

УДК 554; 550.4.02

В.Г. Кучеров

Генезис углеводородов и образование залежей нефти и природного газа

Ключевые слова:

генезис углеводородов, мантийные условия, нефтегазовые залежи.

Keywords:

hydrocarbon genesis, mantle conditions, oil-and-gas deposits.

Современные научные представления о генезисе нефти и газа и практические результаты геологических исследований позволяют говорить о наличии в недрах Земли громадных, *неисчерпаемых* запасов углеводородов, которое может быть объяснено только с точки зрения их абиогенного глубинного происхождения. Основные положения концепции абиогенного глубинного происхождения нефти и газа были сформулированы в прошлом веке такими выдающимися учеными, как Н.А. Кудрявцев, П.Н. Кропоткин, В.П. Порфирьев, Г.Н. Доленко, В.А. Краюшкин, И.И. Чебаненко и др. Эта концепция базируется на представлениях об образовании нефти и газа в очагах астеносферы вследствие неорганического синтеза. Глубинный флюид, представляющий собой смесь воды и углеводородов, по глубинным разломам мигрирует из мантии Земли в земную кору и образует, как правило, многопластовые нефтегазовые месторождения (рис. 1). Нефтегазоносность рассматривается как одно из проявлений природного процесса дегазации Земли, создавшего на ранних этапах ее развития гидросферу, атмосферу и биосферу.

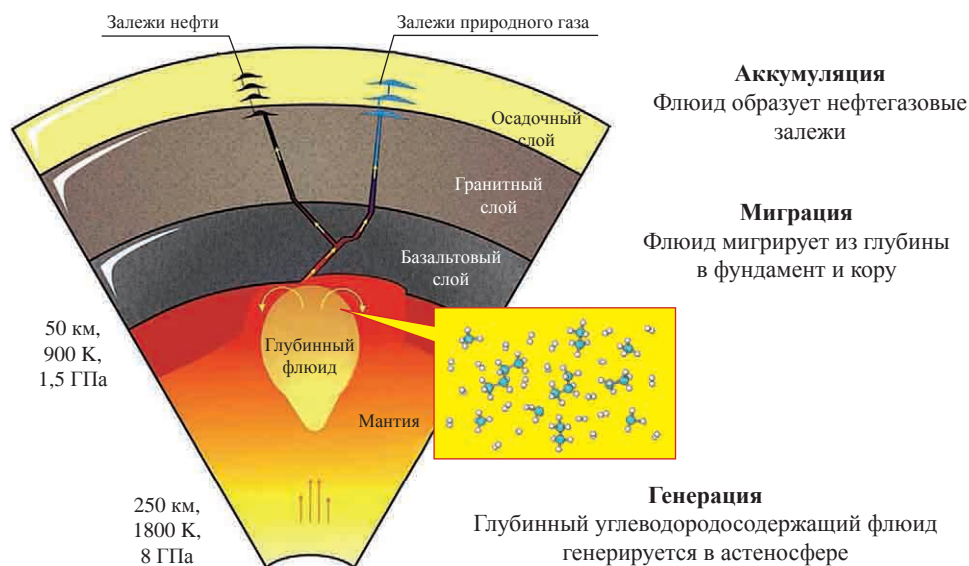


Рис. 1. Теория абиогенного глубинного происхождения углеводородов и образования нефтегазовых залежей [1]

Генезис углеводородов

До недавнего момента современная концепция абиогенного глубинного генезиса углеводородов являлась геологической. Ее развитие тормозилось, главным образом, из-за отсутствия достоверных экспериментальных исследований, подтверждающих саму возможность абиогенного синтеза углеводородов в глубинных (мантийных) условиях. В течение последнего десятилетия эти результаты, краткий анализ которых приведен в данной статье, были получены и послужили новым импульсом развития теории абиогенного глубинного генезиса углеводородов.

Термобарические условия и состав верхней мантии

Для синтеза углеводородов из неорганических веществ необходимы соответствующие термобарические условия, наличие доноров углерода и водорода и благоприятная восстановительная среда.

Термобарические условия

Современные представления о термобарических условиях Земли базируются на двух методах: сейсмографии и термобарометрии минералов. Сейсмологические данные используются в лабораторных экспериментах для моделирования прохождения сейсмических волн в конкретных минералах и построения соответствующих моделей строения Земли. Геотермометрами и геобарометрами служат ксенолиты – минералы мантии, попавшие на поверхность во время активной вулканической деятельности. По их составу и структуре судят о свойствах материнской мантии.

В статье [2], опубликованной в *Nature*, описаны современные представления о термобарических условиях на глубинах до 200 км.

Состав

Донорами углерода в мантийных условиях могут быть различные вещества – диоксид углерода (CO_2), графит, карбонаты (в частности, магнезит (MgCO_3); донорами водорода – вода и гидроксидные группы минералов. По данным современной науки, в веществе мантии находится достаточное количество вышеперечисленных веществ [3–6], хотя количественные оценки их содержания значительно расходятся. Однако количественное содержание веществ-доноров в верхней мантии не играет существенной роли. В работе [7] показано, что даже исходя из нижнего предела содержания углерода в верхней мантии, равного 0,1 %, слой абиогенной нефти вокруг всей Земли может составлять 1 км, тогда как все открытые запасы нефти могли бы дать слой в несколько миллиметров.

Благоприятная восстановительная обстановка в мантийных условиях может создаваться присутствием достаточного количества свободной, не связанной в металло-силикаты закиси железа (FeO) – вюстита. Наличие закиси железа в веществе мантии – общепризнанный факт. Анализ изверженных образцов показывает присутствие закиси железа в основных и ультраосновных породах верхней мантии в количестве нескольких процентов [6]. Состав вещества мантии представлен в табл. 1.

Теоретические расчеты, основанные на методах современной термодинамики [8], показывают, что полимеризация углеводородов возможна при температуре 900–1700 °С и давлении 30–70 кбар. Эти условия имеются в определенном слое верхней мантии Земли – астеносфере – на глубинах 60–200 км. Здесь же присутствуют доноры углерода и водорода, и может создаваться благоприятная восстановительная обстановка.

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. Возможная реакция синтеза в этом случае может выглядеть следующим образом: восстановленное вещество мантии + газы → окисленное вещество мантии + углеводороды.

Основные результаты экспериментов по абиогенному синтезу сложных углеводородных систем в условиях, соответствующих условиям верхней мантии

Первая попытка синтезировать углеводороды при термобарических условиях, соответствующих условиям верхней мантии, была предпринята в 1968 г. [9]. Из смеси кварца, карбоната кальция, оксида железа (II) и воды при давлении до 7 ГПа и температурах 1400–2000 К

Таблица 1

Основной элементный состав различных мантийных материалов [6]

Вещество	Океаническая кора	Скальная кора	Вне кратона	Низкотемпературный кратон	Высокотемпературный кратон
SiO_2	44,66	44,98	44,47	44,18	44,51
TiO_2	0,01	0,08	0,09	0,02	0,11
Al_2O_3	0,98	2,72	2,50	1,04	0,84
FeO	8,28	8,02	8,19	6,72	8,08
MgO	45,13	41,15	41,63	46,12	44,76
CaO	0,65	2,53	2,44	0,54	1,08

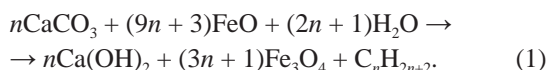
была получена смесь углеводородов от метана до гексана. Однако представленные в работе [9] результаты нельзя отнести к разряду достоверных из-за недостатков методики проведения эксперимента. Так, в ходе эксперимента не было достигнуто равновесие в реакционной камере, продукты реакции вступали в контакт с горячим воздухом, герметичность реакции не была обеспечена.

В 1999 г. группа китайских исследователей опубликовала работу по изучению превращений природных минералов (сидерит, исландский шпат, биотит, серпентин, оливин) при давлении около 1,5 ГПа в температурном диапазоне 1100–1800 К [10]. В результате экспериментов была получена смесь углеводородов, состоящая из метана, этана и этена. Отсутствие методического описания определения термобарических параметров не позволяет оценить достоверность определения температуры и давления в этой серии экспериментов.

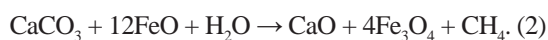
Интересные результаты представлены А.И. Чепуровым с соавторами [11]. При изучении процессов, связанных с синтезом алмазов, исследовались навески графита и воды при давлении 2,5 и 4 ГПа при температурах 1600 и 1900 К, соответственно, с использованием аппарата «разрезная сфера». Охлаждение полученных продуктов проводили в различных режимах – от быстрого со скоростью 200 К/с (закалка) до медленного (охлаждение в течение часа). Газохроматографический анализ газов показал наличие CH_4 , C_2H_2 и незначительного количества C_2H_4 – C_3H_8 . При медленном охлаждении в конечных продуктах наблюдались тяжелые углеводороды, которых не было в закаленных образцах.

Первые достоверные и воспроизводимые результаты по синтезу углеводородов в мантийных условиях были проведены группой российских ученых под руководством профессора В.Г. Кучерова в 1999–2002 гг. [8, 12]. В этих экспериментах была использована аппаратура, позволяющая достигать химического равновесия при давлении до 5,0 ГПа и температуре до 1600 К при герметичности экспериментальных процессов на всех этапах. Исходными веществами для синтеза углеводородов служили химически чистые реактивы – FeO , CaCO_3 и дважды дистиллированная вода. В результате была получена смесь углеводородов, сходная по своему составу с природными углеводородными системами. При этом была установле-

на следующая схема образования углеводородов при 3–5 ГПа и 1200–1500 К:



Группа американских исследователей [13] использовала аппаратуру высокого давления, позволяющую реализовать метод рамановской спектроскопии в камере с алмазными наковальнями при лазерном нагреве. В результате экспериментов, где реагентами (как и в предыдущем случае) служили CaCO_3 , FeO и H_2O , при нагревании до 1700 К и давлении 7 ГПа *in-situ* зафиксировано образование метана и предложена следующая схема синтеза метана в мантийных условиях:



Сравнение результатов, указанных в реакциях (1) и (2), показывает их существенное различие. При одинаковых исходных веществах и сходных термобарических условиях были получены различные углеводороды: в первом случае – сложная углеводородная смесь, во втором – метан. Отличие может быть объяснено тем, что во втором случае в связи с очень малым объемом измерительной ячейки количество других углеводородов, помимо метана, было незначительным, и их невозможно было идентифицировать. Для проверки этого предположения были проведены эксперименты с чистым метаном с использованием аппаратуры высокого давления с алмазными наковальнями [14]. Результаты экспериментов подтвердили возможность образования из метана более высокомолекулярных алканов – этана, пропана и бутана – при изменении давления в диапазоне 2–5 ГПа в интервале температур 900–1500 К:



При этом относительные количества углеводородов, как и в опытах 1–4, уменьшались с увеличением их молекулярных масс.

Дальнейшие исследования, проведенные на различном оборудовании высокого давления (КОНАК и «разрезная сфера») при термобарических условиях, соответствующих мантийным, дали следующие результаты [15]. Хроматографические данные (табл. 2) позволяют говорить о том, что в результате экспери-

Таблица 2

Состав смесей, полученных в лабораторных условиях, и образцов природного газа [9]

№ опыта, реагенты (мг), тип охлаждения	Содержание в мольн. %								CH ₄ , мкмоль
	CO ₂	N	CO	CH ₄	C ₂ H _{4,6}	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	
Камера высокого давления типа КОНАК									
<i>Опыт 1</i>									
CaCO ₃ (104,5) + Fe (174,6) + H ₂ O (45,3), закалка	0,0	Сл.	0,0	71,4	25,8	2,5	0,25	0,0	6,28
<i>Опыт 2</i>									
CaCO ₃ (104,7) + Fe (174,6) + D ₂ O (42,6), закалка	0,0	Сл.	0,0	71,1	25,3	3,2	Сл.	Сл.	4,83
Аппарат высокого давления типа «разрезная сфера»									
<i>Опыт 3</i>									
C (24,5) + Fe (60,2) + H ₂ O (10,1), закалка	0,0	0,0	0,0	96,1	3,84	0,0	0,0	0,0	0,23
<i>Опыт 4</i>									
C (21,3) + Fe (98,6) + H ₂ O (15,1), охлаждение 4 ч	0,0	0,0	0,0	93,2	6,21	0,42	0,16	0,0	5,4
<i>Северо-Ставропольское месторождение</i>	0,23	–	–	98,9	0,29	0,16	0,05	–	–
<i>Вуктыльское месторождение</i>	0,1	–	–	73,8	8,70	3,90	1,80	6,4	–

ментов были синтезированы смеси углеводородов, похожие по своему составу на природный газ.

При использовании CaCO₃ в качестве донора углерода содержание метана в полученной смеси соответствует составу природного («жирного») газа, богатого высокомолекулярными углеводородами (Вуктыльское месторождение). При использовании индивидуального углерода состав углеводородов соответствует составу «сухого» газа, в котором доминирует метан (Северо-Ставропольское месторождение). Сопоставление хроматографических данных с данными дифрактограмм позволило предположить следующие пути реакции синтеза углеводородов.

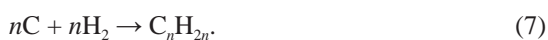
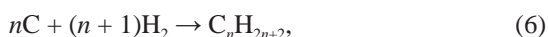
В случае закалки на первом этапе имеет место процесс:



а в случае медленного охлаждения:



На втором этапе в обоих случаях можно предположить, что образование углеводородов из углерода и водорода происходит по схемам:



Причем во время охлаждения происходит смещение равновесия реакции железа (0) с водой в сторону образования водорода и более сильного окисления железа. Увеличение количества водорода в реакции (5) по сравнению с реакцией (4) приводит к появлению большего количества углеводородов в реакциях (6) и (7). Однако при очевидном влиянии времени закалки объяснение этого эффекта требует дальнейшего исследования.

Образование нефтяных и газовых залежей. Проблема первичной миграции

Конвективные течения в астеносфере обуславливают возникновение повышенного теплового потока и напряжений растяжения/сжатия внутрилитосферных пластин и блоков земной коры и приводят к образованию глубинных разломов – каналов миграции мантийных флюидов. В зонах разломов в восходящих мантийных потоках, представляющих собой растворы различных флюидов, в том числе и углеводородных смесей, водный компонент вытесняется водородом и метаном [16]. При увеличении скорости и амплитуды раздвигания литосферных плит и внутрилитосферных пластин (зоны повышенной проницаемости пород) интенсивность дегазации вещества мантии, сопровождаемая вертикальной миграцией углеводородов, резко возрастает. Глубинный флюид, поступивший из мантии в фундамент и кору, образует, как правило, многопластовые нефтегазовые месторождения в горных породах любо-

го литологического состава, генезиса и возраста. При прорыве глубинного флюида в осадочный чехол происходит гидроразрыв пород с образованием новой системы макро- и микротрещин. В результате этого процесса непроницаемые и низкопористые пласты преобразуются в коллекторы. Глубинный флюид, обладая высокой реакционной способностью, при подъеме по зонам разломов и трещин растворяет органические вещества, расположенные на стенках, обогащаясь вторичными компонентами. Именно этот процесс и объясняет наличие в нефтях биомаркеров.

Как показывают расчеты, капиллярные силы, удерживающие глобулу нефти или газа в поре, в десятки тысяч раз превосходят силы плавучести. Глобулы нефти или газа просто не могут всплывать в поровом пространстве. Единственно возможный механизм их перемещения описан выше и связан с прорывом глубинного флюида. Это наглядно подтверждается строением таких гигантских газовых месторождений, как Deep Basin, Milk River и San Juan, расположенных в провинциях Альберта (Канада) и Колорадо (США). Гигантские объемы газа в этих месторождениях сосредоточены в мелкозернистых, плотных, слабопроницаемых аргиллитах и песчаниках (рис. 2).

Эти газонасыщенные плотные породы плавно переходят в крупнозернистые, высокопористые и высокопроницаемые водоносные горизонты при отсутствии тектонического воздействия, литологических или стратиграфических барьеров, которые могли бы помешать миграции газа вверх. Гигантские объемы газа из вышеупомянутых газовых месторождений имеют огромную плавучесть, но, тем не менее, удерживаются в порах капиллярными силами [17].

В заключение можно сделать следующие выводы:

- 1) синтез углеводородов происходит в верхней мантии Земли, где присутствуют первичные реагенты для их формирования;
- 2) глубинный флюид прорывается к поверхности по разломам и трещинам – миграционным каналам – и образует нефтегазовые залежи в горных породах любого литологического состава, генезиса и возраста. Это единственно возможный механизм миграции углеводородов снизу вверх;
- 3) по пути миграции глубинный флюид растворяет органические вещества, расположенные на стенках каналов, и обогащается вторичными компонентами, в том числе и биомаркерами.

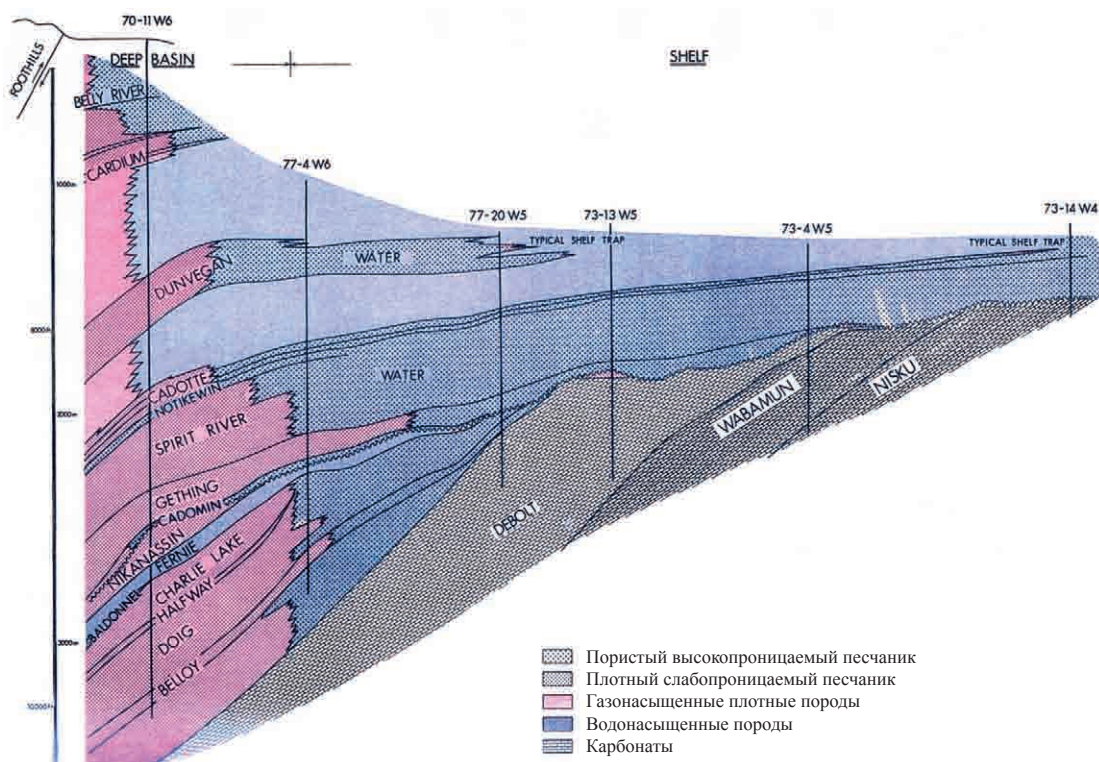


Рис 2. Разрез месторождения Deep Basin [17]

Список литературы

1. Kutcherov V.G. The deep-seated abiogenic origin of petroleum: from geological assessment to physical theory / V.G. Kutcherov, V.A. Krayushkin // *Review of Geophysics.* – 2010. – Vol. 48.
2. Green D.H. Water and its influence on the lithosphere-asthenosphere boundary / D.H. Green // *Nature.* – 2010. – Vol. 467. – P. 448–451.
3. Anderson D.L. Composition of the Earth / D.L. Anderson // *Science.* – 1989. – Vol. 243. – P. 367–370.
4. Iddhiki M. Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle / M. Iddhiki et al. // *Nature.* – 2004. – Vol. 427. – P. 60–62.
5. Murakami M. Water in Earth's lower mantle / M. Murakami, K. Hirose, H. Yurimoto // *Science.* – 2002. – Vol. 295. – P. 1885–1887.
6. Carson R.W. Physical, chemical and chronological characteristics of continental mantle / R.W. Carson, D.G. Pearson, D.E. James // *Rev. Geophys.* – 2005. – Vol. 43.
7. Двали М.Ф. О гипотезах неорганического происхождения нефти и об оценке перспектив нефтегазоносности с позиций этих гипотез / М.Ф. Двали // *Тр. ВНИГРИ.* – 1968. – № 27. – С. 120–127.
8. Kenney J.F. The evolution of multi-component systems at high pressure / J.F. Kenney, V.G. Kutcherov, N.A. Bendiliani et al. // *Proceeding of National Academy of Science (U.S.A.).* – 2002. – Vol. 99. – P. 10976–10981.
9. Чекалюк Э.Б. Проблемы сверхглубокого бурения на территории УССР / Э.Б. Чекалюк, Г.Е. Бойко, В.Н. Бакуль. – Киев: Наукова Думка, 1968. – 186 с.
10. Weng K. Experimental study on hydrocarbon formation due to reaction between carbonates and water or water-bearing minerals in deep Earth / K. Weng et al. // *Chin. J. Geochem.* – 1999. – Vol. 18(2). – P. 115–120.
11. Чепуров А.И. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования / А.И. Чепуров, И.И. Федоров, В.М. Сонин. – Новосибирск: Сиб. отделение Академии наук, 1997. – 196 с.
12. Kutcherov V.G. Synthesis of hydrocarbons from minerals at pressure up to 5 GPa / V.G. Kutcherov, N.A. Bendiliani, V.A. Alekseev et al. // *Proceeding of the Russian Academy of Science.* – 2002. – Vol. 387 (6). – P. 789–792.
13. Scott H.P. / H.P. Scott, R.J. Hemley, H. Mao et al. // *Proceeding of National Academy of Science (U.S.A.).* – 2004. – Vol. 101. – P. 14023–14026.
14. Kolesnikov A.Yu. Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions / A.Yu. Kolesnikov, V.G. Kutcherov, A.F. Goncharov // *Nature Geoscience.* – 2009. – Vol. 2(8). – P. 566–570.
15. Kutcherov V.G. Synthesis of Complex Hydrocarbon Systems at Temperatures and Pressures Corresponding to the Earth's Upper Mantle Conditions / V.G. Kutcherov, A.Yu. Kolesnikov, T.I. Dyuzheva et al. // *Doklady Akademii Nauk.* – 2010. – Vol. 433 (3). – P. 361–364.
16. Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты) / А.А. Маракушев. – М.: Наука, 1979. – 215 с.
17. Masters J. Deep Basin gas trap, West Canada / J. Masters // *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* – 1979. – Vol. 63, 2. – P. 152–181.