

Izotopové poměry v systémech uhlovodíků jsou také silně ovlivňovány teplotou reakce. V uhlovodících získaných Fischer-Tropschovým postupem, kolísá $\delta^{13}\text{C}$ v rozmezí od -65% při 127° C do -20% při 177° C.^{29,30} Žádná látková veličina, která kolísá v rozmezí téměř 70% se změnami teploty v rozsahu přibližně jen 10%, nemůže být použita jako spolehlivý ukazatel jakékoliv vlastnosti dané látky.

Poměr izotopů uhlíku $\delta^{13}\text{C}$ neurčuje spolehlivě původ metanu, - nebo jakékoliv jiné sloučeniny.

6. Závěr.

V odborných a jiných publikacích často zmiňované spojení mezi přírodní ropou a biologickými látkami bylo podrobena vědeckému zkoumání a bylo určeno jako nepodložené. Výsledky takového zkoumání nejsou překvapením při použití hranic, které vymezuje termodynamika pro vznik uhlovodíků.

Pokud by se mohly vyvíjet kapalné uhlovodíky z biologické drti v termodynamických podmínkách Zemské kůry, mohli bychom všichni očekávat, že půjdeme do postele v noci v naší chatě s bílými vlasy (nebo alespoň s něčím, co po nich zůstalo), zvětšeným pasem a všemi nežádoucími zchátralostmi věku a probudit se ráno se zářícíma očima, s našimi vlasy, kterým se vrátila ztracená barva mládí, se štíhlým pasem, silným a pružným tělem a s naší obnovou sexuální sílou. Žel bohu neúprosné zákony termodynamiky nedokáží vyhovět folklóru bajek. **Přírodní ropa nemá žádnou spojitost s biologickou hmotou.**

Avšak zjištění těchto skutečností nedává odpověď na hádanku, která uniká vědecké obci po více, než jedno století: Jak se vyvíjí přírodní ropa? A odkud pochází přírodní ropa?

Teoretické vyřešení těchto otázek se muselo čekat na rozvoj nejmodernějších technik statistické kvantové mechaniky. Požadované zařízení pro pokusné předvedení je od nedávna dostupné. Následující článek v podstatě odpovídá na tyto otázky.

Literatura

1 M. H. Studier, R. Hayatsu and E. Anders, "Organic compounds in carbonaceous chondrites", *Science*, 1965,149,1455-1459.

- 2 B. Nagy, *Carbonaceous Meteorites*, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- 3 G. P. Vdovkin, *Carbonaceous Matter of Meteorites (Organic Compounds, Diamonds, Graphite)*, Nauka Press, Moscow, 1976.
- 4 B. Mason, "The carbonaceous chondrites", *Space Science Review*, 1963,1, 621-640.
- 5 C. A. Ponnamperna, "The carbonaceous meteorites", in *Carbonaceous Meteorites*, ed. B. Nagy, Elsevier, Amsterdam, 1975, 747.
- 6 J. D. Bernal, "Significance of carbonaceous meteorites in theories on the origin of life", *Nature*, 1961,190,129-131.
- 7 E. Gelphi and J. Oro, "Organic compounds in meteorites - IV. Gas chromatographic - mass spectrometric studies of isoprenoids and other isomeric alkanes in carbonaceous chondrites", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1970,**34**, 981-994.
- 8 G. W. Hodgson and B. L. Baker, "Evidence for porphyrins in the Orgueil meteorite", *Nature*, 1964,202,125-131.
- 9 V. A. Krayushkin, *The Abiotic, Mantle Origin of Petroleum*, Naukova Dumka, Kiev, 1984.
- 10 V. B. Porfir'yev, "Inorganic origin of petroleum", *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1974, 58, 3-33.
- 11 P. N. Kropotkin, Y. I. Pikovskii, B. M. Valyaev, K. B. Serebrovskaya, A. P. Rudenko, A. L. Lapidus, E. B. Chekaliuk and G. N. Dolenko, *Journal of D. I. Mendeleev, All-Union Chem. Soc.*, Moscow, 1986.
- 12 M. H. Studier, R. Hayatsu and E. Anders, "Origin of organic matter in the early solar system: I. Hydrocarbons", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1968,**32**, 151-173.
- 13 G. P. Vdovkin, *Meteorites*, Nauka, Moscow, 1968.
- 14 G. W. Hodgson and B. L. Baker, "Porphyrin abiogenesis from pyrole and formaldehyde under simulated geochemical conditions", *Nature*, 1967, **216**,29-32.
- 15 F. K. North, *Petroleum Geology*, Allen & Unwin, Boston, 1985.
- 16 B. Tissot and D. H. Welte, *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer, Berlin, 1981.
- 17 R. C. Selley, *Elements of Petroleum Geology*, W. H. Freeman, New York, 1995.
- 18 T. S. Zemanian, *Chemical Kinetics and Equilibria of Hydrocarbon Mixtures at Advanced Temperatures and Pressures*, Cornell, Ithaca, 1985.
- 19 J. F. Kenney and U. K. Deiters, "The evolution of multicomponent systems at high pressures: IV. The genesis of optical activity in high-density, abiotic fluids", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 3163-3174.

- 20 L. Pasteur, "Sur la dissymétrie moléculaire", *C.R. Hebd. Séanc*, 1848,**26**, 535.
- 21 L. Pasteur, "Sur la dissymétrie moléculaire", in *Leçons de chimie professées en 1860 par M. M. Pasteur, Cahours, Wurtz, Berthelot, Sante-claire Deville, Barral, et Dumas, Paris 1861*, Hachette, Paris, 1886.
- 22 M. H. Engel and B. Nagy, "Distribution and enantiomeric composition of amino acids in the Murchison meteorite", *Nature*, 1982,**296**, 837-840.
- 23 M. H. Engel, S. A. Macko and J. A. Silfer, "Carbon isotope composition of individual amino acids in the Murchison meteorite", *Nature*, 1990, **348**, 47-49.
- 24 M. H. Engel and S. A. Macko, "Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite", *Nature*, 1997,**389**, 265-268.
- 25 S. Pizzarello and J. R. Cronin, "Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, **64**, 329-338.
- 26 B. Nagy, "Optical Activity in the Orgueil meteorite", *Science*, 1965,**150**, 1846.