

DOI: 10.25702/KSC.2307-5228-2018-10-1-81-95

УДК: 550.41+551.2/.3+549.21

ГЕНЕЗИС ГЛУБИННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (КОРОМАНТИЙНАЯ ВЕТВЬ ГЛОБАЛЬНОГО ЦИКЛА УГЛЕРОДА)*

Н. О. Сорохтин¹, С. Л. Никифоров¹, Н. Е. Козлов²

¹Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН (ИО РАН), Москва

²Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН

Аннотация

Описываются процессы многостадийного и полициклического преобразования и переноса углерода в коре и мантии. Выявленный коромантийный цикл углерода является частью глобального процесса циклического переноса углерода из атмосферы в мантию и обратно. Масштабы его проявления, скорее всего, не столь широки. Углеводородные газы глубинного происхождения не могут формировать крупных газовых и нефтегазовых месторождений, так как значительная их часть переносится в атмосферу. Лишь некоторое количество соединений может отлагаться в океанических осадках и формировать в них залежи газогидратов.

Ключевые слова:

цикл углерода, зоны субдукции, рифтовые зоны, коромантийный перенос, абиогенные углеводороды, геохимия углерода.

GENESIS OF DEEP HYDROCARBONS (THE CRUST-MANTLE BRANCH OF THE GLOBAL CARBON CYCLE)

Nikolay O. Sorokhtin¹, Sergei L. Nikiforov¹, Nikolay E. Kozlov²

¹P. P. Shirshov Institute of Oceanology of the RAS, Moscow

²Geological Institute of the KSC of the RAS

Abstract

The article describes processes of the multistage and polycyclic transformation and transfer of carbon in the crust and mantle. The defined crust-mantle carbon cycle is a part of the global process of the carbon cyclic transfer from the atmosphere into the mantle and back. The scopes of its manifestation are most likely to be less widespread. Hydrocarbon gases of deep origin cannot form major oil and gas deposits, since their major part is released into the atmosphere. Only a few compounds can deposit in oceanic sediments and form gas-hydrate deposits there.

Keywords:

carbon cycle, zones of subduction, rift zones, crust-mantle transfer, abiogenic hydrocarbons, carbon geochemistry.



Введение, материалы и методы

Эволюция океанов тесно связана с процессами конвейерного обогащения земной коры многими химическими элементами и соединениями, которые накапливаются на ее поверхности в конвергентных и дивергентных областях Земли. Исследования геохимического цикла углерода между различными

резервуарами традиционно описывают явления его трансформации в коре, гидро- и атмосфере,

* Работа выполнена в рамках государственных заказов № 0231-2015-0008 и № 0149-2014-0025, а в части, касающейся образования сульфидов и оксидов металлов, — гранта РФФИ №14-5000095.

при которой важную роль играют живые организмы [1, 2]. Подробно рассматривались также вопросы поведения изотопов этого элемента в геохимическом цикле [3]. Рядом исследователей [4–6] был предложен интересный и неоднозначный вариант природы геохимического цикла углерода с привлечением экспериментальных данных о возможных мантийных потоках и резервуарах углерода, предполагающий значительную подпитку из контактовых зон ядра и нижней мантии Земли за счет его выноса восходящими плюмами в присутствии воды и кислорода.

Проведенные авторами статьи исследования закономерностей коромантийного взаимодействия слагающих данные геосферы структурно-вещественных комплексов позволили обосновать наличие глубинной ветви геохимического цикла углерода без привлечения механизмов его генерации во внешнем ядре и нижней мантии, а также без существенного количества воды и кислорода в последней. Основным поставщиком углерода, формирующего его коромантийную ветвь в глобальном цикле, являются отлагающиеся на морском дне осадочные комплексы. Они содержат большое количество соединений данного элемента и представлены карбонатными осадками био- и хемогенного происхождения, а также органическим веществом из пелагических и терригенных отложений и углеродистых сланцев, сносимых с окраин континентов. Затянутые в зоны поддвига плит, эти комплексы претерпевают ряд изменений и погружаются в подлитосферную мантию, где практически полностью разрушаются, переплавляются и в основном выносятся вверх в виде магм и флюидных растворов. Часть соединений углерода и его мономинеральная фракция капсулируются, достигают уровней подлитосферной мантии и переносятся верхнемантийными конвективными течениями в области разгрузки под рифтовыми зонами литосферных плит, где в виде новых соединений снова попадают в гидросферу Земли (рис. 1).

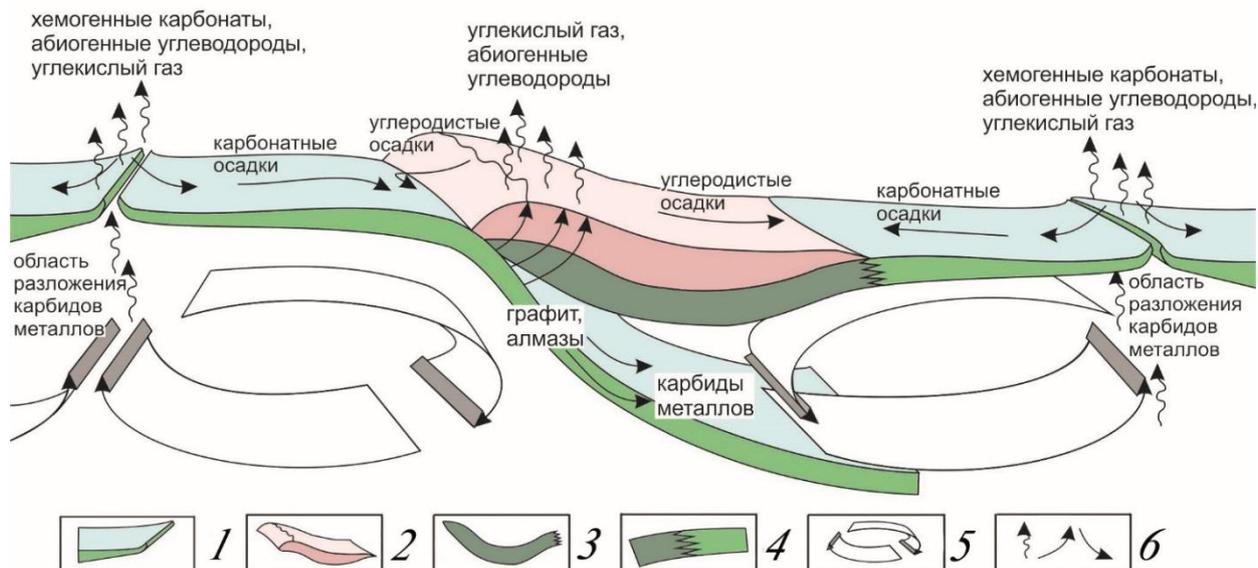


Рис. 1. Коромантийный цикл углерода в океане:

- 1 — океаническая литосфера; 2 — континентальная кора; 3 — подкоровая литосфера континента;
4 — зона перехода подкоровой литосферы континента к литосфере океанического типа;
5 — направление конвективных течений в верхней мантии; 6 — направление миграции соединений углерода

Fig. 1. Crust-mantle cycle of carbon in the ocean:

- 1 — oceanic lithosphere; 2 — continental crust; 3 — undercrustal continental lithosphere;
4 — transition zone of the undercrustal continental lithosphere to the oceanic-type lithosphere;
5 — direction of convective currents in the upper mantle; 6 — directions of the carbon compounds migration

В настоящей работе рассмотрен механизм многоступенчатой трансформации углеродистых соединений и переход органического углерода в неорганический и обратно. Это позволяет

рассматривать коромантийную ветвь глобального цикла углерода как движение и трансформацию экзогенного углерода в природе без добавления мантийной составляющей данного компонента.

Авторы подчеркивают, что при написании соответствующих химических реакций они ориентировались на опубликованные теоретические и экспериментальные данные. Там, где они отсутствуют, рассуждения о возможном протекании химических реакций в метаморфически нагруженных условиях следует рассматривать как возможные.

Результаты и обсуждение

Происходящие в зонах поддвига плит процессы дегидратации и анатексиса океанической коры развиваются по достаточно сложной многоступенчатой схеме и в условиях восстановительной среды. Все стадии ее преобразования до конца еще не выяснены, однако общую направленность процессов можно представить уже сегодня. Пространственно-временная изменчивость метаморфических преобразований заключается в том, что породные ассоциации поддвигаемой океанической литосферной плиты испытывают прогрессивный метаморфизм в зоне контакта с надвигающимся континентом. При этом они последовательно проходят стадии преобразования от нижних ступеней к высшим. Формирующийся в этих условиях минерализованный и газонасыщенный флюид перемещается вверх по разломам и, остывая, вызывает ретроградные контактово-метасоматические изменения окружающих горных пород. Многочисленные протрузии ультраосновного состава и офиолиты, пройдя пик изменений, также испытывают ретроградные процессы. Наряду с этим осадочные толщи окраины континента сносятся в океан, смешиваются с пелагическими осадками и совместно с ними затягиваются в зону поддвига плит. Терригенные осадки существенно увеличивают приток углерода в общий баланс и испытывают прогрессивный метаморфизм, омываясь насыщенными гидротермальными растворами. В процессе метаморфических преобразований пород океанической коры оливин, энстатит, магнетит и другие ее тугоплавкие минералы, а также гранаты, возникающие на глубинах эклогитового перехода, в большинстве своем удаляются из системы вместе с погружающейся в мантию литосферной плитой. При этом водные флюиды, кремнезем и литофильные соединения ассимилируются формирующимися в зонах поддвига плит силикатными расплавами и преимущественно отжимаются вверх.

Плавление осадков и осадочных пород в зонах субдукции происходит в основном за счет диссипации энергии вязкого трения внутри толщ, а также трения на контакте литосферных плит. К этому добавляется величина глубинного теплового потока, пронизывающего континентальные литосферные плиты, а также снижающая температуру плавления насыщенность толщ водой. Все это позволяет предположить, что температура в зазоре между плитами примерно соответствует геотерме континентальной плиты или чуть выше нее. Следовательно, попавшие в зону субдукции образования начинают плавиться только на тех глубинах, где геотерма континентальной плиты пересекается с температурой плавления осадков. При этом температура плавления большинства силикатов в присутствии воды с повышением давления до 5–10 кбар резко снижается до 600–700 °С [7]. Аналогичным образом ведут себя водонасыщенные карбонаты [8] и многие другие соединения. Отмеченные закономерности позволяют заключить, что алюмосиликатные водонасыщенные осадки начинают плавиться уже на глубинах около 50–70 км, а карбонатные — около 80 км.

Глубже критического уровня пересечения континентальной геотермы с кривой начала плавления осадочного вещества резко возрастает степень плавления осадочных пород. Поэтому на больших глубинах должна происходить дифференциация образовавшихся расплавов и их разделение по плотности [9]. При этом тяжелые железистые и сульфидные фракции уходят вниз и, погружаясь в глубины конвектирующей мантии, постепенно ассимилируются ее веществом. Легкие же фракции, состоящие из отделившихся флюидов, карбонатных и силикатных расплавов, не имеют возможности подняться вверх и накапливаются (консервируются) в нижних горизонтах

континентальных плит, постепенно формируя там очаги щелочно-ультраосновных, карбонатитовых и лампроит-кимберлитовых магм.

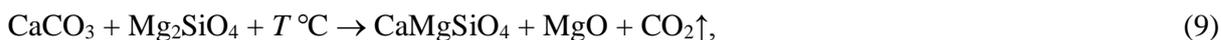
Затягивание в зону субдукции углеродсодержащих соединений приводит к процессу их многоступенчатого разложения и трансформации, а также к выделению мономинерального углерода. На глубинах около 120–150 км наблюдается фазовый переход от графита к алмазу, ниже которого располагается область устойчивости последнего. Именно на таких глубинах кристаллизуются алмазы и возникают характерные минеральные ассоциации в эклогитах и гранатовых перидотитах алмаз-пироповой фации глубинности [10]. С другой стороны, известно [11], что на глубинах около 350 км ромбический оливин должен переходить в более плотную кубическую модификацию (шпинелевую фазу) — рингвудит. Однако этот минерал еще нигде не встречался в кимберлитах или алмазных включениях, что, по-видимому, ограничивает максимальную глубину формирования алмазоносных пород 300 км [10, 12, 13].

Приведенные данные позволяют предположить, что на глубинах, превышающих 250–300 км, углерод снова переходит в фазу графита и, попадая в область устойчивости карбидов металлов, образует с ними разнообразные соединения. В природе известно небольшое количество минералов — карбидов, которые встречаются в метеоритах, кимберлитах, метаморфизованных ультраосновных породах и в шунгитах. Наиболее известными являются когенит ($(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{C}$), муассанит (SiC), танталкарбид ($(\text{Ta}, \text{Nb})\text{C}$), ниобокарбид ($(\text{Nb}, \text{Ta})\text{C}$), хамрабаевит ($(\text{Ti}, \text{V}, \text{Fe})\text{C}$) и соединения ванадия (V_8C_7 и V_2C) и хрома (Cr_2C_3). Столь ограниченное количество минералов карбидов металлов объясняется их глубинным происхождением и склонностью к разложению в низких термобарических условиях и в присутствии воды. Мы предполагаем, что в верхней мантии минералы карбидов металлов имеют более широкое распространение и не исключаем того, что там могут существовать карбиды кальция, алюминия, марганца, железа и ряда других.

Все химические реакции в зонах поддвига плит необратимы, проходят с поглощением или выделением тепла и в разных окислительно-восстановительных условиях. В реализации всех перечисленных процессов важную роль играет геологическое время, в конечном итоге приводящее физико-химические параметры развития складчатой системы в равновесное состояние. Современные осадочные толщи на морском дне содержат до 20–40 % воды, а в диагенетированных разностях содержание воды падает до 10–15 %. При этом в глинистых породах образуются гидрослюды — иллит, смектит, монтмориллонит, каолин и диаспор. Содержится в них и большое количество органического вещества (0,5–1,0 %).

На ранней стадии метаморфических преобразований затягиваемые в зону субдукции осадки и осадочные породы претерпевают процессы их интенсивной дегидратации. Вначале теряется поровая (свободная) вода, затем кристаллизационная, после чего в них развивается сложный ряд эндотермических (связанных с поглощением тепла) метаморфических преобразований, сопровождаемых освобождением воды, CO_2 , кремнезема, щелочей (особенно калия) и литофильных элементов. В зонах проявления максимальных сжатий породы уплотняются и частично запечатывают образующиеся растворы, создавая высокое давление флюида и расширяя поле устойчивости водосодержащих минералов.

Большая часть образующихся таким образом флюидных потоков перемещается снизу вверх и в сторону, перпендикулярно длинной оси складчатости из области высоких давлений в зоны тектонической тени. При существовании тангенциального градиента давления в проницаемой среде всегда будет наблюдаться их движение и переход из одной метаморфической фации в другую. Примечательно, что на больших глубинах, в зонах субдукции, стирается грань контакта литосферных плит, минеральные ассоциации пребывают в условиях физико-химического равновесия, а флюидная фаза приобретает черты сверхкритической жидкости. Возникает данный эффект, прежде всего, благодаря близости химического состава вещества третьего слоя океанической и подкоревой континентальной литосфер. В результате этого погружающаяся



кальцит форстерит монтичеллит периклаз

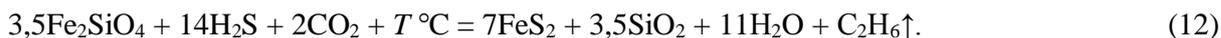


кальцит энстатит монтичеллит

По данным [14], в присутствии углекислого газа (CO_2) и сероводорода (H_2S) оливин (фаялит) образует марказит (FeS_2), магнетит (Fe_3O_4) кварц, воду и абиогенный метан:



и, даже более тяжелые углеводороды (этан):



На глубинах более 120–150 км алмазы образуются путем восстановления углерода по реакциям взаимодействия окиси углерода и углекислого газа с метаном или другими углеводородами органического и абиогенного происхождения, затянутыми по зонам субдукции вместе с осадками на большие глубины. Известно, что океанские и сносимые с окраин континента осадки и осадочные породы часто содержат повышенные концентрации органического вещества. Попадая в зоны поддвига плит, органическое вещество подвергается термолитизу и гидролизу, а также быстро проходит все стадии преобразования в углеводороды, нитраты и соединения аммония. Часть из этих подвижных соединений вместе с поровыми водами выжимается из зон поддвига плит еще на самых верхних ее горизонтах. Но какая-то их доля вместе с терригенными породами продолжает путь в глубины мантии. В современных зонах субдукции, где водонасыщенные силикатные расплавы легко выводятся из зон трения плит, температура магмообразования в них быстро поднимается до уровня плавления базальтов. Поэтому углеводороды по таким зонам не могут проникать глубоко в мантию, поскольку еще задолго до этого они должны практически полностью диссоциировать с образованием рассеянного графита.

Известно [15], что устойчивость всех без исключения углеводородов существенно уменьшается с повышением температуры и давления. Происходит это за счет разрыва углеродных связей в длинных цепях сложных углеводородных молекул. В результате такого крекинг-процесса в системе постепенно уменьшается содержание углеводородов сложного состава и возрастает концентрация простых углеводородов. Наибольшей устойчивостью обладает метан, выдерживающий нагревы (при обычных давлениях) до 1200 °C. Поэтому при достаточно длительной реакции в условиях высоких температур и давлений, в конце концов, все органическое вещество может превращаться в метан, водород и свободный углерод. Однако температурное разрушение углеводородов — эндотермический процесс и он не может привести к образованию кристаллических фаз углерода, освобождающийся углерод остается распыленным.

Для образования же кристаллических форм углерода необходимо, чтобы он освобождался благодаря экзотермической реакции, приводящей к снижению внутренней энергии системы. Таким условиям удовлетворяют реакции соединения углеводородов с окисью углерода и углекислым газом, протекающие с выделением энергии, например [16]:



В общем случае образование алмазов можно объяснить реакциями взаимодействия углеводородов широкого спектра с оксидами углерода [19, 20]:



Углекислый газ должен освобождаться за счет термической диссоциации карбонатов в горячих частях зоны поддвига плит по эндотермическим реакциям типа (1–5). Окись же углерода, возможно, генерируется и по экзотермической реакции при окислении, например, вюстита до стехиометрии магнетита:



Помимо углеводородов чисто органического происхождения в образовании алмазов может принимать участие и abiогенный метан, образующийся, например, по реакциям (см. далее, (44)). Данные реакции становятся возможными ввиду многостадийности процесса дегидратации и гидратации в зоне субдукции. Процессы гидратации ультраосновных пород наиболее характерны для условий рифтогенеза, поэтому перечисленные химические реакции будут рассмотрены ниже.

При освобождении водорода и его соединений с углекислым газом реакцию образования мономинерального углерода можно записать в форме:



Реакции типа (13)–(16) и (18) протекают с выделением энергии и поэтому могут приводить к кристаллизации углерода (при умеренных давлениях — графита, при высоких — алмаза, а в надкритических условиях снова рассеянного графита).

В качестве иллюстрации по энтальпии легко рассчитать образования химических соединений [17], что в нормальных *PT*-условиях по реакции (13) соединения метана с углекислым газом выделяется 24,6 ккал/моль энергии, а по реакции (14) соединения CH_4 с CO заметно больше — 65,9 ккал/моль. При больших давлениях и температурах это отношение может оказаться несколько иным, но всегда энтальпия образования ΔH_f^0 продуктов реакции по первой схеме будет ниже, чем по второй (так как $\Delta H_f^0 < 0$). Отсюда следует, что из газовой смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$ в реакцию кристаллизации углерода, прежде всего, будет поступать CO и лишь затем CO_2 .

Часто в алмазах можно встретить включения сульфидов, особенно пирротина, что делает возможной следующую эндотермическую реакцию освобождения углерода:



или



Важную роль в данном процессе играет и азот, который в избытке находится в гидротермальных и пневматолитовых растворах:



Однако реакции (19–21) являются эндотермическими и могут привести только лишь к появлению рассеянного углерода, к тому же при высоких температурах аммиак неустойчив и, скорее всего, распадется на азот и водород, которые затем поступят во флюид. В дальнейшем часть азота сорбируется растущими кристаллами алмаза и входит в его кристаллическую решетку, но большая часть, вероятно, сохраняется во флюиде.

Помимо углеводородов чисто органического происхождения в кимберлитах, эклогитах и гранатовых перидотитах, сформировавшихся из пород океанской коры, могут возникать простейшие углеводороды abiогенного типа, в особенности метан. Образуюсь за счет биогенного вещества и претерпев ряд физико-химических преобразований, они по сути своего формирования и некоторым приобретенным характеристикам являются уже abiогенными.

и тяжелых изотопов углерода в реакции образования метана (CH₄) должны участвовать преимущественно атомы легкого изотопа ¹²C по реакции



В дополнение к сказанному можно добавить, что в работах [18, 19] была экспериментально доказана возможность формирования сложных углеводородов, вплоть до C₁₀H₂₂ с использованием твердого оксида железа, мрамора и воды. Данная реакция становится возможной при температуре 1500 °C и давлении выше 30 кбар, что соответствует глубинам более 100 км.

Отмеченные здесь и некоторые другие обменные реакции между углеродом и водородсодержащими соединениями должны приводить к формированию сложного состава флюидной фазы кимберлитов. Особо интересны в этом отношении газовой-жидкие включения в алмазах, сохранивших в запечатанном состоянии составы тех флюидов, из которых они в свое время кристаллизовались.

Проведенные исследования составов этих включений [20] показали, что в них содержится: от 10 до 60 % H₂O; от 2 до 50 % H₂; от 1 до 12 % CH₄; от 2 до 20 % CO₂; от 0 до 45 % CO; от 2 до 38 % N₂; около 0,5–1,2 % Ar. Кроме того, оказалось, что в этих включениях встречается около 0–5 % этилена (C₂H₄) и от 0,05 до 3 % этилового спирта (C₂H₅OH). Свободный кислород в таких включениях нигде не обнаружен, что подтверждает восстановительные условия образования алмазов. Весь этот специфический набор газов, по нашему мнению, практически однозначно свидетельствует о преимущественно экзогенном происхождении флюидной фазы, из которой кристаллизовались алмазы в кимберлитах.

Таким образом, необходимые для образования алмазов углеводороды могли поступать в кимберлиты как за счет термолиза органических веществ, затянутых вместе с карбонатными осадками и терригенными породами в зоны поддвига плит, так и благодаря восстановлению углекислого газа при окислении железа и железосодержащих силикатов. Из этого следует, что весь углерод в алмазах имеет экзогенное происхождение. Для многих зерен алмазов характерны заметные (до 0,25 %) примеси азота, входящего непосредственно в кристаллическую решетку этого минерала [12, 21]. Как и углерод, этот элемент попадает в алмазы из флюидной фазы глубинных сегментов зоны субдукции, сформированной за счет плавления затянутых туда пелагических осадков.

Помимо газовой-жидких включений, в кристаллах алмазов часто встречаются и твердые включения глубинных минеральных ассоциаций, среди которых доминируют сульфиды, но встречаются оливин, серпентин, флогопит, омфациит, пироп, альмандин, магнетит, вюстит, самородное железо, хромит и некоторые другие минералы. Практически все твердые включения в алмазах представляют собой минеральные фазы высокого давления эклогитового или перидотитового парагенезиса.

Погружаясь в конвектирующую мантию, углерод и некоторые закапсулированные твердые минеральные соединения и газовой-жидкие включения деградировавших осадочных комплексов не образуют крупных скоплений. Скорее всего, это многочисленные, но мелкие (миллиметры и доли миллиметров) рассеянные частицы вещества, образующие устойчивый геохимический шлейф коровой направленности в мантии, распространяющийся в плоскости перемещения конвективных потоков.

На глубинах около 200–300 км углерод может взаимодействовать с водородом (см. формулы образования водорода (22), (23)) по реакции [22]:



где показатели n и m являются коэффициентами.

Возможно, благодаря именно этой реакции в алмазах встречаются жидкие включения сложных углеводородов, вплоть до спирта. Далее, полученные соединения вступают в реакцию с окислами различных металлов с получением карбидов:



где (Me) — металл.

Восстановление окислов металлов углеродом с образованием карбидов в условиях дефицита кислорода может протекать с поглощением тепла по реакции [23]:



Например, при температурах 700–800 °С образование карбида молибдена в присутствии метана и водорода идет по реакции [24]:



В близком температурном диапазоне может формироваться карбид лития за счет его спекания с кальцитом, который в избытке присутствует в зоне поддвига плит (реакции образования кальцита (7) и (8)) [25]:



При температурах выше 900 °С углерод образует с железом твердый раствор с образованием карбида железа (Fe_3C и Fe_2C):



В породах мантийного состава в присутствии углерода происходит восстановление железа и образование его теллурической фазы. По-видимому, в близких условиях формируется и когениит ($(FeNiCo)_3C$).

В процессе раздвижения литосферных плит в океанических рифтовых системах возникают открытые трещины, через которые из мантии на поверхность поднимаются базальтовые расплавы. Перекрытая толщей воды океаническая литосфера гидратируется, а в нижних ее горизонтах формируется серпентинитовый слой за счет перекристаллизации оливинсодержащих ультраосновных пород. Глубина проникновения океанской воды ограничивается литостатическим давлением и составляет около 2,3 кбар. Глубже этой отметки серпентин становится настолько пластичным, что залечивает все возникающие в толще литосферы трещины и не позволяет воде проникать глубже [9]. Выше все структурно-вещественные комплексы океанской литосферы оказываются существенно гидратированными и содержат в гидросиликатах не менее 5 % связанной воды от общей массы, в серпентинитах при этом содержится не менее 10–11 % связанной воды.

Широко развитые на морском дне гидротермальные системы рифтовых зон выносят в гидросферу огромное количество эндогенного вещества [26, 27], которое генерируется в океанической литосфере и верхней мантии. В результате этого выносятся кремнезем, кальций, магний, марганец, сульфиды металлов, метан, карбонаты, сульфаты и многие другие соединения. В депрессионных структурах на севере хребта Хуан-де-Фука в Тихом океане описаны проявления метана (CH_4), этана (C_2H_6), пропана (C_3H_8), бутана (C_4H_{10}), бензола (C_6H_6) и толуола (C_7H_8), которые находятся в ассоциации с H_2O и CO_2 [14]. В гидротермальных полях Срединно-Атлантического хребта обнаружены выходы углеводородов, представленных метаном (CH_4),

этаном (C₂H₆), этиленом (C₂H₄), пропаном (C₃H₈) и бутана (C₄H₁₀) [28]. Естественно ожидать, что в мантии не может генерироваться такое разнообразие углеводородов и все они являются продуктами распада корового (экзогенного) вещества или образуются за счет процессов приповерхностного изменения пород мантийного состава.

Генерация углеродистых соединений рифтовых зонах может происходить двумя основными способами: первый из них заключается в переносе мантийными конвективными течениями закапсулированных и рассеянных фрагментов соединений и мономинеральных фаз корового вещества из зон субдукции, а второй реализуется благодаря гидратации мантийных пород океанической литосферы и их серпентинизации. Перемещаясь в подрифтовые зоны над восходящими конвективными потоками мантии, карбиды металлов, твердые частицы корового вещества и газовой-жидкие включения достигают уровней гидратации океанской литосферы (рис. 2). Попадая в область устойчивости минерализованных водных флюидов карбиды легко разлагаются с выделением различных углеводородов и гидроокислов металлов. При этом следует отметить, что температура плавления многих соединений углерода с металлами существенно превышает температуру верхней мантии (≈ 1300–1600 °С) и укладывается в диапазон 1000–4000 °С. Этот факт представляется нам крайне важным и указывает на то, что в практически «сухой» мантии соединения карбидов металлов могут находиться в устойчивом равновесном состоянии и сохранять геохимические маркеры своего экзогенного происхождения. Например, попадая в приповерхностные зоны рифтов и подвергаясь гидролизу, карбид кальция и карбид натрия разлагаются с выделением ацетилена [25]:



Аналогичные экзотермические реакции протекают при распаде карбида натрия, калия и ряда других металлов. В присутствии металлов ацетилен гидрируется и может в два этапа переходить в этан:

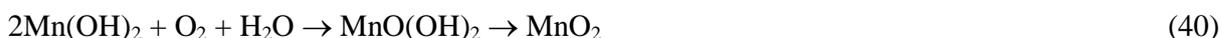


Следует отметить, что в обычных условиях процесс гидролиза карбидов щелочных металлов протекает исключительно бурно и приводит к взрыву в случае его быстрого попадания в большое количество воды. В геологической же системе данные процессы протекают исключительно медленно (сотни тысяч и миллионы лет), в субсолидусной среде, при относительно высоких давлениях (несколько килобар) и в присутствии незначительных объемов свободной воды, что позволяет быть уверенным в возможности нормального протекания этих химических реакций.

Гидратация карбида алюминия и марганца протекает с выделением метана:



Аналогичным образом протекают и реакции распада карбида бериллия (BeC₂) и лития (Li₂C₂). Образующийся по реакции (39) гидроксид марганца легко окисляется в присутствии кислорода, который в достаточных количествах присутствует в воде. Реакция происходит с выделением тепла и по двухступенчатой схеме с получением пиролюзита:



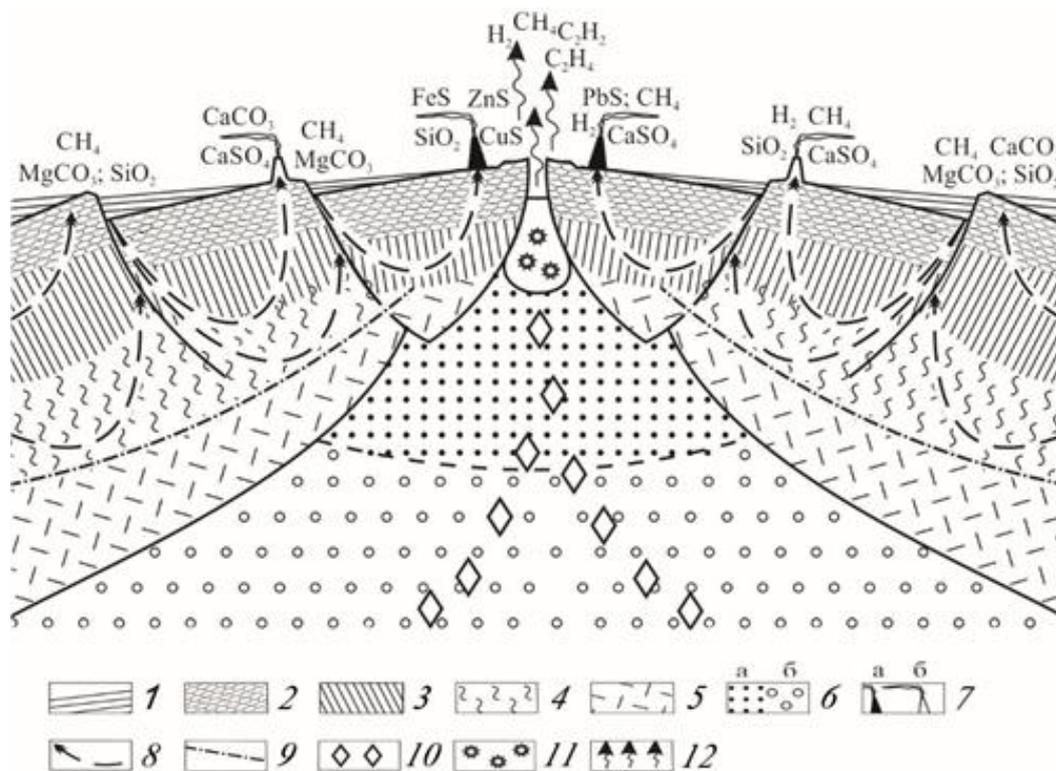


Рис. 2. Геохимия гидротермальных процессов и механизмы генерации соединений углерода в рифтовых зонах срединно-океанического хребта:

1 — осадки; 2 — базальты (подушечные лавы); 3 — долеритовые дайки (комплекс «дайка в дайке»); 4 — серпентинитовый слой; 5 — подкорковый слой литосферы; 6 — мантия магматический очаг под гребнем срединно-океанического хребта (а), астеносфера (б); 7 — постройки черных (а) и белых (б) «курильщиков»; 8 — направление движения океанических вод в толще океанической коры; 9 — критический уровень устойчивости воды; 10 — карбиды металлов и закапсулированные твердые минеральные соединения и газо-жидкие включения деградированных осадочных комплексов, перенесенных из зоны субдукции; 11 — область разложения карбидов металлов; 12 — дегазация продуктов распада карбидов металлов

Fig. 2. Geochemistry of hydrothermal processes and mechanisms of the carbon compounds generation in rift zones of the mid-oceanic ridge:

1 — sediments; 2 — basalts (pillow lavas); 3 — dolerite dykes (“dyke-in-dyke” unit); 4 — serpentinite layers; 5 — undercrustal lithosphere layer; 6 — mantle, igneous hearth

Under the mid-oceanic ridge crest (a), asthenosphere (b); 7 — structures in black (a) and white (b) “smokers”; 8 — direction of the oceanic waters in the oceanic crustal mass; 9 — critical level of water stability; 10 — metal carbides and encapsulated solid mineral compounds and gas-fluid inclusions of degraded sedimentary units transferred from the subduction zone; 11 — metal carbide decomposition area; 12 — degassing of metal carbide decomposition products

Распад карбида железа сопровождается выделением этилена, однако данная реакция, скорее всего, не имеет широкого распространения в природе ввиду того, что основная масса железа стремится погрузиться в нижние части мантии и не формирует ощутимого количества карбидов, которые затем попадают в рифтовые зоны океана:



Процессы гидратации приповерхностных слоев мантии в рифтовых системах могут приводить к химическим реакциям перекристаллизации горных пород и формированию карбонатных и кремнеземистых соединений, которые выносятся из глубин океанической коры и отлагаются на морском дне. Все реакции необратимы и протекают с выделением энергии.

Данный процесс тесно связан с корово-атмосферным циклом углерода, так как первичным его поставщиком является углекислый газ и продукты преобразования (карбиды, карбонаты, углеводороды, органическое вещество). Вместе они формируют глобальный цикл углерода в природе.

Количество генерируемых описанными способами углеводородных газов абиогенного происхождения не может обеспечить формирования крупных газовых и нефтегазовых месторождений, так как значительная их часть переносится в атмосферу [29, 30]. Лишь некоторое количество углеводородных соединений может отлагаться в океанических осадках и формировать в них залежи газогидратов.

Приведенные в статье данные позволяют заключить: предложенное впервые в 1920-е гг. акад. А. Е. Ферсманом понятие глобального цикла углерода следует расширить, включив в него процессы мантийного переноса углерода из зон субдукции в рифтовые системы. Следовательно, к традиционной ветви корово-атмосферного цикла углерода следует добавить коромантийную составляющую. Масштабы ее проявления, скорее всего, не столь широки, а многочисленные мелкие (миллиметры и доли миллиметров) частицы экзогенного вещества и рассеянного углерода могут образовывать устойчивый геохимический шлейф коровой направленности в мантии, распространяющийся в плоскости перемещения конвективных потоков. Косвенно о масштабе проявления данного процесса можно судить по объемам дегазации углеводородных и углекислого газов, а также водорода и его соединений в зонах субдукции и в рифтовых системах земной коры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурков В. Д., Крапивин В. Ф., Шалаев В. С. Сбалансированная модель глобального биохимического круговорота углерода // Лесной вестник. 2012. № 9. С. 86–93.
2. Романкевич Е. А., Ветров А. А. Массы углерода в гидросфере Земли // Геохимия. 2013. № 6. С. 483–509.
3. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.
4. Добрецов Н. Л., Шацкий А. Ф. Глубинный цикл углерода и глубинная геодинамика: роль ядра и карбонатитовых расплавов в нижней мантии // Геология и геофизика. 2012. Т. 53, № 11. С. 1455–147.
5. Значение геологии, экспериментальной петрологии и сейсмомографии для комплексной оценки субдукционных процессов / Н. Л. Добрецов [и др.] // Геология и геофизика. 2015. Т. 56, № 1–2. С. 21–55.
6. Проблемы, связанные с кристаллогенезисом и глубинным циклом углерода / Н. В. Соболев [и др.] // Геология и геофизика. 2015. Т. 56, № 1–2. С. 5–20.
7. Жариков В. А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 420 с.
8. Paleotemperatures in the northern North Sea Basin. Petrol. und Cont. Shelf North-West Europe / B. S. Cooper [et al.] // Geology. 1975. Vol. 1. P. 487–492.
9. Сорохтин О. Г., Митрофанов Ф. П., Сорохтин Н. О. Происхождение алмазов и перспективы алмазоносности восточной части Балтийского щита. Апатиты: КНЦ РАН, 1996. С. 144.
10. Соболев Н. В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.
11. Ringwood A. E., Major A. The system Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 at high pressures and temperatures // Phys. Earth Planet. Int., 1970. Vol. 3. P. 89–108.
12. Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир, 1983. 300 с.
13. Kennedy C. S., Kennedy G. C. The equilibrium boundary between graphite and diamond // J. Geophys. Res. 1976. Vol. 81. P. 2476–2470.
14. Cruse A. M., Seewald J. S. Chemistry of low-molecular weight hydrothermal fluids from Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. Vol. 70. P. 2079–2092.
15. Карпер П. Курс органической химии. М.: Госхимиздат, 1962. 1216 с.
16. Сорохтин О. Г. Тектоника литосферных плит и происхождение алмазоносных кимберлитов // Общая и региональная геология. М.: ВИЭМС, 1985. 47 с.
17. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
18. The evolution of multicomponent system at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen — carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum / J. F. Kenney [et al.] // Proc. of the National Acad. of Sci. of the USA. 2002. Vol. 99. P. 10976–10981.
19. Synthesis of hydrocarbons from minerals at pressures up to 5 GPa / V. A. Kutchurov [et al.] // Doklady Phys. Chem. 2002. Vol. 387. P. 328–330.
20. Melton C. E., Giardini A. A. The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil. Amer. Miner. 1974. Vol. 59. P. 775–782.
21. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973. 264 с.
22. Agte C., Moers K. Z. Anorg. Chem. 1931. B. 198, P. 233.
23. Самсонов Г. В. Укр. хим. журнал. 1957. Т. XXIII, вып. 3. С. 287.
24. Kampbelle J. Electrochem. Soc. 1949. Vol. 96. P. 318.
25. Косолапова Т. Я. Карбиды. М.: Metallurgia, 1968. 300 с.
26. Лисицын А. П. Гидротермальные системы мирового океана — поставка эндогенного вещества // Гидротермальные системы и осадочные формации срединных океанических хребтов Атлантики. М.: Наука, 1993. С. 147–245.
27. Богданов Ю. А., Леин А. Ю., Лисицын А. П. Полиметаллические руды в рифтах срединно-атлантического хребта (15–40° с. ш.): минералогия, геохимия, генезис. М.: ГЕОС, 2015. 256 с.
28. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field / G. Proskurowski [et al.] // Science. 2008. 319:604–607.
29. Потенциальная нефтегазоносность западной части Арктического шельфа России и прогнозные критерии поиска УВ-сырья в прибрежной зоне Кольского полуострова / Н. О. Сорохтин [и др.]

// Вестник МГТУ. 2010. Т. 13, № 4–1. С. 736–750. **30.** Геология и потенциальная нефтегазоносность полуострова Рыбачий (Кольский полуостров) / И. О. Сорохтин [и др.] // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2011. № 5. С. 14–19.

Сведения об авторах

Сорохтин Николай Олегович — доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института океанологии им. П. П. Ширшова РАН (ИО РАН), Москва

E-mail: nsorokhtin@ocean.ru

Никифоров Сергей Львович — доктор географических наук, заведующий лабораторией Института океанологии им. П. П. Ширшова РАН (ИО РАН), Москва

E-mail: nikiforov@ocean

Козлов Николай Евгеньевич — доктор геолого-минералогических наук, профессор, директор Геологического института ФИЦ КНЦ РАН

E-mail: kozlov@geoksc.apatity.ru

Author Affiliation

Nikolay O. Sorokhtin — Doctor of Sciences (Geology & Mineralogy), Chief Researcher of P. P. Shirshov Institute of Oceanology of the RAS, Moscow

E-mail: nsorokhtin@ocean.ru

Sergei L. Nikiforov — Doctor of Sciences (Geography), Head of Laboratory of the P. P. Shirshov Institute of Oceanology of the RAS, Moscow

E-mail: nikiforov@ocean.

Nikolay E. Kozlov — Doctor of Sciences (Geology & Mineralogy), Professor, Director of Geological Institute of the KSC of the RAS

E-mail: kozlov@geoksc.apatity.ru

Библиографическое описание статьи

Сорохтин, Н. О. Генезис глубинных углеводородов (коромантийная ветвь глобального цикла углерода) / *Н. О. Сорохтин, С. Л. Никифоров, Н. Е. Козлов* // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2018. — № 1 (10). — С. 81–95.

Reference

Sorokhtin Nikolay O., Nikiforov Sergei L., Kozlov Nikolay E. Genesis of Deep Hydrocarbons (the Crust-Mantle Branch of the Global Carbon Cycle). *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2018, vol. 1 (10), pp. 81–95 (In Russ.).