Aufhebung des Anspruchs auf Biologischen Ursprung von Natürlichem Erdöl! (Dismissal of the Claims of a Biological Connection for Natural Petroleum)

Publiziert in *Energia*, 2001, 22/3, 26-34.

Ac. Ye. F. SHNYUKOV

National Academy of Sciences of Ukraine Vladimirskaya Street 56, 252.601 Kiev, UKRAINE

V. A. KRAYUSHKIN

Institute of Geological Sciences
O. Gonchara Street 55-B, 01054 Kiev, UKRAINE

I. K. KARPOV

Institute of Geochemistry - Russian Academy of Sciences Favorskii Street 1a, 664.033 Irkutsk, RUSSIA

V. G. KUTCHEROV

Russian State University of Oil and Gas Leninskii Prospect 65, 117.917 Moscow, RUSSIA

I. N. PLOTNIKOVA

National Petroleum Company of Tatarstan (TatNeft S.A.) Butlerov Street 45-54, 423.020 Kazan, Tatarstan, RUSSIA

J. F. KENNEY

Joint Institute of The Physics of the Earth - Russian Academy of Sciences Gas Resources Corporation, 11811 North Freeway, Houston, TX 77060, U.S.A.

1. Einleitung

Mit der Erkenntnis, dass die Gesetze der Thermodynamik die spontane Entwicklung von flüssigen Kohlenwasserstoffen im Regime der Temperatur und Druck Merkmale der Erdkruste verbieten, sollte man keine, legitimen wissenschaftlichen Beweise erwarten die darauf hindeuten, dass solche auftreten könnten. Und in der Tat ganz richtig, es gibt keinen solchen Beweis.

Dennoch, überraschenderweise werden weiterhin und oft angebliche "Beweise" verkündet, die diverse Ansprüche darbieten dass natürliches Erdöl irgendwie (durch ein Wunder) von biologischer Materie entstand. In diesem kurzen Artikel, sind derartige Ansprüche kurz einer wissenschaftlichen Prüfung unterzogen. Sie zeigen auf dass sie unbegründet sind und deshalb abzulehnen.

Die Ansprüche, die eine Verbindung zwischen natürlichem Erdöl und biologischer Materie zu argumentieren vorgeben, fallen grob in zwei Klassen: die "sieht-aus-wie/kommt-von (look-like/come-from)" Ansprüche, und die "ähnliche (abstruse) -Eigenschaften/kommt von" Ansprüche.

Die "look-like/come-from" Ansprüche verwenden eine Reihe der Unvernunft wie hier genauer dargestellt:

Diese argumentieren, dass, weil bestimmte Moleküle in natürlichen petroleum "aussehen" wie bestimmte andere Moleküle die in biologischen Systemen gefunden werden, dann müsse der vorige vom letzteren herrühren ("kommt-von"). Solche Aussagen sind freilich der Behauptung gleich, dass Elefanten-Stoßzähne entstehen weil diese Tiere Klaviertasten essen.

In einigen Fällen, behaupten die "look-like/come-from" Ansprüche, dass bestimmte Moleküle die in natürlichem Erdöl gefunden werden tatsächlich biologische Moleküle seien die sich nur in biologischen Systemen entwickeln können. Diesen Molekülen wird dann oft die falsche Bezeichnung "Biomarker" gegeben.

Zur wissenschaftlichen Korrektur muss eindeutig festgestellt werden: Es wurden niemals irgendwelche spezifische biologische Moleküle in natürlichen Erdöl beobachtet, <u>außer als Verunreinigungen</u>. Erdöl ist ein hervorragendes Lösungsmittel für Kohlenstoffverbindungen, und in den Sedimentschichten aus denen Erdöl oft

gefördert wird, nimmt natürliches Erdöl viel Kohlenstoff-Material einschließlich biologischer Überreste (Detritus) auf. Wie auch immer sind solche Verunreinigungen ohne jegliche Verbindung mit der Erdölbasisflüssigkeit.

Die Behauptungen über derlei "Biomarker" wurden gründlichst durch Beobachtungen dieser Moleküle im Inneren alter abiotischer Meteoriten und ebenso auch in zahlreichen Labor Synthesen, unter auferlegten Bedingungen die die natürliche Umwelt imitieren, untersucht und diskreditiert. In der folgenden Diskussion, werden insbesondere die Ansprüche über Porphyrin und Isoprenoid Moleküle behandelt, da viele "looklike/come-from" Ansprüche über solche Verbindungen erhoben wurden.

Die absurden "ähnliche-Eigenschaften (come-from)" Forderungen beinhalten diverse, seltsame Phänomene, mit denen Personen, die nicht direkt in einem wissenschaftlichen Beruf arbeiten kaum vertraut sind. Dazu gehören der "gleich-ungleich Häufigkeits Ungleichgewicht" Anspruch, und die "Kohlenstoff-Isotop" Ansprüche, sowie die Ansprüche "optischer Aktivität". Erstere "gleich-ungleich Häufigkeits Ungleichgewicht "Ansprüche wurden als absolut beziehungslos zu irgendeiner biologischen Eigenschaft demonstriert. Zum zweiten die "Kohlenstoff-Isotop" Ansprüche, sie erweisen bei der Messung einen Gehalt von obskuren Kohlenstoff Flüssigkeiten und können so nicht zuverlässig zur Bestimmung der Herkunft in Betracht gezogen werden. Als drittes die "optische Aktivität" Ansprüche, verdienen eine besondere Erwähnung; die Beobachtungen der optischen Aktivität von natürlichem Erdöl wurden jahrelang lauthals als "Beweis" für eine "biologische Herkunft" von Erdöl heraus posaunt. Diese Forderungen wurden bereits vor Jahrzehnten durch die Beobachtung von optischer Aktivität im Erdöl-Material, extrahiert aus dem Inneren kohlenstoffhaltiger Meteoriten, gründlich diskreditiert. Noch bedeutsamer ist, die jüngsten Analysen, haben die zuvor noch offene Frage der Genese der optischen Aktivität in abiotischen Flüssigkeiten gelöst und festgestellt, dass das Phänomen der optischen Aktivität eine unvermeidliche thermodynamische Folge der Phasenstabilität von Mehrkomponenten-Flüssigkeiten bei hohen Drücken ist. Hierin zeigt die Beobachtung der optischen Aktivität in natürlichen Erdöl die völlige Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Analyse der thermodynamischen Stabilität des Wasserstoff-Kohlenstoff-[HC]-Systems, welches feststellt das Kohlenwasserstoffmoleküle schwerer als Methan, insbesondere flüssige Kohlenwasserstoffe, sich spontan nur bei hohen Drücken entwickeln, vergleichbar mit denen notwendig für die Diamant-Formation.

Es gibt zwei Fächer, die besonders relevant sind für die Zerstörung der vielfältigen, unrechten Anforderungen bezüglich einer mutmaßlichen Verbindung von Erdöl und biologischer Materie: die Untersuchungen des Kohlenstoffmaterials aus kohlenstoffhaltigen Meteoriten und die Reaktionsprodukte aus dem Fischer-Tropsch-Verfahren. Wegen ihrer Bedeutung folgt eine kurze Diskussion um beides.

1.1 Die Kohlenstoffhaltigen Meteoriten.

Die kohlenstoffhaltigen Meteoriten, einschließlich insbesondere der kohlenstoffhaltigen Chondriten sind Meteoriten, dessen chemische Zusammensetzung Kohlenstoff in Mengen im Bereich von einigen Zehntel Prozent auf ungefähr sechs Prozent der Masse enthalten.¹⁻⁵ Das Alter der kohlenstoffhaltigen Meteoriten liegt typischerweise bei 3-4,5Mrd. Jahre; ihre Herkunft ist zweifellos abiotisch. Die mineralischen Strukturen im Gestein belegen, dass die kohlenstoffhaltigen Meteoriten seit dem Zeitpunkt ihrer ursprünglichen Entstehung bei sehr niedrigen Temperaturen existierten, weit unter dem Gefrierpunkt von Wasser. Solch thermische Historie der kohlenstoffhaltigen Meteoriten eliminiert jedewede Möglichkeit das jemals organisches Leben oder biologisches Material auf ihnen existiert hat.⁶ Die Erkenntnisse aus wissenschaftlichen Untersuchungen des Kohlenstoff-Materials in kohlenstoffhaltigen Meteoriten haben viele Ansprüche, die eine biologische Verbindung zwischen natürlichen Erdöl und biologischer Materie behaupten, widerlegt.

Signifikanterweise besteht viel des Kohlenstoffmaterials in kohlenstoffhaltigen Meteoriten aus Kohlenwasserstoffen, als Festkörper und in flüssiger form.^{1, 5, 7, 8} Jedoch kann das in kohlenstoffhaltigen Meteoriten enthaltene Erdöl Material nicht als Ursprung des natürlichen Erdöl angesehen werden welches in der oberflächennahen Erdkruste zu finden ist. Die Hitze die unvermeidlich während der Zeit der Erdentstehung bei der Akkretion von Meteoriten und bei deren Einschlägen entstand, hätte zweifellos und mit grösster Sicherheit jegliche Kohlenwasserstoffmoleküle zersetzt die sie beinhaltet haben können. Die kohlenstoffhaltigen Meteoriten haben der Erde zwar ihren Kohlenstoff geliefert (wenn auch viel davon in Form von Kohlenwasserstoffen), aber nicht die natürlichen Kohlenwasserstoffe oder Erdöl. (Die Prozesse, durch die sich Kohlenwasserstoffe aus den beheimateten Materialien der Erde entwickeln, werden in dem folgenden Artikel beschrieben und dargestellt.)

1.2 Das Fischer-Tropsch Verfahren (Synthese).

Das Fischer-Tropsch Verfahren ist die am Besten bekannte industrielle Technik zur Synthese von Kohlenwasserstoffen und wird seit mehr als 75 Jahren angewendet. Das Verfahren lässt Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei Synthesebedingungen von etwa 150 bar und 700 K, in Gegenwart ThO₂, MgO, Al₂O₃, MnO, Tonen und den Katalysatoren Ni, Co und Fe reagieren. Die Reaktionen sind wie folgt: Wird ein Ni-Co-Katalysator verwendet, verläuft die Fischer-Tropsch-Synthese gemäß der Reaktion:

$$nCO + 2nH_2 \xrightarrow{(NLCo)} nH_2O + C_nH_{2n}$$

Wird ein Fe-Katalysator verwendet, verläuft die Fischer-Tropsch-Synthese gemäß der Reaktion:

$$2nCO + nH_2 \xrightarrow{\text{(Fe)}} nCO_2 + C_nH_{2n}$$

Die Ausbeute des Fischer-Tropsch-Verfahren beträgt etwa 200 g Kohlenwasserstoffe aus 1m³ CO und H2 Mischung. Während des Zweiten Weltkriegs wurde die Produktion von flüssigen Brennstoffen durch die Fischer-Tropsch-Verfahren in Deutschland intensiv genutzt. 1943 wurden rund 600.000 t an synthetischem Benzin synthetisiert.

Die Reaktionsprodukte aus dem Fischer-Tropsch-Verfahren sind nur in den metastabilen thermodynamischen Bedingungen ihrer Synthese erzielbar. Bei Drücken von etwa nur 150 bar und 700 K, ist die Zerstörung der flüssigen Kohlenwasserstoffe unvermeidlich. Während der industriellen Fischer-Tropsch-Synthese, werden die Reaktionsprodukte rasch abgekühlt und zu Bedingungen mit niedrigerem Druck verlegt. Die natürliche Umwelt imitiert jedoch nicht die hoch-kontrollierten, und hoch-regulierten Bedingungen des industriellen Fischer-Tropsch-Verfahren. Insofern kann das Fischer-Tropsch-Verfahren nicht für die Erzeugung von natürlichen Erdöl betrachtet werden.

2. Die fadenscheinigen "Biomarker" Ansprüche: Die Irrelevanz der Gegenwart von Porphyrinen in Erdöl, - und ebenso von Isoprenoiden, Pristan, Phytan, Clarins, Terpene, cholestane, etc.

Man kann in fast jedem Lehrbuch, veröffentlicht in englischer Sprache und welche vorgeblich das Thema Erdölgeologie behandeln, lesen, dass auf diverse Ansprüche verwiesen ist, dass die Anwesenheit von bestimmten in natürlichem Erdöl gefundenen Molekülen als "Nachweise", oder sogar " DEN Beweis" darstellt, dass Erdöl sich aus biologischer Materie bilden soll. Solche Moleküle, erhoben als Beweis für eine biologische Verbindung, beinhalten Porphyrine, Isoprenoide, Pristan, Phytan, Cholestan, Terpinen und Chlorine. Nähere Untersuchungen erwiesen solche Ansprüche als unbegründet. Pristan und Phytan sind einfach verzweigte Alkane der Isoprenoid-Klasse. Cholestan, C₂₇H₄₈, ist ein echter hoch-reduzierter Kohlenwasserstoff, ist aber nicht mit dem oxidierten biotischen Molekül Cholesterin zu verwechseln. Cholestan und Cholesterin haben ähnliche geometrische Strukturen und teilen ähnliche Kohlenstoffgerüste, hier endet aber die Ähnlichkeit. Cholestan ist ein Bestandteil des natürlichen Erdöls; Cholesterin nicht. Bezeichnenderweise produziert die Fischer-Tropsch-Synthese Isoprenoide, einschließlich Phytan und Pristan.

Material von wirklich biogenem Ursprung, wie fossile Sporen oder Pollen, ist in der Tat oft in Erdöl beobachtet - und allzu oft falsch bezeichnet als "Biomarker" der angeblichen Verbindung zwischen natürlichem Erdöl und biologischem Material. Sorgfältige Untersuchung haben festgestellt, dass solches Material durch das Rohöl aus dem (in der Regel sedimentären) Reservoir Gestein worin die organische Materie abgelagert und aus dem das Öl gefördert worden war, ausgelaugt wurde. ^{9, 10}

Im Gegensatz dazu können gerade in Erdöl gefundene, unbestreitbar biologische Materialien wie Sporen und Pollen, als "abiotische Marker" betrachtet werden. Beispiele: Untersuchtes Rohöl gefunden im Reservoir Felsen des Perm in Tatarstan-Russland enthält immer nicht nur Sporen und Pollen des Perm, sondern auch Sporen und Pollen der älteren Altersgruppen, wie zum Beispiel aus dem Karbon, Devon und Präkambrium. In der gleichen Region wie auch in anderen Abschnitten der geologischen Wolga-Ural Provinz sind Rohöle in den kohlenstoffhaltigen Sedimenten charakterisiert, sowohl mit Konzentrationen von Sporen kohlenstoffhaltiger durch das Präkambrium verlaufender Altersstufen wie auch in den Rohölen des devonischen Sandstein mit Sporen aus der Devonischen-bis Präkambrischen Periode.^{9, 11}

In derselben Region wie auch in anderen Abschnitten der geologischen Wolga-Ural Provinz sind Rohöle sowohl in den kohlenstoffhaltigen Sedimenten charakterisiert mit Konzentrationen von Sporen aus kohlenstoffhaltigen präkambrischen Altersstufen und im devonischen Sandstein mit Sporen aus der Aera des Devonium-bis-Präkambrium.^{9, 11}

Die Arten von Porphyrinen, Isoprenoiden, Terpinen und Chlorine gefunden in natürlichem Erdöl wurden aus innerem Material von nicht weniger vierundfünfzig Meteoriten extrahiert. Darunter waren amphotere Meteoriten (Chainpur, Ngavi, Semarkona), Bronze Chondriten (Charis, Ghubara, Kulp, Tieschitz), kohlenstoffhaltige Chondriten aller vier petrologischen Klassen (Alais, Bali, Bells, Cold Bockeveld, Eracot, Felix, Groznaia, Haripura, Ivuna, Kaba, Kainsaz, Karoonda, Lance, Mighei, Mokoia, Murchison, Murrey, Orgueil, Ornans, Pseudo, Renazzo, Santa Cruz, St.Capraix, Staroye Boriskino, Tonk, Vigarano, Warrenton), Enstatit Meteoriten (Abee, Hvittis, Indarkh), Hypersthen Chondriten (Bishunpur, Bruderheim, Gallingebirge, Holbrook, Homestead, Krymka) Eisenmeteoriten (Arus (Yardymli), Burgavli, Canyon Diabolo, Odessa, Toluca), aubrite Meteoriten (Norton County) sowie ureilite Meteoriten (Dyalpur, Goalpara, Novo Urei). 9, 12, 13

Die Untersuchungen solcher Moleküle in Meteoriten haben die Behauptung, dass deren Anwesenheit in natürlichem Erdöl irgendwelche Beweise darstellen könnten die auf eine biologische Verbindung hinweisen, gründlich diskreditiert. Da häufig Nachweisbehauptungen speziell zu den Porphyrinen die man in natürlichem Erdöl findet besonders hartnäckig (und insbesondere fehlerhaft) hergestellt werden, werden diese Moleküle hier detailliert anständig diskutiert.

Porphyrine umfassen eine Klasse von Molekülen bezeichnet als "zyklische ionopheren", eine spezielle Klasse von mehrzähnigen Liganden für Metalle. Porphyrine sind schwere, annähernd ebene, komplexbildendner Moleküle die sowohl in biotischen und abiotischen Systemen zu finden sind. Mehrere Porphyrinmoleküle sind von besonderer biologischer Bedeutung: Vitamin B_{12} ; Chlorophyll, das Porphyrin welches der Betreiber der Photosynthese in Pflanzen ist, und das Häm-Molekül, die Porphyrin Komponente des Protein's Hämoglobin, welches für den Transport von Sauerstoff in Säugetierblut verantwortlich ist . Als Beispiel für das hohe Molekulargewicht von Porphyrinen, hat Hämoglobin die chemische Formel $[C_{738}H_{1166}O_{208}N_{203}S_2Fe]_4$. Weder Vitamin B_{12} noch Chlorophyll, noch Häm (oder Hämoglobin), noch irgendein biotisches Porphyrin wurde je als Komponente natürlichen Erdöls festgestellt.

Die Porphyrin-Moleküle welche in natürlichem Erdöl gefunden wurden, sind unterschiedliche Seitengruppen derer von Chlorophyll oder Häm. Das zentrale chelatisiertende (komplexbildner) Metall-Element in Chlorophyll ist immer Magnesium; in Häm ist es Eisen. In den Porphyrinmolekülen die man in natürlichem Erdöl findet, ist das zentrale chelatisierte metallische Element typischerweise Vanadium oder Nickel.

Wie bereits erwähnt, Porphyrin-Moleküle entwickeln sich sowohl biologisch als auch abiologisch. Während der 1960er und 1970er Jahre wurden Porphyrin-Moleküle, welche die gleichen sind wie jene die in terrestrischem natürlichen Erdöl vorhanden sind, in den Kohlenwasserstoff-Fluiden aus dem Inneren der kohlenstoffhaltigen Meteoriten festgestellt und extrahiert.

Die Untersuchungen von Erdöl-Typischen Porphyrine in den Kohlenwasserstoff-Flüssigkeiten aus dem Inneren der kohlenstoffhaltigen Meteoriten zerstörten erst recht die Behauptung, dass solche Moleküle der "Beweis" für eine Verbindung von Erdöl mit biologischer Materie sein könnten. Desweiteren wurden, nach den Beobachtungen von Porphyrinen in kohlenstoffhaltigen Meteoriten, diese Erdöl-Typischen Porphyrine im Labor unter chemischen und thermodynamischen Bedingungen welche speziell die abiotischen Bedingungen in Meteorieten imitieren, abiologisch synthetisiert.^{8, 14}

Die "Porphyrin Beweise" Ansprüche wurden, durch die Untersuchungen von kohlenstoffhaltigen Meteoriten, schon vor etwa dreißig Jahren widerlegt und sind in der gesamten Gemeinschaft von Wissenschaftlern im Bereich Erdöl bekannt. Jede Verbindung, die als "Biomarker" und nicht anders als Verunreinigungen identifiziert wurden, wurden entweder in den Flüssigkeiten extrahiert aus dem Inneren von Meteoriten beobachtet oder im Labor unter vergleichbaren Bedingungen der Erdkruste synthetisiert, oder beides.

Diese wissenschaftlichen Fakten und die allgemeine Kenntnis der gleichen halten nicht davon ab, dass alle einschließlich der vorhin angesprochenen Lehrbücher, in englischer Sprache veröffentlicht und welche vorgeblich das Thema der Erdölgeologie behandeln, fortgesetzt die alten bereits diskreditierten Ansprüche

wiederholen, dass die Gegenwart (abiotischer) Porphyrine in natürlichem Erdöl die Beweise für deren Herkunft aus biologischer Masse liefern würden. Solche Behauptungen, noch 30 Jahre nach deren Nachweis wissenschaftlicher Unhaltbarkeit, müssen schlicht und einfach als intellektueller Betrug qualifiziert werden.

3. Die "gerade-ungerade "Häufigkeitsansprüche, - beziehen das geringe Ungleichgewicht der relativen Häufigkeit linearer Kohlenwaserstoffmoleküle mit ungleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen, verglichen mit homogenen Kohlenwasserstoffatomen gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen, ein.

Die Behauptungen hinsichtlich des Ungleichgewichts von linearen Molekülen mit gerader und ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen ist eine weitere aus der Gattung: "die Bestandteile natürlicher Erdöle *haben die gleichen Eigenschaften wie ...* der Bestandteile biologischer Systeme, in dieser oder jener Weise (*so-oder-so* Typus), und deshalb muss sich Erdöl von biologischer Materie her entwickelt haben."

Kein halbwegs intelligenter Teenager an z.B., russischen, deutschen, niederländischen oder Schweizer Gymnasien, würde eine solche Argumentation akzeptieren. Dennoch werden solche Behauptungen hauptsächlich, in englischsprachigen Lehrbüchern die sich vorgeblich mit Petroleum Geologie beschäftigen, vorgebracht. Solche Behauptungen sind, wie hier gezeigt, unbegründet und unhaltbar.

Natürliches Erdöl ist ein Gemisch aus Kohlenwasserstoff-Molekülen verschiedener Klassen. Die bekannteste Klasse ist die der gewöhnlichen Alkane, auch n-Alkane genannt, mit der chemischen Formel C_nH_{2n+2} und einer kettenartigen Struktur (wie im ersten Artikel aufgezeigt). Z.B., n-Oktan, C_8H_{18} , besitzt die Struktur der Fig. 1. Genauer gesagt, die Kohlenstoffatome liegen nicht genau entlang einer geraden Linie;

Ein BIld von n-Alkanen welches die gemometrischen Eigenschaften genauer zeigt wird in "Fig. 2" dargestellt, n-C₈H₁₈ ist hier als "Strich-&-Kugel" Model dargestellt. Nichtsdestotrotz wird in beiden Bildern der lineare Kettenaspekt der n-Alkane Moleküle klar gezeigt.

Ähnlich wie für Cyclohexan, im ersten Artikel beschrieben, ist der Kohlenwasserstoff $n-C_8H_{18}$, durch Substitution einiger der Wasserstoffatome durch OH-Radikale, zu einem oder mehreren biologischen Molekülen geometrisch verbunden.

Fig. 1 Symbolische Darstellung eines gewöhnlichen Oktans, n-C₈H₁₈.

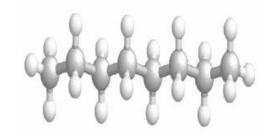


Fig. 2 Strich-&-Kugel Darstellung eines gewöhnlichen Oktan-Moleküls, $n-C_8H_{18}$.

Speziell wenn einer der Wasserstoffatome an jedem Kohlenstoffatom in $n-C_8H_{18}$ durch ein OH-Radikal ersetzt wird, wäre das resultierende Molekül $n-C_8H_{18}O_8$ (dargestellt in Fig. 3) ein Kohlenhydrat. Einem einfachen Zucker, verwandt mit Fructose (und dessen chemisches Potential ca. 2.500 cal *niedriger* als das eines n-Octan).

In einer Verteilung linearer Kohlenwasserstoff-Moleküle, wie im natürlichen Mineral(Erd)öl, manifestieren die kettenartigen n-Alkane ein leichtes Häufigkeits-Ungleichgewicht, welches Moleküle mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen begünstigt gegenüber solchen mit einer geraden Zahl.

Ähnlich äußert eine Verteilung der linearen biologischen Moleküle, wie kettenartige Kohlenhydrate, ebenfalls ein ähnliches leichtes Ungleichgewicht der Moleküle mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen, wiederum verglichen mit solchen mit einer geraden Zahl.

Aus dieser bescheidenen und irgendwie geheimnisvollen Ähnlichkeit der gleich-ungleich Häufigkeiten wurden Aussagen gemacht, dass Kohlenwasserstoffe sich aus biologischem Material entwickeln würden. Natürlich verbietet das zweite Gesetz der Thermodynamik solches. Eine Tatsache die eine solche Behauptung eigentlich unterbinden sollte.

Einfache Untersuchungen von Kohlenwasserstoffen gewonnenen aus abiotischer Materie manifestieren solch seltsame "gerade-ungerade" Ungleichgewichte der molekularen Häufigkeiten auch für die linearen Moleküle. Die

Reaktionsprodukte der Fischer-Tropsch-Verfahren manifestieren das Auftreten der gleichen "gerade-ungerade" Häufigkeits-Ungleichgewichte von linearen Molekülen, sowohl natürlichem Erdöl als auch biologische Moleküle.

Ein spezifisches Beispiel der unvermeidlichen Genese von Kohlenwasserstoffmolekülen, die solche "geradeungerade" Häufigkeits-Ungleichgewichte von linearen Molekülen manifestiert, wurde durch Zemanian, Streett

und Zollweg vor mehr als 15 Jahren demonstriert nachgewiesen. Zemanian (et al.) demonstrierten die Entstehung von schweren und flüssigen Kohlenwasserstoffen bei hohen Drücken und Temperaturen aus einem Gemisch von Methan und Propan. Insbesondere Zemanian (et al.) hatten die relativen Häufigkeiten der linearen Ketten-Kohlenwasserstoffmoleküle gemessen. Ihre Beobachtungen des Ungleichgewichts der Häufigkeiten und leichtem Überschuss der Kettenmoleküle mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen sind hier (S. 63-64) zitiert: ¹⁸

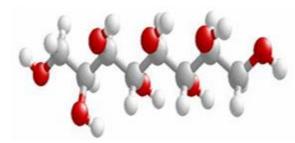


Fig. 3 Das einfache Kohlenhydrat, n-C₈H₁₈O₈.

"Diese Ergebnisse sind auch bemerkenswert, wenn man das "gerade-ungerade" Kohlenstoffzahl Verhältnis von Erdöl berücksichtigt. Eines der Argumente für einen biologischen Ursprung des Erdöls ist, dass diese Flüssigkeiten in der Regel eine geringe Prävalenz von ungeraden Kohlenwasserstoffen zeigen. Es ist ebenfalls sehr gut bekannt, dass lebende Organismen vorzugsweise ungeradzahlige Kohlenstoff [oder Kohlenhydrat]-Ketten produzieren. Abiotische Prozesse wurden angenommen geradzahlige und ungeradzahlige Kohlenwasserstoffe in etwa gleichen Konzentrationen zu erzeugen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass diese Vermutung falsch ist. Sowohl biologische wie abiotische Kohlenwasserstoff Chemien begünstigen Reaktionen mit zwei Kohlenstoffen vor einzelnen Kohlenstoff Reaktionen [dies führt zu bevorzugten Reaktionen der ungeradzahligen Kettenmoleküle]."

Beachtung verdient, dass der "gerade-ungerade Häufigkeits-Ungleichgewichts" Anspruch, als "Beweis" [sic] eines biologischen Ursprung der Kohlenwasserstoff-Moleküle, fast unmittelbar als er eingeführt wurde, durch kompetente Physiker und statistische Mathematiker abgelehnt wurde. Das "gerade-ungerade Häufigkeits-Ungleichgewicht" ist einfach ein Ergebnis der Richtungseigenschaft der kovalenten Bindung zusammen mit der Geometrie der linearen Moleküle.

4. Das Pänomen optischer Aktivitäten in natürlichem Mineralöl: Beweis der abiotischen, Hochdruck Enstehung.

Vielleicht wurde, wegen seiner historischen Bekanntheit in fermentierten Wein, das Phänomen der optischen Aktivität in Flüssigkeiten seit früherer Zeit als innerer Zusammenhang zu biologischen Prozessen oder Materialien angenommen.^{20,21} Dieser Irrtum erhielt sich bis das Phänomen der optischen Aktivität in Material extrahiert aus dem Inneren von Meteoriten beobachtet wurde. Manches davon war bis dahin eindeutig als Material biotischen Ursprungs geglaubt.

Aus dem Inneren der kohlenstoffhaltigen Meteoriten wurden die gemeinsamen Aminosäure Moleküle Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glycin, leusine, Prolin, Serin, Threonin, sowie die ungewöhnliche a-Aminoisobuttersäure, Isovalin und Pseudoleucine extrahiert. Einstmals waren alle als ausschließlich von biotischem Ursprung definiert. Das Alter der kohlenstoffhaltigen Meteoriten war auf 3 - 4,5 Mrd. Jahre bestimmt, und ihre Herkunft eindeutig abiotisch. Daher mussten solche Aminosäuren als beides, sowohl als Verbindungen der biologischen und auch der abiotische Genese, anerkannt werden. Darüber hinaus wurde beobachtet das in Lösungen von Aminosäure-Molekülen aus kohlenstoffhaltigen Meteoriten optische Aktivitäten manifestiert werden konnten. Auf diese Weise wurde die Vorstellung das Phänomen der optischen Aktivität in Flüssigkeiten (insbesondere von Kohlenstoffverbindungen) könnte eine innere Verbindung mit biotischer Materie haben, gründlich diskreditiert. Deutlich weist die beobachtete optische Aktivität in den Aminosäuren extrahiert aus kohlenstoffhaltigen Meteoriten nicht die Merkmale derer gewöhnlichem biotischen Ursprungs mit nur einem Enantiomer vorliegend auf, sondern es manifestiert die Merkmale die man in natürlichen Erdöl beobachtet, nämlich mit unsymmetrischen, sogenannten scalemischen Häufigkeiten von chiralen Molekülen.²⁵

Die gewöhnliche optische Aktivität beobachtet in natürlichem Erdöl wurde seit Jahren fadenscheinig als "Beweis" eines Zusammenhangs mit biologischen (Überresten) Detritus beansprucht - allerdings verlangt dies, sowohl eine willige Missachtung der erheblichen Unterschiede zwischen der optischen Aktivität natürlichen Erdöls und derer in Marterialien wirklich biotischen Ursprungs wie z.B. Wein, als auch die Ignoranz des Diktats der Gesetze der Thermodynamik.

Optische Aktivitäten beobachtet man an Mineralien wie Quarz oder Islandspat genauso wie in Öl und unter biologischen Molekülen. Die optische Aktivität beobachtet in Erdöl ist charakteristisch eher derselben wie in abiotischen Mineralien, wie natürlich vorkommendem Quarz welche polykristalline Mineralien sind, mit einer scalemischen Verteilung der Domänen links- und rechts drehenden Eigenschaften. Die chiralen Moleküle in Erdöl manifestieren skalemische Verteilungen. Deutlich fehlt die homochirale Verteilung welche biotische, optisch aktive, Substanzen charakterisiert. Die optische Aktivität im natürlichen Erdöl wird entweder durch eine rechts- (positive oder rechtsdrehende) oder links- (negative oder linksdrehende) Rotation der Polarisationsebene charakterisiert. Im Gegensatz dazu dominiert in biologischem Material eine negative (linksdrehende) Rotation.

Die Beobachtung optischer Aktivitäten in Kohlenwasserstoffen, extrahiert aus kohlenstoffhaltigen Meteoriten, typisch für solche in natürlichem Mineralöl, diskreditierten derlei Behauptungen.^{2, 26} Dennoch blieb das wissenschaftliche Rätsel warum die Kohlenwasserstoffe optische Aktivität in beiden, sowohl kohlenstoffhaltigen Meteoriten und terrestrischen Rohöl manifestieren, bis vor kurzem ungeklärt.

Die chiralen Moleküle in natürlichen Erdöl stammen aus drei verschiedenen Quellen; Verunreinigung durch biologische Überreste (Detritus) aus Schichten der oberflächennahen Erdkruste aus der das Öl entnommen wurde; die biologische Veränderung und Abbau des ursprünglich vorhandenen Öls durch Mikroben die Öl verbrauchen und verstoffwechseln; und die untrennbaren chiralen Kohlenwasserstoff-Moleküle die mit dem Erdöl entstanden sind. Nur letztere betreffen der Herkunft von Erdöl.

Die Genese der skalemischen Verteilung chiraler Molekülen aus natürlichen Erdöl hat sich kürzlich, als direkte Folge der chiralen Geometrie der systemischen Teilchen welche nach den Gesetzen der klassischen Thermodynamik handeln, herausgestellt. Die Lösung des Problems des Ursprungs der skalemischen Verteilung chiraler Moleküle in natürlichem Erdöl zeigte, dass sie eine unvermeidliche Folge ihrer Hochdruck-Genese ist. ¹⁹ So, dass das Phänomen der optischen Aktivität in natürlichem Erdöl im Gegenteil, statt jede Behauptung einer biologischen Verbindung zu unterstützen, die Hochdruck-Genese des natürlichen Erdöl, und damit die moderne russisch-ukrainischen Theorie der tiefen, abiotische Erdöl Herkunft stark bestätigt.

Dadurch bestätigt das Phänomen der optischen Aktivität in natürlichem Mineralöl nachdrücklich, und im Gegensatz zu jedweder Behauptung einer biolgischen Verbindung, die Hochdruck-Genese von natürlichem Mineralöl und damit ebenfalls die moderne Russisch-Ukrainische Theorie der tiefen abiotischen Mineralölentstehung.

5. Die Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse und ihre Unzulänglichkeit als Herkunftsindikatoren.

Die proklamierten Behauptungen zu Kohlenstoffisotop Verhältnissen, besonders jene die vorgeben den Ursprung von Substanzen insbesondere der Kohlenwasserstoffe zu identifizieren, sind besonders abstrus und außerhalb der Erfahrung der meisten in der Physik der Wasserstoff-Kohlenstoff-[HC]-Systeme nicht sachkundigen Personen. Darüber hinaus sind die Behauptungen über die Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse, die oft Methan - als einziger im Regime von Temperaturen und Drücken der Erdkruste thermodynamisch stabiler und einziger sich dort spontan entwickelnde Kohlenwasserstoff -, beinhaltet.

Der Kohlenstoff Kern hat zwei stabile Isotope, 12 C und 13 C. Die überwältigend grösste Häufigkeit stabiler Isotope von Kohlenstoff ist 12 C, welcher 6 Protonen und 6 Neutronen besitzt; 13 C besitzt ein zusätzliches Neutron. (Da ist noch ein anderes, instabile Isotop, 14 C, welches 2 zusätzlichen Neutronen besitzt;. 14 C resultiert aus einer Hochenergie-Reaktion des Stickstoffkerns 14 N mit einem hochenergetischen Strahl kosmischer Teilchen. Das 14 C Isotop ist in den Behauptungen über die Isotopenverhältnisse von Kohlenstoff nicht involviert. Das Kohlenstoff-Isotop-Verhältnis, bezeichnet als δ^{13} C, ist einfach das Verhältnis der Häufigkeit der Kohlenstoff-Isotope 13 C/ 12 C, normiert auf den Standard des marinen Carbonat benannt als Pee Dee Belemnit. Die Werte des gemessenen δ^{13} C Verhältnis wird in Prozent (im Vergleich zum Standard) ausgedrückt.

In den 1950er Jahren wurden zunehmend zahlreiche Messungen der Kohlenstoffisotop-Verhältnissen von Kohlenwasserstoffgasen vorgenommen, insbesondere von Methan, und allzu oft wurden Behauptungen gemacht, dass solche Verhältnisse eindeutig die Herkunft der Kohlenwasserstoffe bestimmen könnten. Die Gültigkeit solcher Behauptungen wurden von Colombo, Gazzarini und Gonfiantini in Italien und Galimov in Russland, unabhängig getestet. Alle haben festgestellt, dass die Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse nicht zuverlässig verwendet werden können, um den Ursprung der getesteten Kohlenstoffverbindung zu bestimmen.

Colombo, Gazzarini und Gonfiantini zeigten durch ein einfaches Experiment eindeutig Ergebnisse die keine Zweideutigkeit darüber zulassen, dass die Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse von Methan sich entlang der Transportstrecke kontinuierlich ändern und bei zunehmender Wegstrecke immer leichter werden. Colombo et al. nahm eine Probe von Erdgas und presste es durch eine Säule aus Schotter, welche so ähnlich wie möglich einer terrestrischen Umgebung entsprach.²⁷ Ihre Ergebnisse waren definitiv: Je länger der Weg durch das Gestein durch welche die Methan Probe passierte war, desto leichter wurde ihr Kohlenstoff-Isotop-Verhältnis. Der Grund für das durch Colombo (et al.) beobachtete Ergebnis ist simpel: es gibt eine leichte Bevorzugung der schwereren Kohlenstoff Isotope mit dem Gestein durch welches das Gas hindurchgeht chemisch zu reagieren. Je größer also die Laufstrecke durch das Gestein wird, desto leichter wird das Kohlenstoffisotop-Verhältnis, da die schwereren durch chemische Reaktion entlang der Transportstrecke bevorzugt entfernt werden. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, im Gegenteil, das ist ganz und gar im Einklang mit den grundlegenden Anforderungen der Quantenmechanik und der kinetischen Theorie.

Passend zur Frage aller Ansprüche, ein leichtes Kohlenstoff-Isotopenverhältnis könnte Anzeichen eines biologischen Ursprungs sein, belegen die Ergebnisse von Colombo et al., dass ein solcher Anspruch unhaltbar ist. Methan, welches aus Kohlenstoff-Material aus Überresten eines kohlenstoffhaltigen Meteoriten im Erdmantel entstanden sein könnte, und zunächst ein schweres Kohlenstoff-Isotopenverhältnis besitzt könnte leicht das Verhältnis, auf dem Transit in die Erdkruste auf einen Wert vergleichbar mit herkömmlichen biologischen Material, vermindert haben.

Galimov hat gezeigt, dass das Kohlenstoff-Isotopenverhältnis von Methan, durch die Wirkung Methan verbrauchender Mikroben progressiv schwerer werden kann, während es in einem Reservoir in der Erdkruste ruht.²⁸ Die Stadt Moskau speichert Methan in wassernassen Stauseen am Stadtrand jener Stadt, in die ist das ganze Jahr Erdgas injiziert wird. Während der Sommer steigt die Menge an Methan in den Reservoirs aufgrund geringer Entnahme (aber vor allem durch Erhitzen), während die Menge im Winter durch höhere Inanspruchnahme abnimmt. Durch die Kalibrierung der Reservoir-Volumina und dem Abstand zu den Injektionsanlagen, wird die Verweildauer des Methans im Reservoir bestimmt. Galimov hat festgestellt, dass je länger das Methan im Behälter bleibt, umso schwerer das Kohlenstoff-Isotop-Verhältnis wird. Der Grund für dieses durch Galimov beobachtete Ergebnis ist ebenfalls simpel: Im Wasser des Reservoirs leben Mikroorganismen des gewöhnlichen Methan-metabolisierenden Typs. Es gibt eine leichte Bevorzugung der leichteren Kohlenstoff Isotope in die Zelle der Mikrobe eindringen und metabolisiert zu werden. Je länger das Methan im Behälter verbleibt, um so mehr davon wird durch die Methan-metabolisierenden Mikroorganismen verbraucht, wobei mehr die Moleküle mit leichteren Isotopen verbraucht werden. Daher, desto länger die Verweildauer in dem Reservoir ist, desto schwerer wird das Kohlenstoffisotop-Verhältnis, da die leichteren bevorzugt durch die Methan-metabolisierenden Mikroben entfernt werden. Dieses Ergebnis ist völlig im Einklang mit den grundlegenden Anforderungen der kinetischen Theorie.

Ferner sind die Kohlenstoffisotop Verhältnisse in Kohlenwasserstoffsystemen auch stark von der Reaktionstemperatur beeinflußt. Für Kohlenwasserstoffe die nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren hergestellt sind, variiert die δ^{13} C von -65% bei 127°C bis -20% bei 177°C. $^{29,\,30}$ Kein Substanzparameter, bei dem die Messung um fast 70% variiert, bei einer Temperaturvariation von nur etwa 10%, kann als zuverlässiger Determinant irgendeiner Eigenschaft der Substanz verwendet werden.

Das δ^{13} C Kohlenstoff-Isotop-Verhältnis kann also nicht zur zuverlässigen Bestimmung des Ursprungs einer Stichprobe von Methan oder eine anderen Verbindung verwendet werden.

6. Fazit.

Die Ansprüche welche traditionell erhoben werden um eine Verbindung zwischen natürlichem Erdöl und biologischer Materie zu argumentieren, sind gegenständlich einer wissenschaftlichen Überprüfung unterzogen worden und wurden als unbegründet festgestellt. Das Ergebnis einer solchen Überprüfung ist, seit Kenntnis der Zwänge der Thermodynamik auf die Entstehung von Kohlenwasserstoffen, kaum überraschend.

Wenn flüssige Kohlenwasserstoffe im thermodynamischen Regime der Erdkruste aus biologischen Detritus entstehen würden, könnten wir alle erwarten, dass wenn wir abends mit weißem Haar (oder zumindest, was auch immer übrig ist) und allen unerwünschten Nebenwirkungen des Alterns ins Bett gehen, in der Früh mit vollem Haar und dem Glanz der Jugend wieder aufwachen. Leider ist das nicht so. Die gnadenlosen Gesetze der Thermodynamik lassen sich in Wunschträumen nicht unterbringen. Natürliches Erdöl hat keine Verbindung mit biologischer Materie.

Wie auch immer, die Erkennung solcher Umstände ließen die Rätsel unbeantwortet, die sich der wissenschaftlichen Gemeinschaft seit mehr als einem Jahrhundert entzogen: Wie entsteht natürliches Erdöl? Und woher kommt natürliches Erdöl?

Die theoretische Lösung dieser Fragen musste zunächst auf die Entwicklung der modernen techniken der statistischen Quantenmechanik warten. Die erforderliche Ausrüstung zum experimentellen Nachweis stand erst vor kurzem zur Verfügung. Folgende Artikel beantworten diese Fragen deutlich.

Literaturverweise:

- M. H. Studier, R. Hayatsu and E. Anders, "Organic compounds in carbonaceous chondrites", *Science*, 1965, 149, 1455-1459.
- B. Nagy, *Carbonaceous Meteorites*, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- 3 G. P. Vdovykin, 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. Ponnamperuma, "The carbonaceous meteorites", in *Carbonaceous Meteorites*, ed. B. Nagy, Elsevier, Amsterdam, 1975, 747.
- J. D. Bernal, "Significance of carbonaceous meteorites in theories on the origin of life", *Nature*, 1961, 190, 129-131.
- F. Gelphi and J. Oro, "Organic compounds in meteorites IV. Gas chromatographic mass spectrometric studies of isoprenoids and other isomeric alkanes in carbonaceous chordrites", *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.
- 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.
- 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. Vdovykin, *Meteorites*, Nauka, Moscow, 1968.
- 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.
- T. S. Zemanian, Chemical Kinetics and Equilibria of Hydrocarbon Mixtures at Advanced Temperatures and Pressures, Cornell, Ithaca, 1985.
- 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 moleculaire", C.R. Hebd. Séanc, 1848, 26, 535.
- L. Pasteur, "Sur la dissymétrie moleculaire", 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.
- 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.
- M. H. Engel and S. A. Macko, "Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite", *Nature*, 1997, 389, 265-268.
- 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.
- U. Colombo, F. Gazzarini and R. Gonfiantini, "Die Variationen in der chemischen und isotopen Zusammensetzung von Erdgas aus Suditalien", Leipzig, 1967, vol. Vortrag ASTI-67.
- 28 E. M. Galimov, Isotope Zusammensetzung des Kohlenstoffe aus Gassen der Erdrinde, Leipzig, 1967.
- 29 V. A. Krayushkin, "Origins, patterns, dimensions, and distributions of the world petroleum potential", *Georesursy*, 2000, 3, 14-18.
- 30 P. Szatmari, "Petroleum formation by Fischer-Tropsch synthesis in plate tectonics", Bull. A.A.P.G., 1989, 73, 989-996.

Der vorstehende Text ist die deutsche Übersetzung aus: Dismissal of the Claims of a Biological Connection for Natural Petroleum (Aufhebung des Anspruchs auf Biologischen Ursprung von Natürlichem Erdöl!) Alle Rechte an diesem Text gehören: Jack Franklin Kenney

Russian Academy of Sciences - Joint Institute of The Physics of the Earth. Gas Resources Corporation, 11811 North Freeway, Houston, TX 77060, U.S.A.

(Übersetzung: Dr. K. F. Duxen)