

УДК 550.4.02; 552.578.2.061.36

МЕТАНОВЫЙ ПУТЬ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ

В.Г. Кучеров, профессор, А.Ю. Колесников, аспирант

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: aukolesnikov@rambler.ru

Обсуждаются экспериментальные исследования синтеза углеводородных систем при высоком давлении и вероятные схемы их образования. Представленные экспериментальные данные подтверждают возможность превращения метана в мантийных условиях в более тяжелые алканы, что подтверждает теорию глубинного неорганического образования нефти.

Results of experimental investigations of synthesis of hydrocarbon systems at high pressure and different mechanisms of synthesis are discussed. experimental results presented in this paper confirm the possibility of synthesis of hydrocarbon at mantle conditions from methane. these results can be accepted as support for the theory of the abyssal abiotic petroleum origin.

Ключевые слова: *абиогенное глубинное происхождение углеводородов, природный газ, метан, высокое давление, верхняя мантия земли, алмазные ячейки.*

Keywords: *deep-seated abiotic origin of petroleum, natural gas, methane, high pressure, upper mantle, diamond anvil cells*

Современная теория глубинного абиогенного происхождения углеводородов основана на представлениях о том, что их образование происходит в мантийных очагах вследствие неорганического синтеза. Согласно этой концепции, образовавшиеся в глубине мантии Земли углеводороды по глубинным разломам мигрируют в земную кору и образуют месторождения углеводородов. Нефтегазоносность рассматривается как одно из проявлений природного процесса дегазации Земли, создавшего на ранних этапах ее гидросферу, атмосферу и биосферу. Глубинный флюид, поступивший из мантии, образует, как правило, многопластовые нефтегазовые месторождения. До недавнего времени основными аргументами в пользу теории глубинного абиогенного происхождения углеводородов служили геологические данные. Вместе с тем, только прямые лабораторные исследования по синтезу углеводородных соединений при термобарических условиях, сходных с мантийными, могут быть приняты как объективные и убедительные доказательства образования углеводородов в глубинах Земли и возможности их последующей миграции к поверхности.

Для синтеза углеводородов из неорганических веществ необходимы соответствующие термобарические условия, наличие доноров углерода и водорода и благоприятная восстановительная среда. Как донор углерода могут быть рассмотрены различные вещества: диоксид углерода (CO₂), графит, карбонаты (в частности, магнезит (MgCO₃)); как донор водорода – вода в закритическом состоянии и гидроксильные группы биотита, мусковита и флогопита. Благоприятная восстановительная среда может создаваться при наличии в определенной области верхней мантии несвязанной оксид железа II –

вюстита (FeO). Благоприятным условием для выделения вюстита является пониженное содержание кремнезема или повышенное содержание в мантии легких металлов, в первую очередь оксидов кальция и магния. По данным современной науки в веществе мантии находится достаточное количество выше-перечисленных веществ [1–3], хотя количественные оценки их содержания значительно расходятся. Теоретические расчеты, основанные на методах современной термодинамики [4], показывают, что полимеризация углеводородов возможна при температуре 500–2000°C и давлении 20–120 кбар. Таким образом, благоприятные условия для абиогенного синтеза углеводородов могут возникать в основных и ультраосновных породах верхней мантии Земли с высоким содержанием вюстита при наличии достаточного количества веществ-доноров углерода и водорода на глубинах 50–250 км.

Синтез углеводородов в мантийных условиях может проходить по трем различным путям. Первый путь подразумевает образование смеси углеводородов, близкой по составу к природной нефти. При этом разница в первоначальном составе глубинного флюида определяется термобарическими условиями синтеза. Второй путь предполагает, что при наличии благоприятных условий в мантии образуется устойчивая флюидная фаза, близкая по общему составу к [-CH₂-]_n. Затем, по мере снижения значений параметров состояния (струйная миграция к поверхности), в зависимости от скорости охлаждения образуется та или иная углеводородная система (например, газоконденсат или нефть). Третий путь – метановый – предполагает, что вначале в мантийных условиях образуется метан, из которого в ходе дальнейших превращений синтезируются более тяжелые углеводороды.

Первая попытка осуществить неорганический синтез углеводородов из минералов при мантийных условиях была предпринята в 1969 г. [5]. Смесь минералов (кварц, кальцит, вюстит) и воды подвергалась давлению до 70 кбар при температуре 1100-1700°C. В полученных продуктах реакции были обнаружены углеводороды до C₆H₁₄. Однако, как сообщали сами авторы, в ходе экспериментов наблюдалось нарушение герметичности и доступ воздуха в зону реакции. Это не позволяет говорить о достоверности и воспроизводимости этих экспериментов. В 1999 г. группа китайских исследователей опубликовала работу по изучению превращений природных минералов (сидерит, исландский шпат, биотит, серпентин, оливин) при давлении около 15 кбар в температурном диапазоне 800-1500°C [6]. Как показали результаты экспериментов, вышеупомянутые минералы в мантийных условиях образуют метан, этан и этен. Неясность в определении термобарических параметров в ходе экспериментов позволяет говорить лишь о качественном характере полученных результатов. Интересные результаты представлены Федоровым с соавторами [7]. При изучении процессов, связанных с синтезом алмазов, исследовались навески графита и воды при давлении 25 и 40 кбар при температурах 1300 и 1640°C, соответственно, с использованием аппарата «разрезная сфера». Охлаждение полученных продуктов проводили при различных темпах охлаж-



Группа американских исследователей [9] использовала аппаратуру высокого давления, позволяющую реализовать метод Рамановской спектроскопии в камере с алмазными наковальнями при лазерном нагреве. Этот метод позволяет анализировать продукты реакции *in situ* при давлении до 70 кбар и температуре до 1500°C. Исходными веществами, как и в наших экспериментах, служили минералы кальцит CaCO₃, вюстит FeO и дистиллированная вода. Результаты экспериментов подтвердили возможность абиогенного синтеза метана в мантийных условиях по следующей схеме:



Сравнение полученных в работах [8] и [9] результатов показывает их существенное различие. При одинаковых исходных веществах и сходных термобарических параметрах были получены различные углеводороды: в первом случае сложная углеводородная смесь, во втором – метан. Отличие может быть объяснено особенностями эксперимента в алмазной ячейке: небольшая активная площадь возбуждения

– от быстрого со скоростью 200 град./с (закалка) до медленного (охлаждение в течение часа). Газохроматографический анализ газов показал наличие CH₄, C₂H₂ и незначительного количества C₂H₄-C₃H₈. При медленном охлаждении в конечных продуктах наблюдались тяжелые углеводороды, которых не было в закаленных образцах.

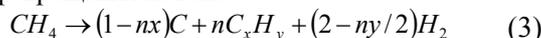
Впервые достоверные и воспроизводимые эксперименты по синтезу углеводородов в мантийных условиях были проведены группой российских ученых под руководством одного из авторов данной работы – проф. В.Г. Кучерова в 1999-2002 гг. [8] В экспериментах использована герметичная аппаратура, позволяющая достигать химического равновесия при давлении до 50 кбар и температуре до 1300°C.

Исходными веществами для синтеза углеводородов служили химически чистые реактивы – FeO, CaCO₃ и дважды дистиллированная вода. Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что в результате абиогенного синтеза при термобарических условиях, сходных с условиями верхней мантии Земли, синтезирована смесь углеводородов, сходная по своему составу с природными углеводородными смесями. Анализ экспериментальных результатов позволяет говорить о том, что при давлении 50 кбар и температуре 1250°C реакция синтеза проходит следующим образом:

КР-лазера, проблемы гомогенности, когда в нагревательном пятне должны находиться частицы сразу нескольких веществ, особенностями соотношения интенсивностей различных колебаний первых членов алканового ряда. Так, интенсивность самой сильной спектральной линии – асимметричных валентных колебаний связи C–H (~2950 см⁻¹), уменьшается при возрастании числа атомов углерода в цепи, при этом сама частота меняется несущественно. Деформационные колебания C–H в области 1500 см⁻¹ есть как у метана, так и у этана и часто перекрываются. Наиболее характеристичные колебания – скелетные – обладают слабой интенсивностью. Для увеличения концентрации возможных углеводородов в образце, а также проверки гипотезы о метановом пути образования углеводородов мы решили провести исследование поведения метана в целевых условиях: 20-50 кбар, 1000-2500°C.

Ранее исследование поведения метана при термобарических параметрах, сходных с параметрами нижней мантии Земли (давление 100-500 кбар, температура 1730-2730°C),

было проведено с использованием алмазных наковален [10, 11]. Продукты диссоциации метана – алмаз и молекулярный водород – были зафиксированы в центре нагреваемого лазером пятна, а продукты синтеза – различные (неидентифицированные) углеводороды – были обнаружены в менее прогретых зонах вокруг пятна. Авторы [10] приводят следующую схему превращения метана:



В работе японских исследователей [12], которые использовали аппаратуру, сходную с американской, показано, что превращение метана в более высокомолекулярные углеводороды невозможен ни при каких давлениях, вплоть до 860 кбар, при температуре ниже 800⁰С. При этом в области температур 1500-2200⁰С при давлении от 100 кбар (глубина 250-350 км) метан превращается в этан и предположительно в неопределенные углеводороды.

В связи с особым интересом к метану, как предшественнику углерода для выращивания искусственных алмазов, углеводороды, сопутствующие этому превращению, до сих пор рассматривались лишь в качестве побочных веществ и часто не идентифицировались. Исследования поведения метана при термобарических условиях, сходных с условиями в верхней мантии Земли (20-50 кбар, 1000-2500⁰С), до сих пор не было проведено.

Для восполнения этого пробела нами была проведена серия экспериментов.

Эксперименты проводились в камере с алмазными наковальнями, применявшейся Скоттом с соавторами [9]. В качестве реакционного сосуда для чистого (99.9995%) метана выступала (см. рис. 1) металлическая гasketка (I), обычно ренийевая, зажатая между двумя плоскими круглыми (Ø 300 мкм) гранями алмазов (II), закрепленных в симметричной ячейке. В отверстие гasketки помимо метана помещался каплер (VI) – обычно иридиевая фольга с отверстиями (Ø 10 мкм) для перевода излучения ИК Nd-YLF 1053 нм лазера в тепловую энергию, и сферический рубин (V) для определения давления, которое оставалось постоянным до и после нагревания в пределах ошибки измерения. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния (КР) во всем диапазоне температур использовалась специально разработанная оптическая система, объединенная с системой лазерного нагрева и системой радиометрического измерения температуры. Возбуждающая длина волны 457 нм создавалась Ar-ионным лазером. Для радиометрического определения температуры в точке нагрева тепловое излучение аппроксимировалась функцией Планка. В некоторых случаях для определения температуры не в точке нагрева использовалось соотношение соответствующих сигналов в стоксовой и антистоксовой областях [13], в частности, для ¹³С, впесованного в каплер, наряду с известной зависимостью сигнала ¹³С от давления.

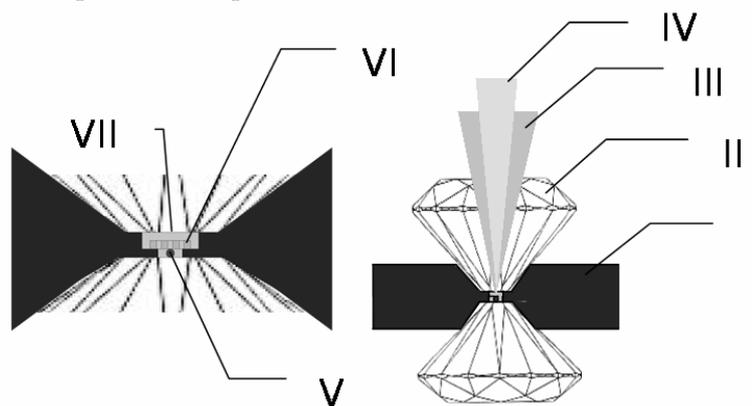


Рис. 1. Схема сборки алмазных наковален при изучении поведения метана при термобарических условиях, сходных с условиями в верхней мантии Земли: I – гasketка (Re/W); II – алмазы симметричной ячейки; III – лазер Nd: YLF 1053 нм для ИК-нагревания; IV – Ar-ионный 457 нм лазер для комбинационного рассеяния; V – рубин (Al₂O₃ + Cr³⁺); VI – каплер (Ir/B); VII – реагент: метан.

После газовой загрузки метана и подъема давления до 20-60 кбар проводился лазерный нагрев. Этот процесс часто сопровождала высокая флуоресценция в точке нагрева,

поэтому обычно спектры КР регистрировались до нагревания и после. В связи с большой теплопроводностью алмазов, время, за которое образец охлаждается до

температуры, близкой к комнатной после выключения ИК-лазера, составляет несколько секунд. Однако нам удалось осуществить эксперимент, где мы смогли наблюдать превращения метана *in situ* (рис. 2). Для этого пучки возбуждающего КР-лазера и нагревающего ИК-лазера были разведены на расстояние порядка 10 мкм. Спектр метана остается постоянным до температуры порядка 800°C в точке нагрева. С учетом высоких температурных градиентов, температура в точке регистрации составляла около 500°C. Первые изме-

нения связаны с появлением пика 1005 см⁻¹ в области скелетных колебаний С–С, отнесенного к этану на основании отдельного эксперимента с этим веществом. При нагревании выше 1200°C проявляется ряд линий, соответствующих молекулярному водороду: низкочастотные ротоны в области 400-800 см⁻¹ и сигнал валентного колебания 4200 см⁻¹. При этом происходит существенное снижение интенсивности валентных колебаний (3067, 2952 см⁻¹) метана, сигнал 1534 см⁻¹ фактически исчезает, а на его месте появляется сигнал графита – 1603 см⁻¹.

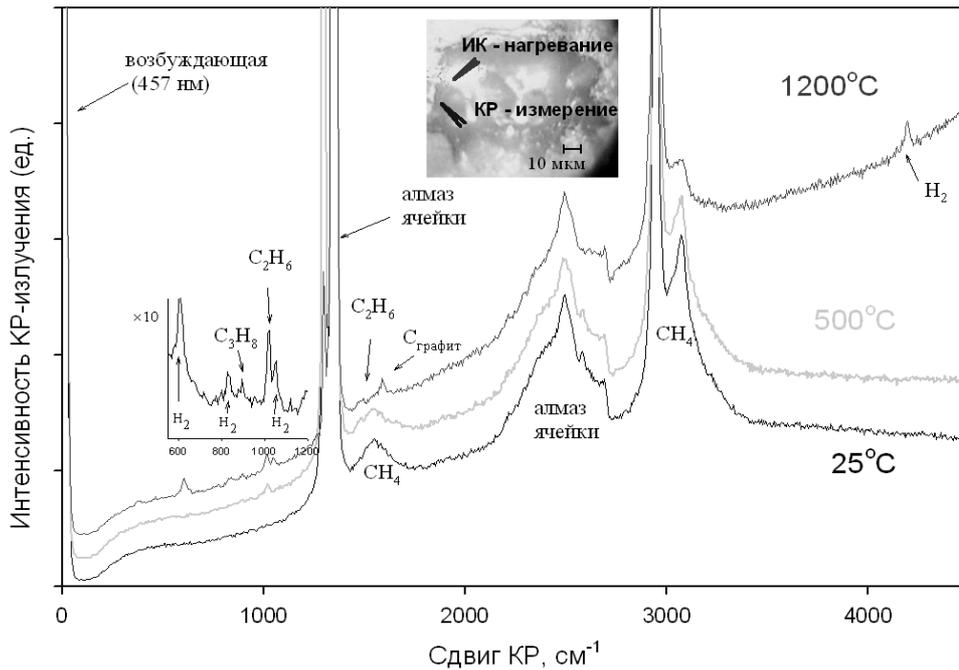


Рис. 2. Результаты КР-исследований поведения метана при давлении 20 кбар.

Кроме этана, в спектре максимального нагревания наблюдалась полоса, характерная для пропана, отнесение которой было проведено на основе поправок для частотных сдвигов при высоком давлении, полученных для этана и метана, обычно порядка 20 см⁻¹ для 20–60 кбар по отношению к частотам при обычном давлении. Также обнаруживается сигнал деформационных колебаний этана 1454 см⁻¹.

Спектры КР водорода хорошо изучены при данных условиях [14]. Следует отметить отсутст-

вие каких-либо других, в частности, ненасыщенных углеводородов в продуктах реакции. Возможность *in situ* наблюдения за процессами в алмазных ячейках принципиально может быть использована для проведения кинетических экспериментов, но для этого требуется глубокая проработка методики. Результаты проведенных экспериментов подтверждают наше предположение о возможности метанового пути образования сложных углеводородных систем в условиях верхней мантии Земли.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Anderson, D. L. Composition of the Earth / D. L. Anderson // Science. – 1989. – Vol. 243. – P. 367–370.
2. Isshiki, M. Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle / M. Isshiki, T. Irifune, K. Hirose // Nature. – 2004. – Vol. 427. – P. 60–62.
3. Murakami, M. Water in Earth's lower mantle / M. Murakami, K. Hirose, H. Yurimoto // Science. – 2002. – Vol. 295. – P. 1885–1887.
4. The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum / J. F. Kenney, V. G. Kutcherov, N. A. Bendeliani, V. A. Alekseev // Proceed. Natl. Acad. Sci. USA. – 2002.

– Vol. 99, № 17. – P. 10976–10981.

5. Чекалюк, Э. Б. Проблемы сверхглубокого бурения на территории УССР / Э. Б. Чекалюк, Г. Е. Бойко, В. Н. Бакуль. – Киев : Наукова Думка, 1968. – 186 с.

6. Weng, B. Experimental study on hydrocarbon formation due to reaction between carbonates and water or water-bearing minerals in deep Earth / B. Weng, B. Wang, W. Xiao // *Geochim. Chinese J.* – 1999. – Vol. 18, №. 2. – P. 115-120.

7. Моделирование компонентного состава флюида C-O-H в равновесии с графитом и алмазом при высоких температурах и давлениях / И. И. Федоров [и др.] // *Геология и геофизика.* – 1992. – Т. 4. – С. 72–79.

8. Synthesis of hydrocarbons from minerals at pressure up to 5 GPa / V. G. Kutcherov, N. A. Bendiliani, V. A. Alekseev, J. F. Kenney / *Proceed. Rus. Acad. Sci.* – 2002. – Vol. 387, № 6. – P. 789–792.

9. Generation of methane in the Earth's mantle: *in situ* high pressure-temperature measurement of carbonate reduction / H. R. Scott [et al.] // *Proceed. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2004. – Vol. 101, № 39. – P. 14023–14026.

10. Dissociation of CH₄ at high pressures and temperatures: diamond formation in giant planet interiors / L. R. Benedetti [et al.] // *Science.* – 1999. – Vol. 286. – P. 100–102.

11. Decomposition of alkanes at high pressure and temperatures / A. Zerr, G. Serghiou, R. Boehler, M. Ross // *High Pres. Res.* – 2006. – Vol. 26. – P. 23–32.

12. Polymerization and diamond formation from melting methane and their implications in ice layer of giant planets / H. Hirai Hirai [et al.] // *Phys. Earth Planet Interiors.* – 2009. – Vol. 174, 242-246.

13. Dynamic ionization of water under extreme conditions / A. F. Goncharov [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 94., № 125508, - P. 1-4.

14. High-pressure compounds in methane-hydrogen mixtures / M. S. Somayazulu [et al.] // *Science.* – 1996. – Vol. 271. – P. 1400–1402.