

УДК 550.4.02

ГЛУБИННЫЙ ЦИКЛ УГЛЕВОДОРОДОВ – ОТ СУБДУКЦИИ К МАНТИЙНОМУ АПВЕЛЛИНГУ

© 2020 г. В. Г. Кучеров^{1,*}, академик РАН А. Н. Дмитриевский^{1,2},
К. С. Иванов³, А. Ю. Серовайский¹

Поступило 19.08.2019 г.
После доработки 28.02.2020 г.
Принято к публикации 28.02.2020 г.

Представлены экспериментальные результаты и геологические наблюдения, позволяющие предположить наличие глубинного цикла углеводородов. Углеводороды, аккумулярованные в земной коре в составе слэба, при погружении сохраняют свою стабильность по крайней мере до глубины 50 км. При дальнейшем погружении углеводороды начинают контактировать с железосодержащими минералами и на глубинах 100–290 км образуют гидриды и карбиды железа. Карбиды железа, переносимые в астеносфере конвективными потоками, могут выступать как доноры углерода, которые, реагируя с донорами водорода, имеющимися в астеносфере, образуют водно-углеводородный флюид. В дальнейшем флюид может мигрировать по глубинным разломам в земную кору и образовывать залежи углеводородов.

Ключевые слова: глубинный углеводородный цикл, углеводороды, слэб, карбиды железа, экстремальные термобарические условия

DOI: 10.31857/S2686739720050096

До недавнего времени основное внимание при рассмотрении глобального цикла углерода уделялось процессам, происходящим в океанах, атмосфере и в поверхностном осадочном слое земной коры. Знания о глубинном цикле углерода весьма фрагментарны, несмотря на то, что глубинные слои Земли могут содержать до 90% всего планетарного углерода. Предполагается, что восходящий поток углерода формируется в основном из CO₂ и CH₄ при извержении вулканов, а нисходящий поток реализуется в зонах субдукции. Процессы субдукции играют ключевую роль в эволюции континентальной коры и верхней мантии, при этом важна роль углеводородов [1]. Углеводороды могут погружаться вместе со слэбом, под-

вергаясь воздействию экстремально высоких температур и давлений. Трансформация углеводородных систем может оказывать значительное влияние на процессы, происходящие в глубинных слоях Земли. Если абиогенному образованию сложных углеводородных систем в условиях верхней и нижней мантии посвящен целый ряд работ [2–5], то поведение углеводородов при субдукции практически не изучено.

Для изучения трансформации углеводородных систем при их погружении по слэбу были проведены три серии экспериментов. В первой серии мы использовали модельную углеводородную систему, сходную по своему составу с газовым конденсатом. Эксперименты проводились на алмазных наковальнях с лазерным нагревом при следующих термобарических параметрах: 0.7 ГПа и 320°C (глубина 20–30 км); 1.2 ГПа и 420°C (глубина 30–40 км); 1.4 ГПа и 450°C (глубина 40–50 км). Анализ продуктов проводился с использованием рамановской спектроскопии. Установлено, что рамановские спектры до и после экспериментов не менялись. Увеличение времени выдержки также не повлияло на состав системы. То есть до глубины 50 км углеводородная система сохраняла свой первоначальный состав. Подробности мето-

¹ Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

² Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, Россия

³ Институт геологии и геохимии Уральского отделения Российской академии наук им. А.Н. Заварицкого, Екатеринбург, Россия

*E-mail: vladimir@flotten.se

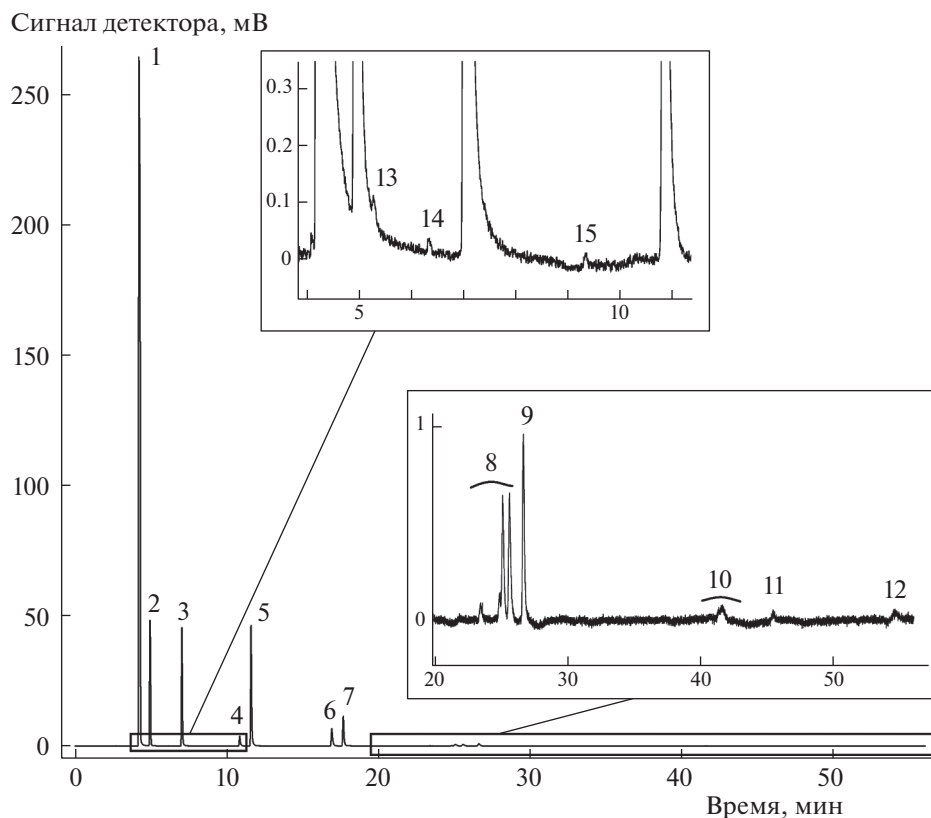


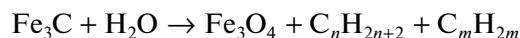
Рис. 1. Хроматограмма углеводородной системы, полученной в результате химической реакции карбида железа и воды при 950°C и 6.0 ГПа: 1 – метан, 2 – этан, 3 – пропан, 4 – изобутан, 5 – н-бутан, 6 – изопентан, 7 – н-пентан, 8 – изомеры гексана, 9 – н-гексан, 10 – изомеры гептана, 11 – н-гептан, 12 – бензол, 13 – этилен, 14 – ацетилен, 15 – пропилен.

дики проведения экспериментов и анализ полученных результатов приведены в [6].

Во второй серии экспериментов исследовалось поведение системы, состоящей из смеси предельных углеводородов и пироксенового стекла $(Mg_{0.91}Fe_{0.09})(Si_{0.91}Al_{0.09})O_3$, обогащенного железом ^{57}Fe , при погружении в составе слэба на глубину до 290 км. Эксперименты также проводились на алмазных наковальнях с лазерным нагревом. Рамановская и мёссбауэровская спектроскопия использовались для анализа продуктов. При моделировании погружения исследуемой системы до 200 км были обнаружены графит и углеводороды. На глубинах 100–200 км наблюдалось образование гидридов железа, а на глубинах 210–290 км в системе формировались карбиды железа [7].

В данной работе мы представляем результаты третьей серии экспериментов, цель которых заключалась в исследовании реакции карбида железа с водой при термобарических условиях, сходных с условиями на глубинах около 150 км (940°C и 6 ГПа). Эксперименты проводились на прессе высокого давления в камерах типа “Торид”, методика проведения экспериментов описа-

на в [8]. Результаты экспериментов показали, что происходит образование сложных углеводородных систем, состоящих из легких парафиновых и нафтеновых углеводородов (рис. 1), протекающее по следующей схеме:



Представленные экспериментальные данные демонстрируют стабильность углеводородов в слэбе до глубины 50 км. Мы сопоставили результаты экспериментов с геологическими наблюдениями в хорошо изученной древней островодужной системе – Урале. На Урале есть палеозона субдукции, в ее конечном выражении – Главный Уральский глубинный разлом (ГУГР) [9]. Он протягивается в субмеридиональном направлении более, чем на 2000 км и делит Уральский складчатый пояс на два сектора – западный (палеоконтинентальный) и восточный (палеостроводужный). Здесь океаническая кора раннепалеозойского Уральского палеоокеана погружается на восток под Ирландскую островную дугу. Структурные и палеомагнитные данные свидетельствуют, что субдукция (и последующая коллизия) на

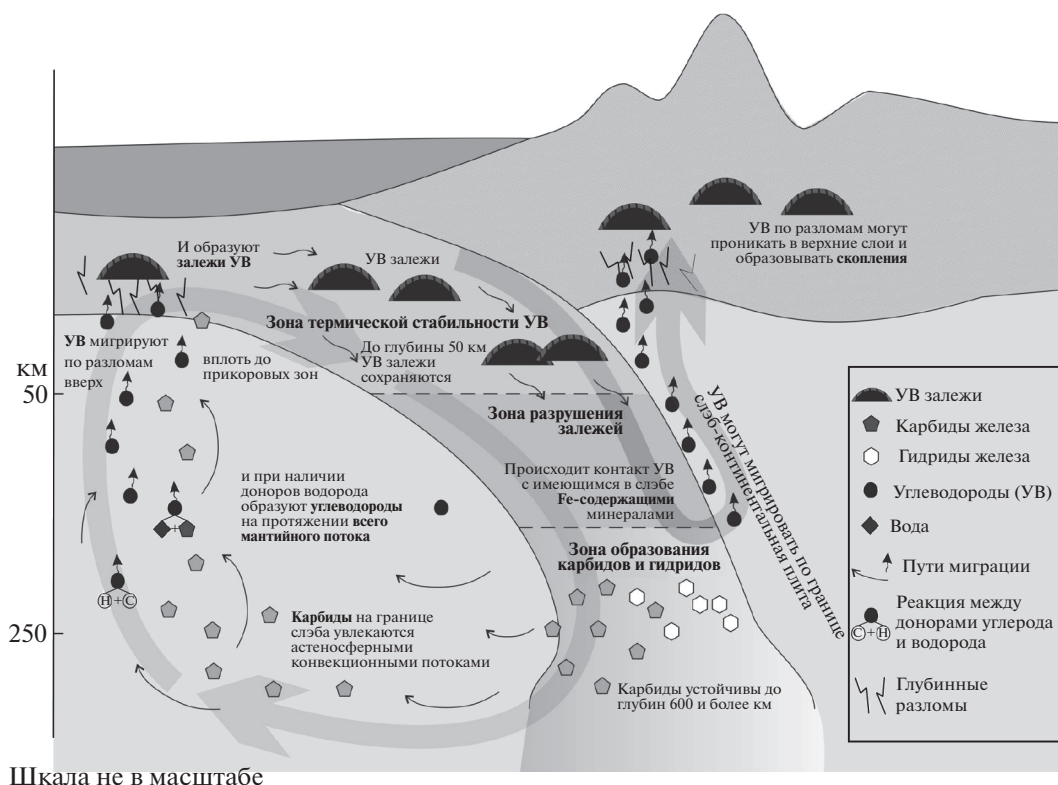


Рис. 2. Глубинный углеводородный цикл.

Урале были не фронтальными, а происходили по косой, и сопровождалась значительными движениями уральских блоков к северу в позднем палеозое.

Поскольку нами экспериментально изучалось поведение углеводородов в субдуцируемой океанической коре, то соответственно наиболее интересны данные по углеводородам в ультрабазитах. На Урале присутствуют два главных типа ультрабазитов: 1) альпинотипные (офиолитовые), наиболее крупные массивы которых располагаются в зоне ГУГР, протягиваясь более чем на 2 тыс. км, и 2) платиноносные зональные дунит-клинопироксенит-габбровые массивы, располагающиеся в надсубдукционной обстановке [10], сразу восточнее ГУГРа на Среднем и Северном Урале.

В ультрабазитах Урала установлены различные формы углерода, в том числе битумная (от следов до 100 г/т) и газовая – CO₂, CH₄ [10].

Находки алмазов фиксируются на Урале в ультрабазитах обоих типов. Наиболее детально изучены и описаны многочисленные мелкие алмазы из офиолитового массива Рай-Из Полярного Урала [11]. Мы полагаем, что наличие алмазов в ультрабазитах свидетельствует об их преобразованиях при высоких давлениях на значительных глубинах в зоне субдукции. На это же указывает и

протягивающийся почти на 2 тыс. км в западной части MUF (Главного Уральского разлома) прерывистый пояс HP-LT (высоких давлений – низких температур) эклогит-глаукофансланцевых метаморфитов субдукционного генезиса. Изучение эклогитов и глаукофансланцевых пород из вышеупомянутого складчатого пояса показывает, что их образование происходило под давлением около 15 кбар, соответствующим глубине 50 км [12].

В серпентинизированных дунитах разных офиолитовых аллохтонов содержание битума составляет от 1 до 63 г/т. В этих породах обнаружены полициклические ароматические углеводороды, количество которых изменяется от 5 до 103 г/т. Среди них идентифицированы C₁₄H₁₀, C₂₀H₁₂, C₂₂H₁₂ и C₂₄H₁₂ [10].

В ультрамафитах наиболее крупного альпинотипного массива – Войкаро-Сыньинского (Полярный Урал) определено содержание тяжелых алканов: в гарцбургите – 1.3 г/т (δ¹³C = –23.4‰), верлите – 1.6 г/т (δ¹³C = –26.5‰), вебстерите – 1 г/т, пироксените – 2.3 г/т (δ¹³C = –26.7‰). По составу алканы в пироксените изменяются от C₁₈H₃₈ до C₃₃H₆₈ (с максимумом на C₂₂). В них также присутствуют пристан (C₁₉H₄₀) и фитан (C₂₀H₄₂) [13].

Таким образом, геологические данные о наличии углеводородов в ультрабазитах, выжатых из слэба, говорят о том, что сложные углеводородные системы могут существовать в слэбе на значительных глубинах. Это подтверждает наши экспериментальные результаты, свидетельствующие о стабильности углеводородов до глубины 50 км.

Другой тип геологических наблюдений связан с изучением первичных флюидных включений в алмазах и гранатах, мантийное происхождение которых не вызывает сомнений. Состав первичных флюидных включений был изучен методом масс-спектрометрии в 7 природных арканзасских алмазах. Результаты исследования подтвердили наличие различных видов углеводородов во всех образцах [14]. Рамановская и инфракрасная (ИК) спектроскопия была использована для изучения состава первичных флюидов в гранате из Удачной кимберлитовой трубки (Якутия, Россия). Первичные флюиды, извлеченные из гранатов, содержат насыщенные углеводороды от C_6H_{14} до C_6H_{14} [15].

Полученные данные о флюидных включениях в природных алмазах и гранатах вместе с результатами наших экспериментов убедительно свидетельствуют о том, что углеводородные системы, сходные по составу с основными компонентами природной нефти, могут образовываться в мантии Земли.

Полученные результаты позволяют предполагать наличие глубинного углеводородного цикла, который можно описать следующим образом. Углеводороды, аккумулированные в земной коре, могут в составе слэба погружаться на большие глубины в процессе субдукции. Углеводородные системы в составе ловушек сохраняют свою стабильность, по крайней мере, до глубины 50 км. При дальнейшем погружении целостность ловушки нарушается и углеводороды начинают контактировать с окружающими породами – железосодержащимися минералами. При дальнейшем опускании часть углеводородов распадается до графита, а часть остается или трансформируется в другие углеводороды, включая метан. При этом на каждой глубине выгодно существование определенной равновесной углеводородной системы. Метан и другие легкие углеводороды могут мигрировать вверх по границе слэб–континентальная плита. При дальнейшем погружении углеводородов и графита на глубине 100–200 км образуются гидриды железа, а еще ниже (210–290 км) карбиды железа.

Карбиды железа, переносимые в астеносфере конвективными потоками, могут выступать как доноры углерода. Реагируя с водородом, содержащимся в гидроксильной группе некоторых минералов, или с водой, имеющейся в астеносфере, карбиды при соответствующих термобарических

условиях образуют водно-углеводородный флюид. В дальнейшем флюид может мигрировать по глубинным разломам в земную кору и образовывать залежи углеводородов. Цикл завершается (рис. 2).

Полученные экспериментальные результаты и геологические данные позволяют говорить о стабильности сложных углеводородных систем при сверхвысоких термобарических параметрах и возможности существования скоплений углеводородов на значительных глубинах, а также о наличии глубинного углеводородного цикла, состоящего из двух ветвей – субдукции и мантийного апвеллинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sverjensky D.A., Stagno V., Huang F.* // Nature Geoscience. 2014. V. 7. P. 909–913. <https://doi.org/10.1038/NNGEO2291>
2. *Kenney J.F., Kutcherov V.G., Bendeliani N.A., et al.* // Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.A.). 2002. V. 99. P. 10976–10981.
3. *Кучеров В.Г., Колесников А.Ю., Дюжева Т.И. и др.* // ДАН. 2010. Т. 433. № 3. С. 361–364.
4. *Belonoshko A.B., Lukinov T., Rosengren A., et al.* // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 18382.
5. *Kolesnikov A.Y., Saul J.M., Kutcherov V.G.* // Chemistry Select. 2017. V. 2. № 4. P. 1336–1352.
6. *Серовайский А.Ю.* // В сб. “Бакировские чтения”. Москва: Нефть и газ, 2018. С. 147–155.
7. *Серовайский А.Ю., Колесников А.Ю., Кучеров В.Г.* // Geochim. Internat. 2019. V. 57. № 9. P. 1008–1014.
8. *Mukhina E., Kolesnikov A., Kutcherov V.* // Scientific Reports. 2017. V. 7. P. 5749.
9. *Иванов К.С.* // Основные черты геологической истории (1.6–0.2 млрд. лет) и строения Урала, Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 252 с.
10. *Штейнберг Д.С., Лагутина М.В.* // Углерод в ультрабазитах и базитах, М.: Наука, 1984. 110 с.
11. *Yang J., Robinson P.T., Dilek Y.* // Episodes. 2015. V. 38. № 4. P. 344–364.
12. *Lennykh V.I., Valizer P.M., Beane R., et al.* // Intern. Geol. Rev. 1995. V. 37. № 7. P. 584–600.
13. *Sugisaki R., Mimura K.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. № 11. P. 2527–2542.
14. *Melton C.E., Giardini A.A.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1975. V. 60. № 56. P. 413–417.
15. *Томиленко А.А., Коновязин С.В., Похиленко Л.Н. и др.* // ДАН. 2009. Т. 426. № 4. С. 533–536.

DEEP HYDROCARBON CYCLE—FROM SUBDUCTION TO MANTLE UPWELLING

V. G. Kutcherov^{a,#}, Academician of the RAS A. N. Dmitrievsky^{a,b}, K. S. Ivanov^c, and A. Yu. Serovaiskii^d

^a *Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russian Federation*

^b *Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^c *Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Yekaterinburg, Russian Federation*

[#] *E-mail: vladimir@flotten.se*

Experimental results and geological observations suggesting the existence of a deep hydrocarbon cycle are presented. During immersion hydrocarbons accumulated in the Earth's crust in the slab generally maintain stability to a depth of 50 km. With deeper immersion, the hydrocarbon fluids contact the surrounding ferrous minerals forming a mixture of iron hydride and iron carbide on the depths of 100–290 km. Iron carbide transported into the asthenosphere by convective flows can act as carbon donors and react with hydrogen donors presented in the asthenosphere and form an aqueous-hydrocarbon fluid. This fluid can migrate through deep faults into the Earth's crust and form oil and gas deposits.

Keywords: deep hydrocarbon cycle, hydrocarbons, slab, iron carbides, extreme thermobaric conditions