

## Условия стабильности полициклических ароматических углеводородов при высоких давлениях по экспериментальным данным

*Чанышев А.Д., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Фурукава Й., Отани Е., Лобанов С.С.*

*Институт геологии и минералогии СО РАН им В.С. Соболева,  
г.Новосибирск*

*Университет Тохоку, Сэндай, Япония*

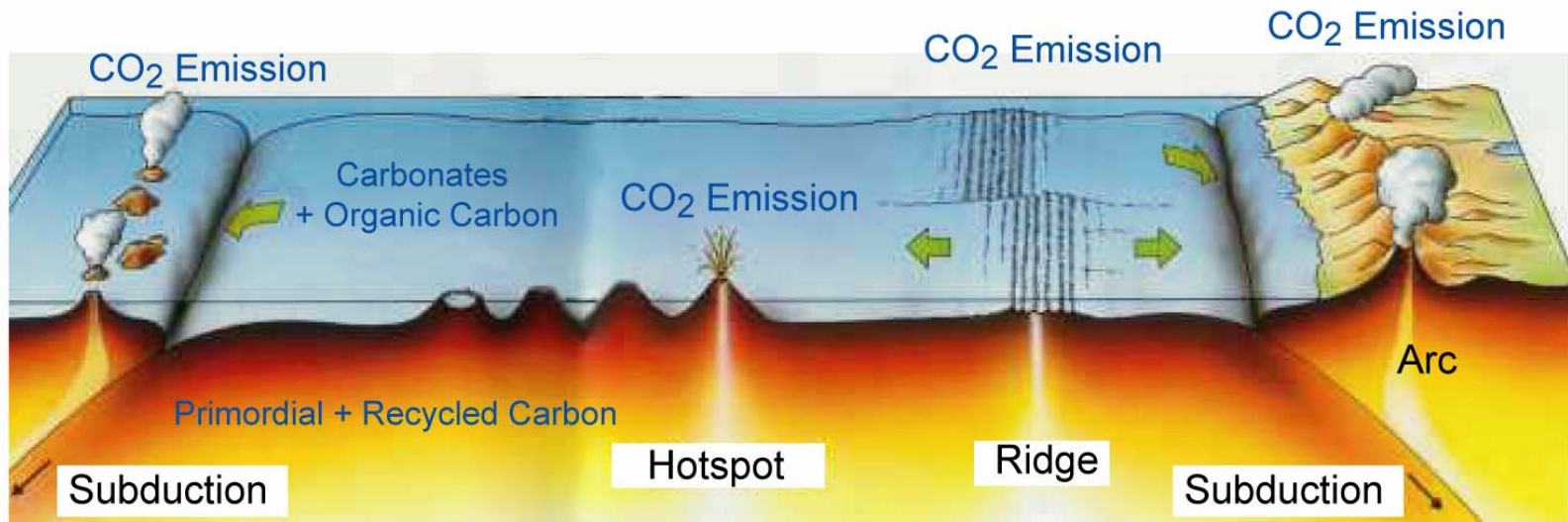
*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск*



*Современные проблемы геохимии, Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск  
24 октября 2012 г.*

# Глубинный цикл углерода

Cartoon from R. Dasgupta and M. Hirschmann



Вулканическая дегазация (**CO<sub>2</sub>!**):

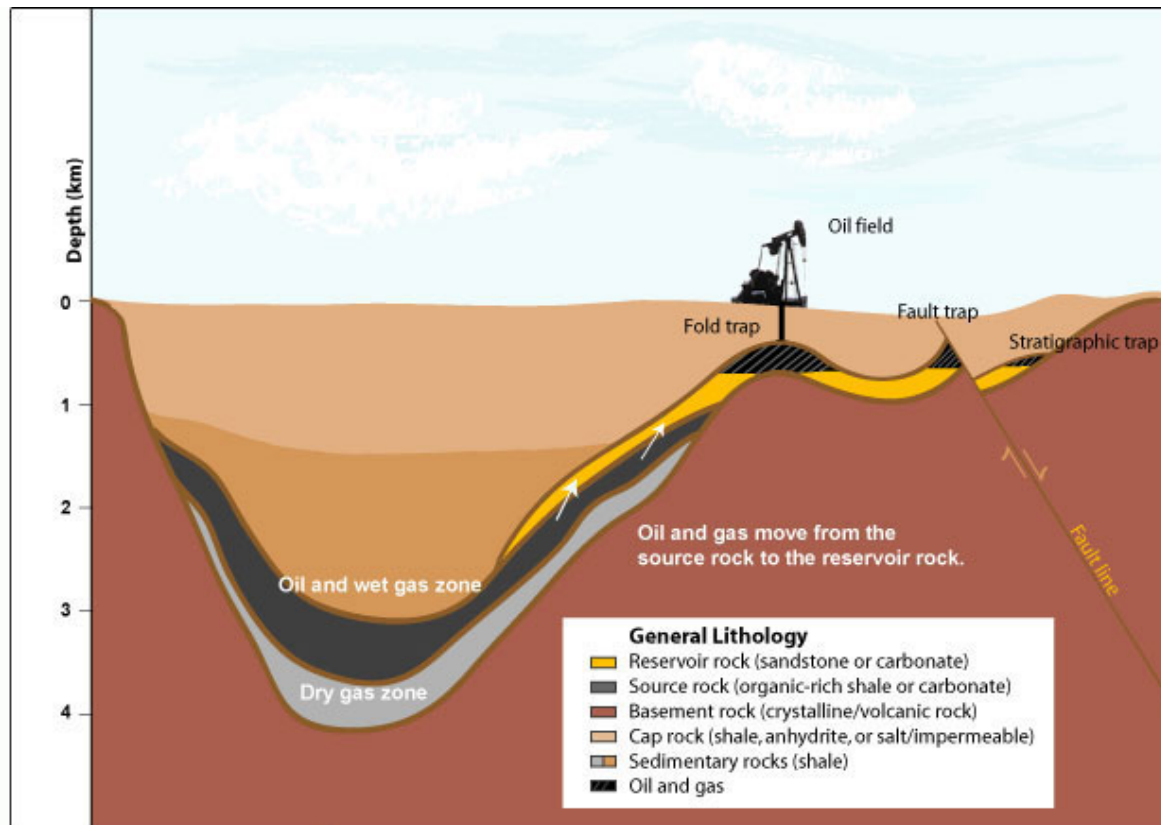
MORB, IAB, OIB,  
Континентальные базальты, и.т.д.

Глубинный углерод:

1. Первичный
2. Субдукция (в виде **CO<sub>2</sub>**)
3. Деламинация? (в виде **CO<sub>2</sub>**)

Углерод поступает вглубь мантии в зонах субдукции в окисленной форме (карбонаты) и в меньшей степени в форме органических соединений. Вулканическая дегазация также происходит в окисленной форме, в виде CO<sub>2</sub>. На большой глубине в мантии специация углерода может быть другой.

# Углеводородные резервуары (<<1% корового C)



## Состав сырой нефти

Элемент	мас%
C	83-87
H	10-14
N	0-2
O	0-1.5
S	0-6.0

УВ	% ср.
Парафины	30
Циклоалканы	49
Ароматические	15
Асфальтены	6

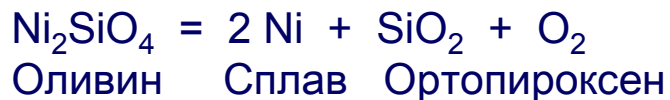
↑ [wikipedia](#)

Ферментированная подогретая органика  
Комбинация источника, резервуара, ловушки и крышки составляет углеводородную систему и является необходимым набором требований для образования крупного нефтяного или газового поля

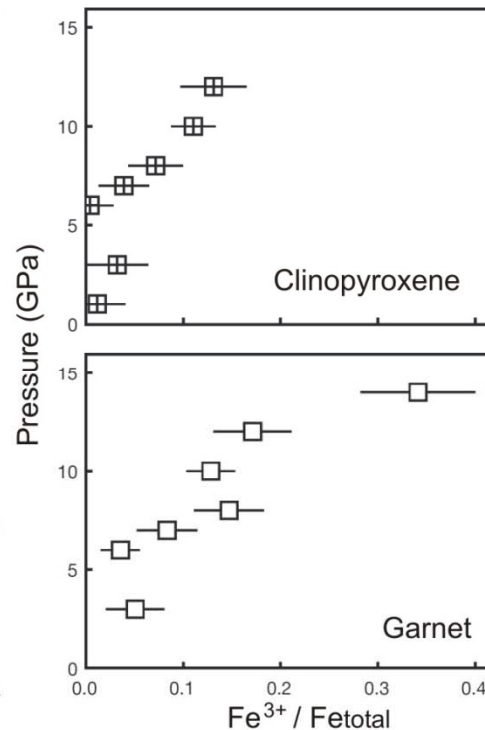
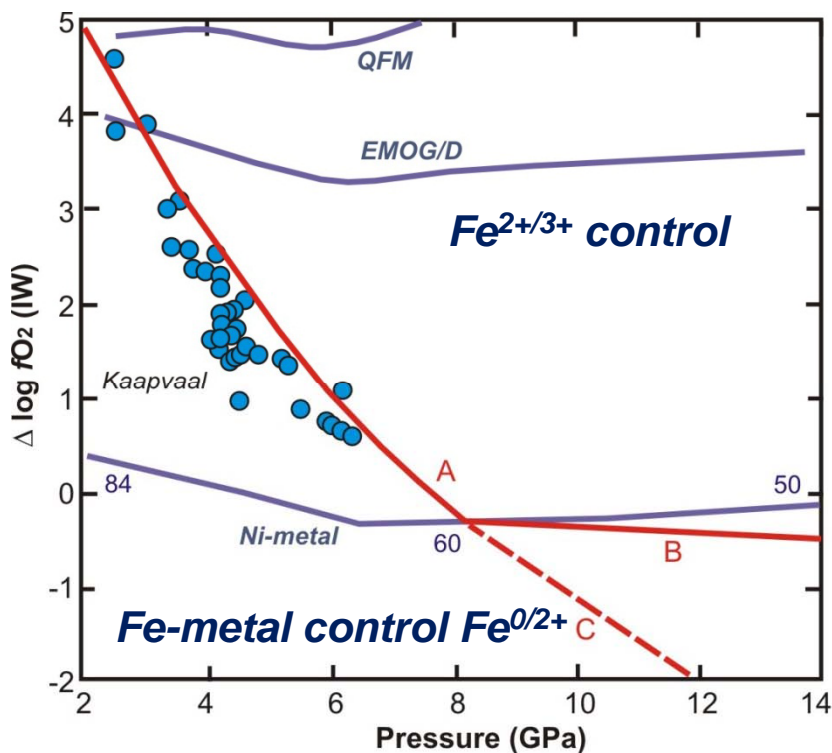
# Окислительно-восстановительные условия в мантии

$f_{O_2}$  вдоль геотермы щита для гранатового перидотита с 2%  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ .

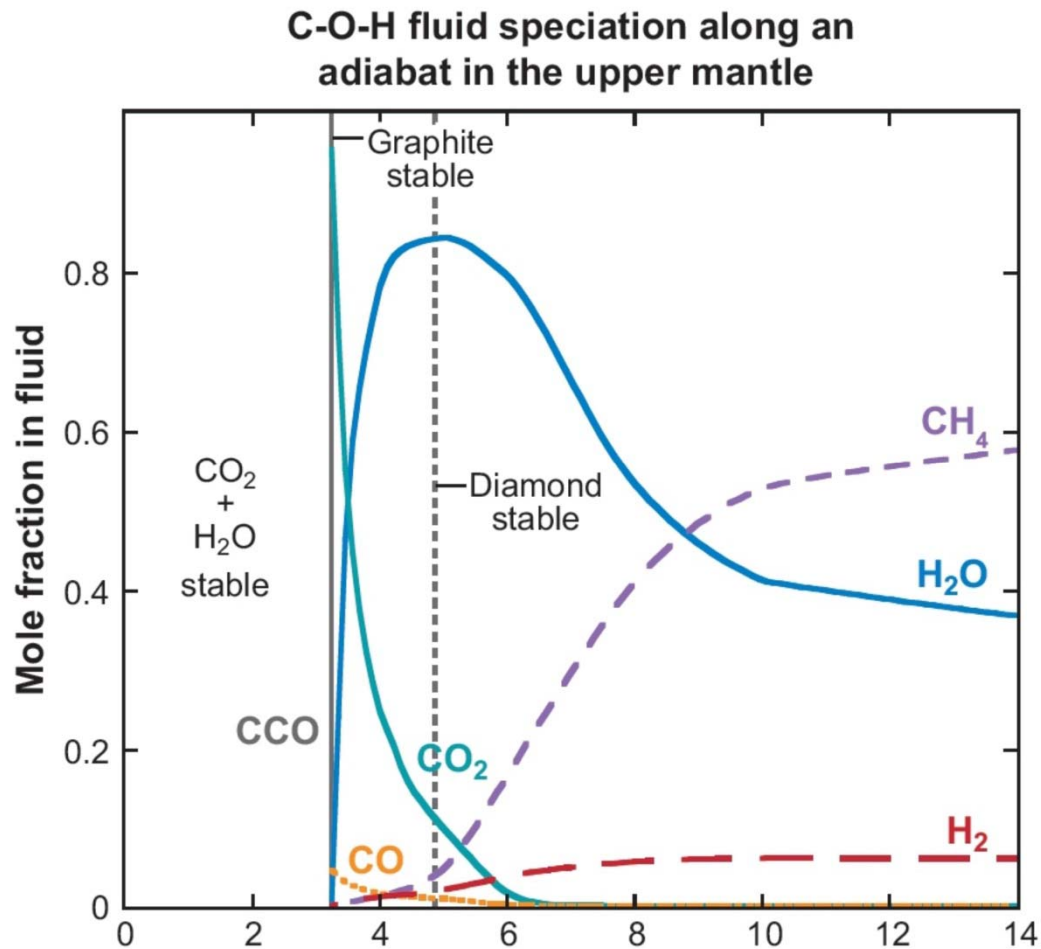
Ni-metal – линия осаждения свободного металла (Ni мол % в FeNi-сплаве):



FeNi-сплав может быть стабилен в нижней части верхней мантии за счет диспропорционирования  $Fe^{2+}$  на  $Fe^{3+}$  в гранате и  $Fe^0$  (Rohrbach et al., 2007, Nature)



# Расчет состава C-O-H флюида в верхней мантии



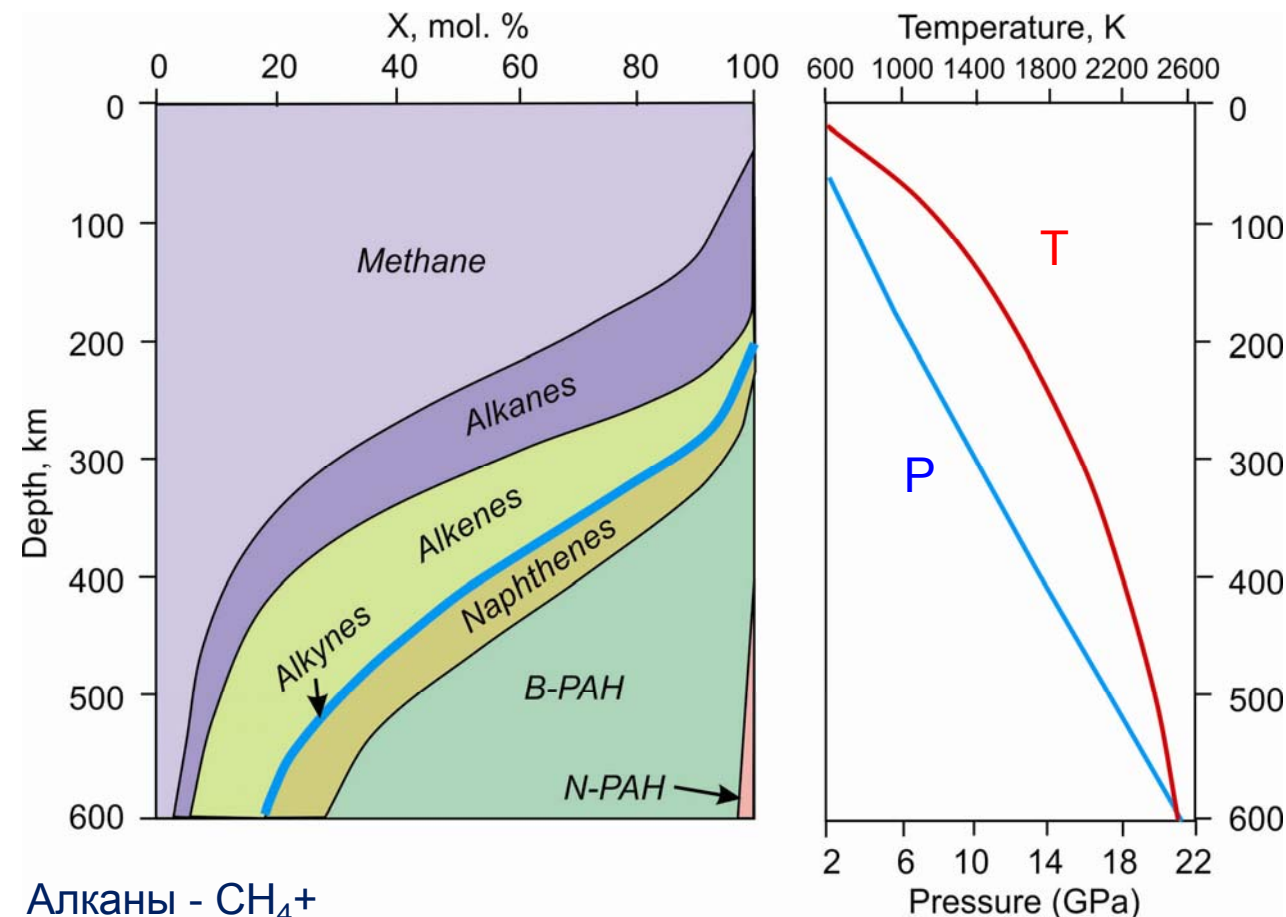
Состав C-O-H флюида в равновесии с графитом / алмазом как функция давления вдоль адиабаты с  $T_p = 1200^\circ\text{C}$  и  $f\text{O}_2$  по линии А - В на предыдущем слайде (Frost and McCammon, 2008 *Ann Rev EPSL*)

УС реальных газов по Belonoshko and Saxena (1992 *GCA*). Другие УС дают сходные результаты.

Отметим изменение от CO<sub>2</sub>-флюида к H<sub>2</sub>O-флюиду (через водный максимум) к обогащенному CH<sub>4</sub>-флюиду

Расчет сделан для ограниченного количества компонентов H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> (+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Как насчет остальных?

# Термодинамический расчет (Chekalyuk, 1967)



Давление должно сдвигать равновесие вправо чтобы уменьшить количество молекул.

Тяжелые углеводороды становятся более стабильными с увеличением давления.

На графике показан состав сырой нефти в системе C-H вдоль мантийной геотермы до глубины 600 км

Алканы -  $\text{CH}_4$ +

Алкены -  $\text{C}_2\text{H}_4$

Алкины -  $\text{C}_2\text{H}_2$

Нафтены = Циклоалканы

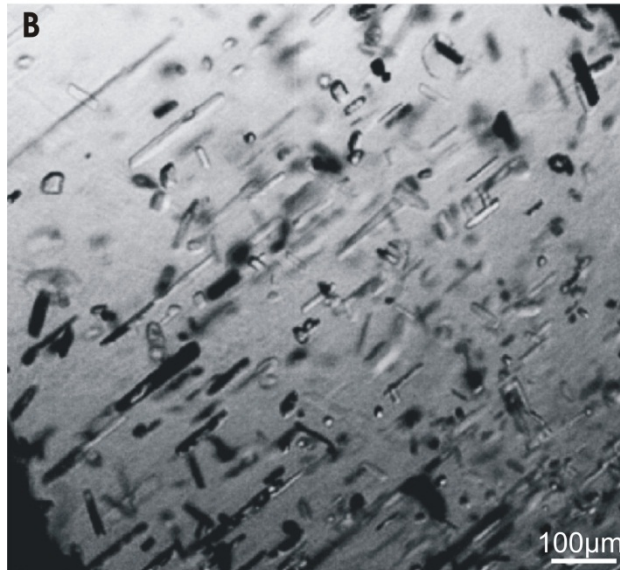
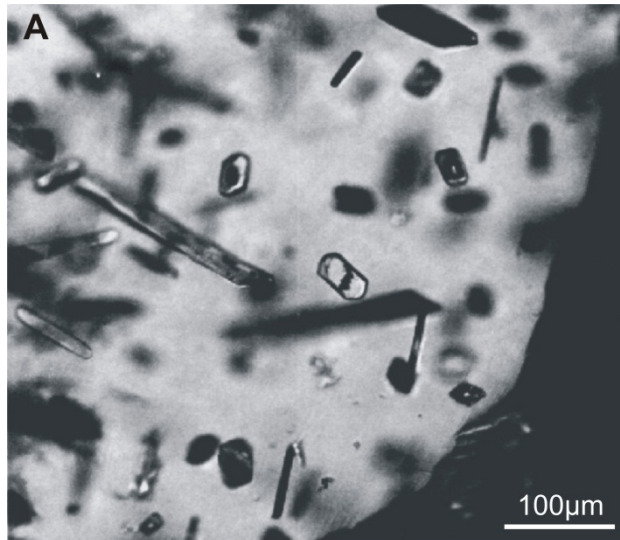
B-PAH – бензольные ПАУ

N-PAH – Нафталиновые ПАУ

*Приципиально согласуется с последующими расчетами (Zubkov 2000-2009; Kenney 1994-2002)*

# **Углеводороды в природных образцах**

# УВ в минералах из кимберлитов



- Гранат из трубки Мир:
- А – полифазные флюидные включения с углеводородами (определенными Рамановский спектроскопией);
- В – ориентированные силикатные включения.

(Гаранин и др., 2011)



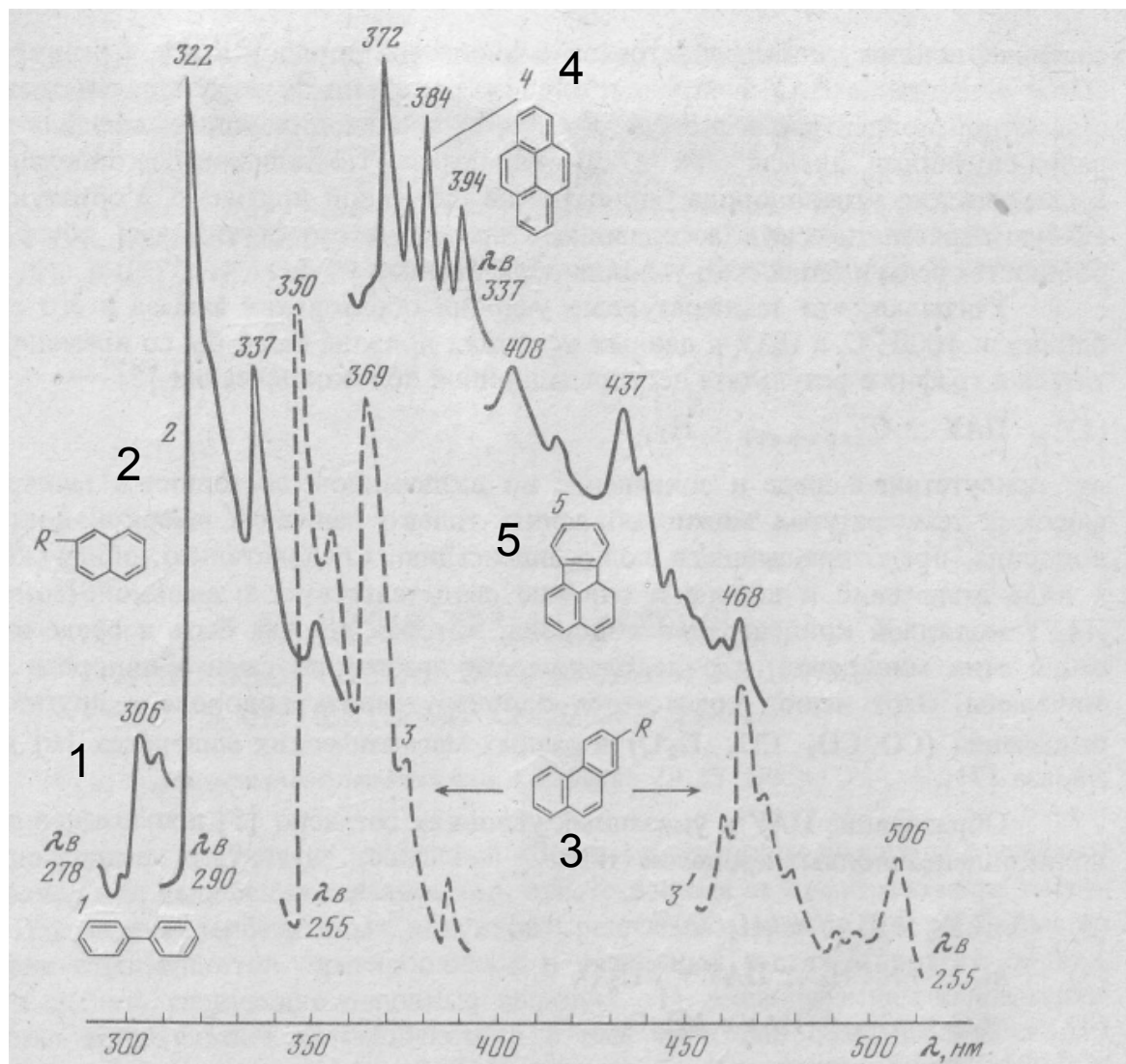
# УВ в минералах из кимберлитов

№	Обр.	Σ ПАУ, нг/г	Количество УВ %				
			Гомологи нафталина	Гомологи фенантрена	Пирен	3,4 Бензо[а]-пирен	1,12 Бензо[а]-Перилен
1	Оливин	136.0	91.8	5.1	2.7	0.0	0.4
2	Оливин	112.0	89.3	5.3	4.5	0.1	0.8
3	Циркон	222.0	67.7	31.6	0.3	-	0.5
4	Гранат	174.0	86.4	9.0	4.3	0.1	0.0
5	Гранат	33.5	74.9	23.1	1.8	-	-
6	Гранат	3931.0	95.3	2.8	1.7	0.0	0.1

Кулакова и др, 1982, ДАН.

- 1 – Удачная; 2 – Русловая; 3, 4, 5, 6 – Мир
- Спектры люминисценции на спектрофлуорометре “Fluoricord” при 77 К.
- ПАУ в мантийных минералах образуются при поликонденсации  $H_2$ ,  $CH_4$  и других легких молекул (Кулакова и др., 1982).

# Спектры люминесценции



- 1 – Бифенил
- 2 – Нафталин
- 3 – Фенантрен
- 4 – Пирен
- 5 – Флуорантен

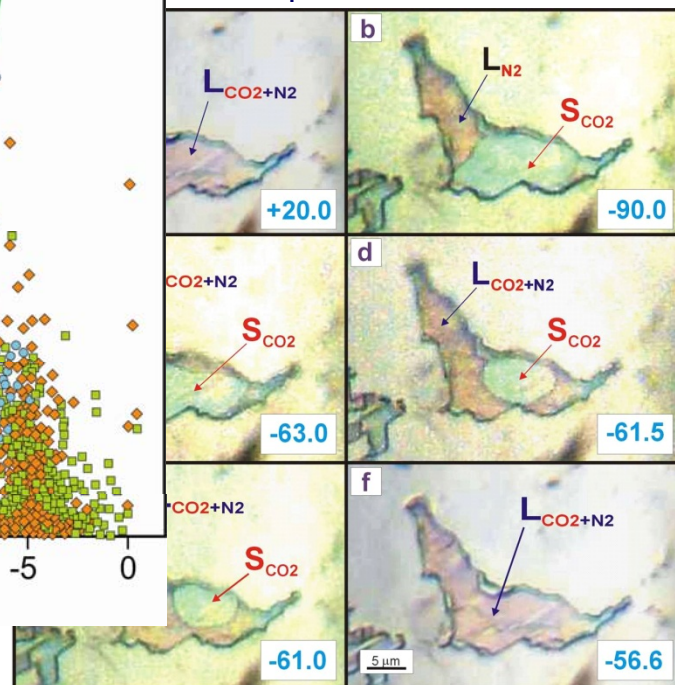
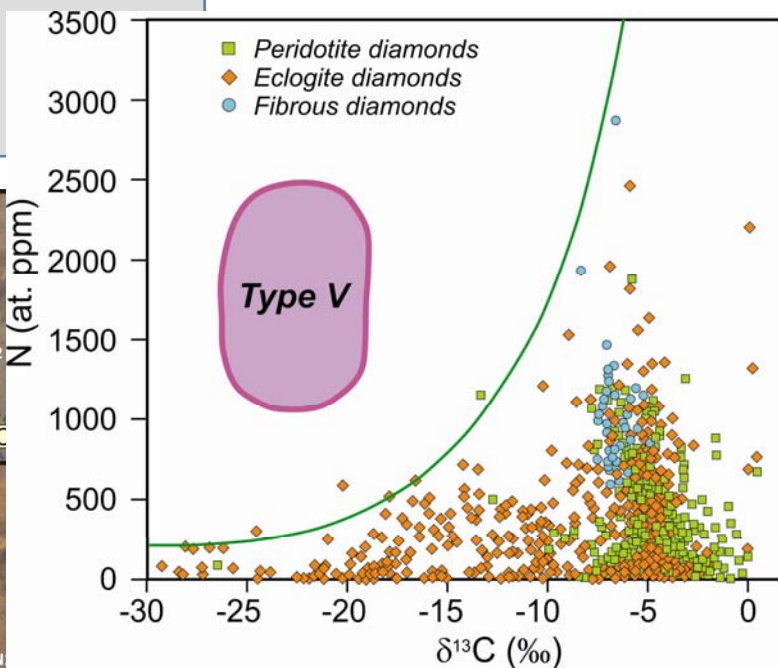
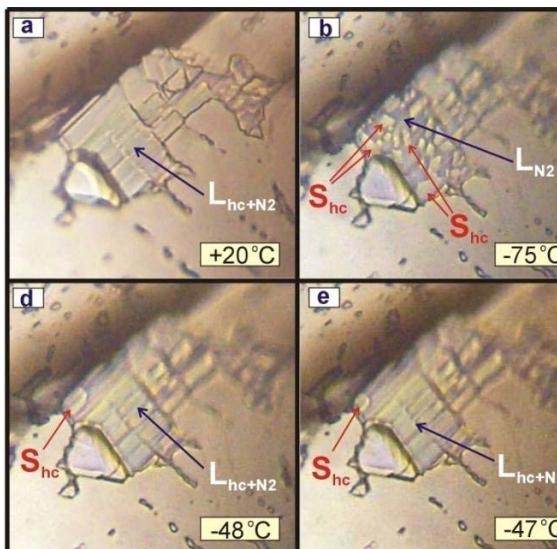
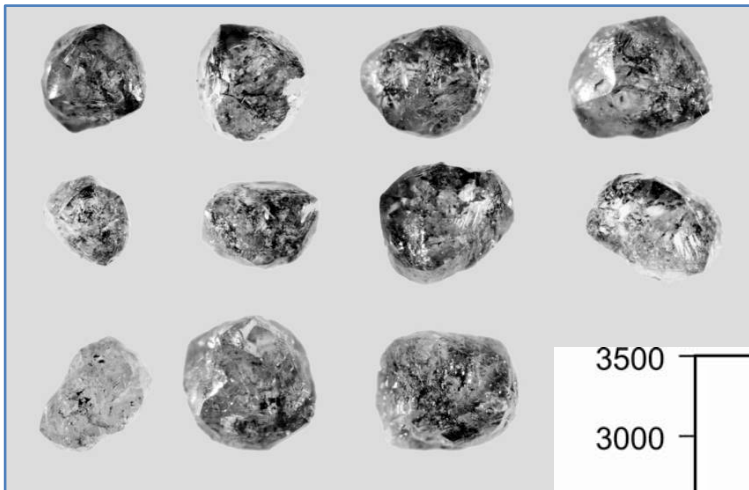
Каждый материал  
дает уникальный  
спектр

(Кулакова и др., 1982)

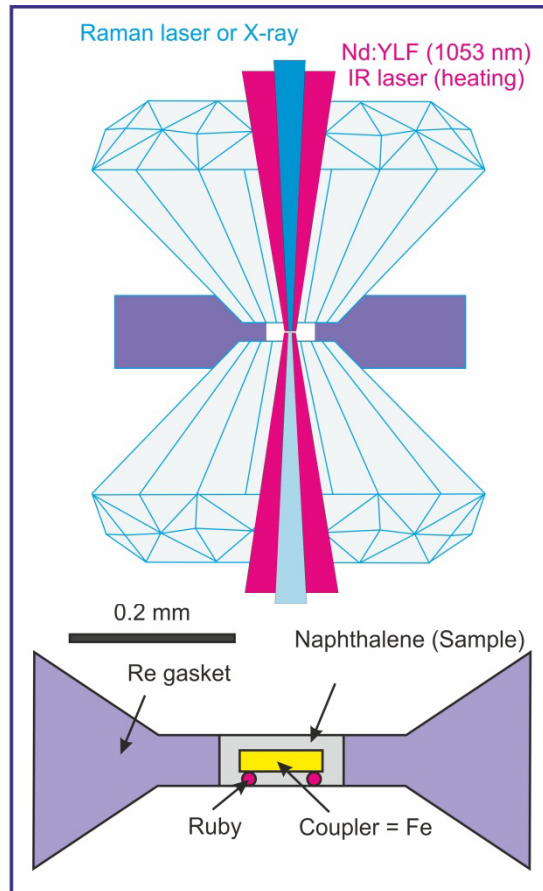
# УВ включения в алмазах

Жидкие и твердые УВ и ПАУ включения в алмазах V и VII разновидностей из россыпей СВ Сибирской платформы (Томиленко и др., 2001 ДАН).

Псевдоторичные включения в ассоциации с CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, определены ИК и КР спектроскопией совместно с данными по низации.



# Эксперименты в алмазных наковальнях

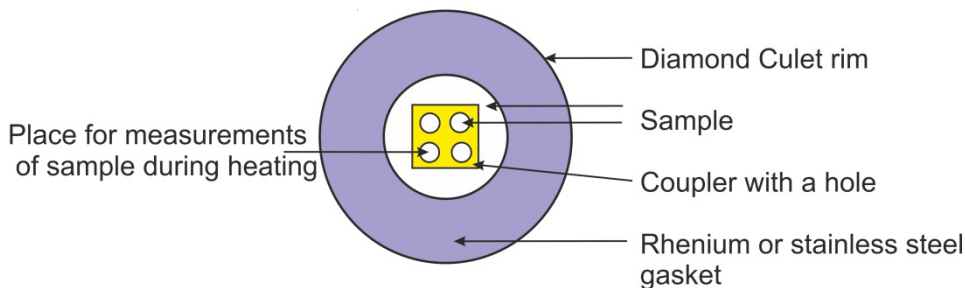


1. Генерация метана из карбонатов (Scott et al., 2004; PNAS).

2. Диссоциация метана (Kolesnikov et al., 2009; Nat Geosci Лобанов и др., данная конф.).

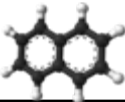
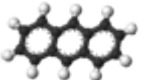


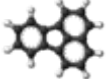
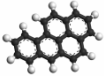
3. Метаногенезис в системе C-O-H (Sharma et al., 2009; Energy & Fuel).

4. Расчет методами атомистического моделирования при высоких РТ (Spanu et al., 2011; PNAS)

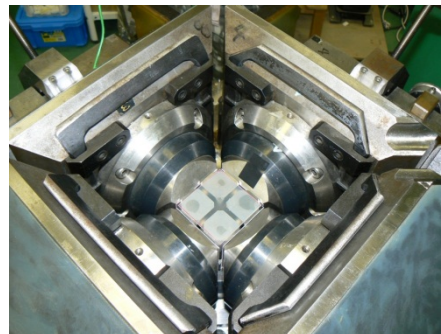
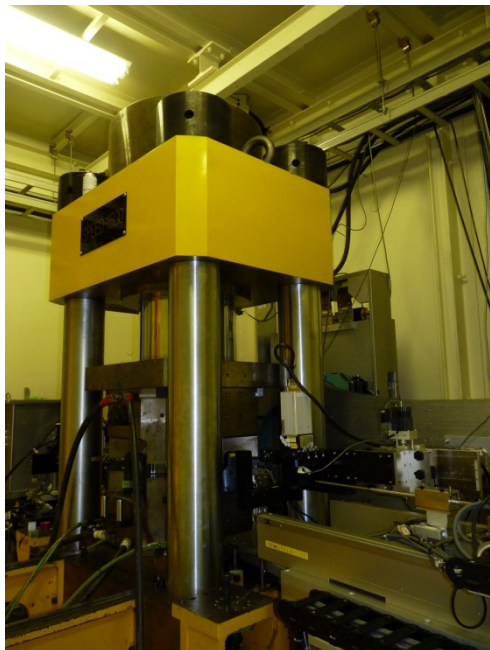


# **Стабильность ПАУ при высоких температурах и давлениях**

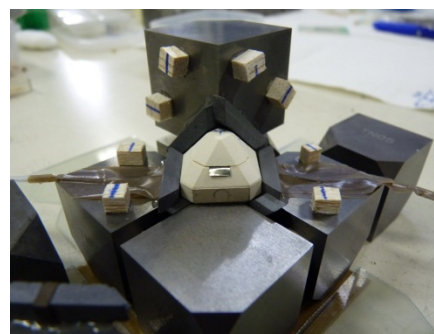
# Исходные материалы

	Форму.	Т пл, К	Т кип, К	Плотность	Агр. Сост.	Структура
<b>Нафталин</b>	$C_{10}H_8$	353	491	1.14	Тв.	
<b>Антрацен</b>	$C_{14}H_{10}$	491	613	1.25	Тв.	
<b>Аценафтен</b>	$C_{12}H_{10}$	367	552	1.222	Тв.	
<b>Фенантрен</b>	$C_{14}H_{10}$	374	605	1.18	Тв.	
<b>Пирен</b>	$C_{16}H_{10}$	420	404	1.271	Тв.	
<b>Флуорантен</b>	$C_{16}H_{10}$	384	648	1.252	Тв.	
<b>Бензопирен</b>	$C_{20}H_{12}$	452.2	768.2	1.24	Тв.	
<b>Коронен</b>	$C_{24}H_{12}$	711	798	1.46	Тв.	

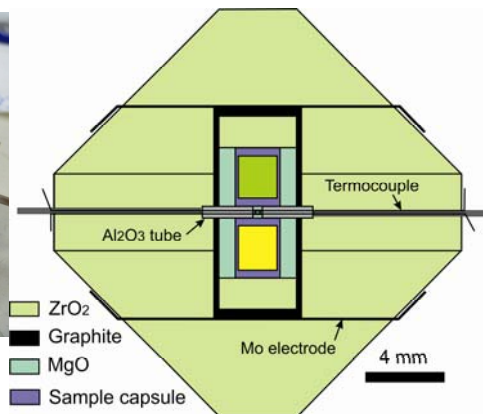
# Методика эксперимента и анализа



*Пуансоны первой ступени*



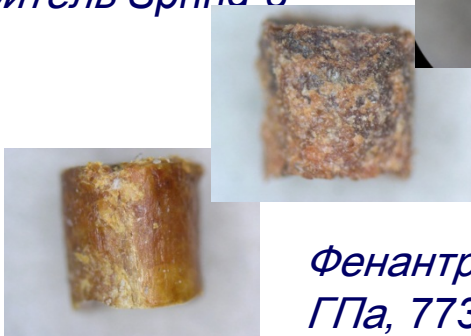
*Пуансоны второй ступени с образцом*



*Ячейка высокого давления для экспериментов при 3-7 ГПа*

*Образцы после лабораторных опытов:  
Углеродистый агрегат в Pt капсуле, 7 ГПа, 1073 K*

*Speed 1500 пресс на станции BL04B1, ускоритель Sprina-8*



*Фенантрен, 7 ГПа, 773 K*

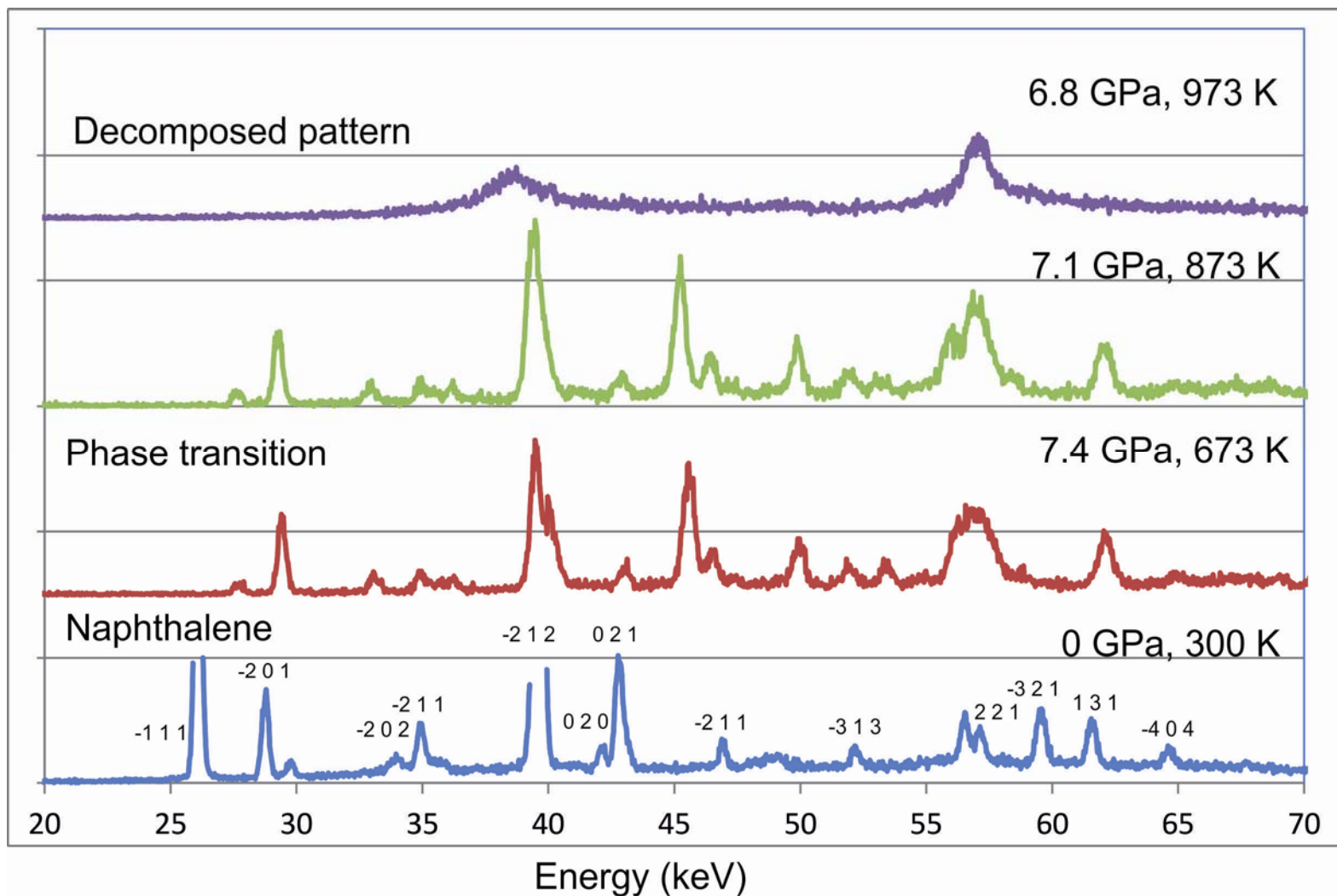
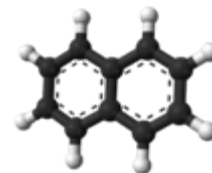
*Аценафтен, 7 ГПа, 773 K*

*MALDI и GCMS в Университете Тохоку*



# In situ рентгеновская дифрактометрия

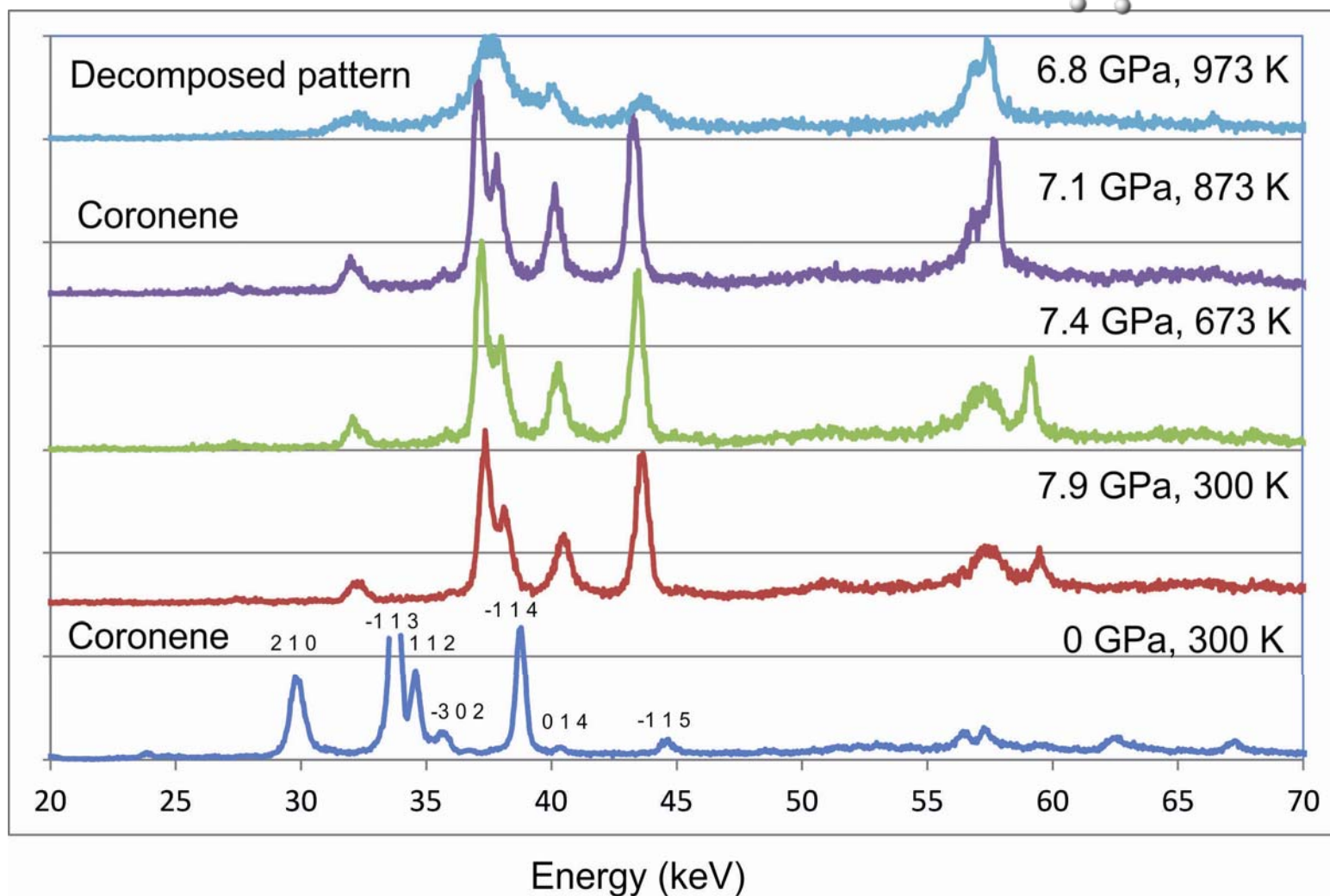
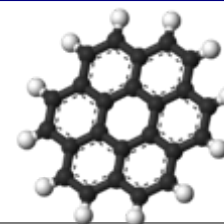
Нафталин, Фазовый переход при P между 0 и 8 ГПа  
Разложение при 7 ГПа между 873 и 973 К



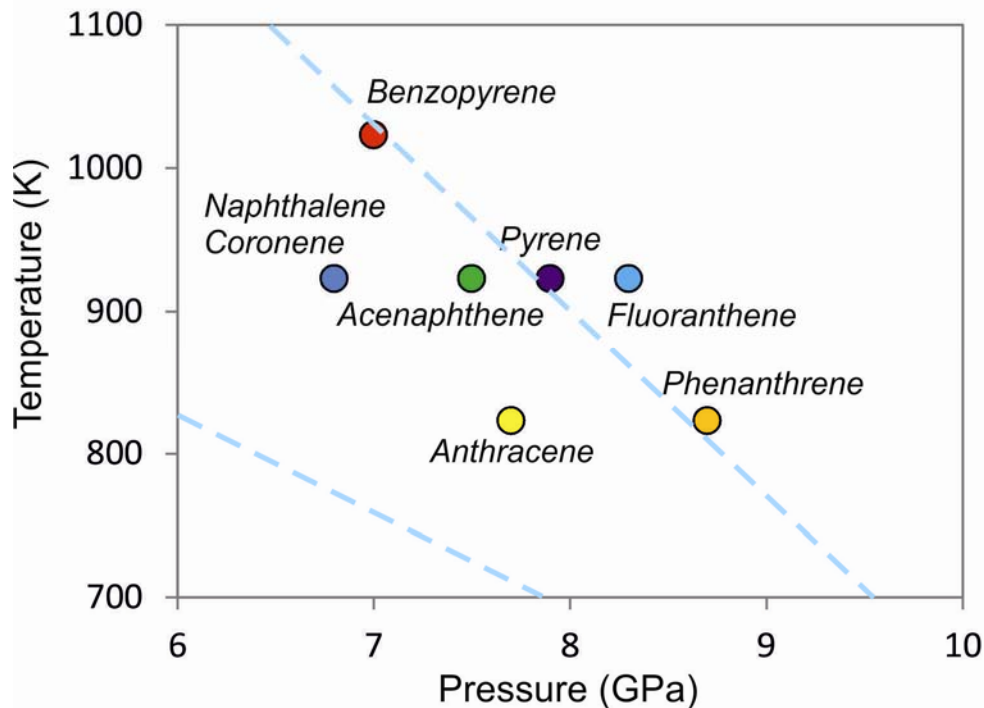


# In situ рентгеновская дифракция

Коронен, нет фазовых переходов до 20 ГПа  
Разложение при 7 ГПа между 873 и 973 К



# Результаты со SPring-8

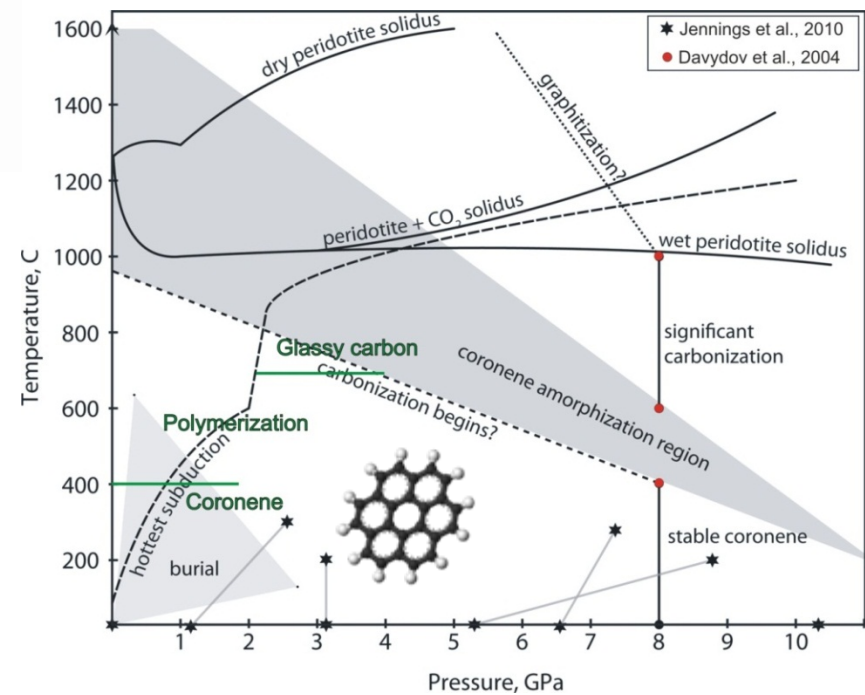


Разложение ПАУ при 7-9 ГПа 800-1000 К.

Разложение происходит в течение минут. Тем не менее кинетика реакций может влиять на температуру разложения ПАУ

Предыдущие данные по коронену:

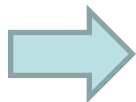
Shirase (2004, Msci, Tohoku Univ.):  
Показано поле полимеризации, разложения в стекловатый углеродный агрегат при давлениях 4-6 ГПа и  $997 \pm 100$  К



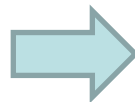
# MALDI: Матрично-связанная лазерная десорбция ионизация



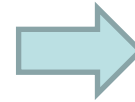
Образец



Растворяем в толуоле



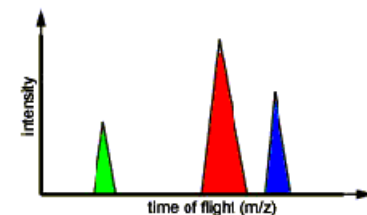
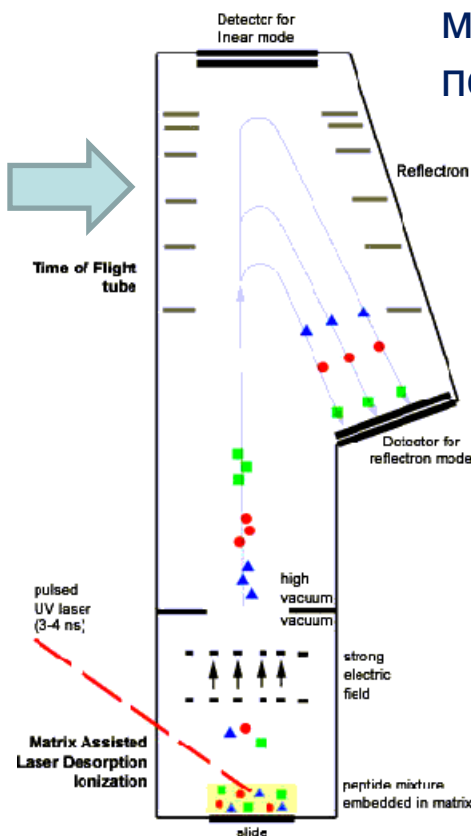
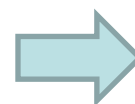
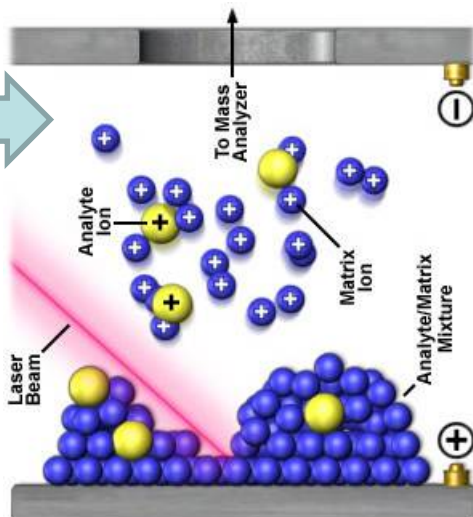
Смешиваем с дитранолом (матрица)



Капаем на металлическую подложку

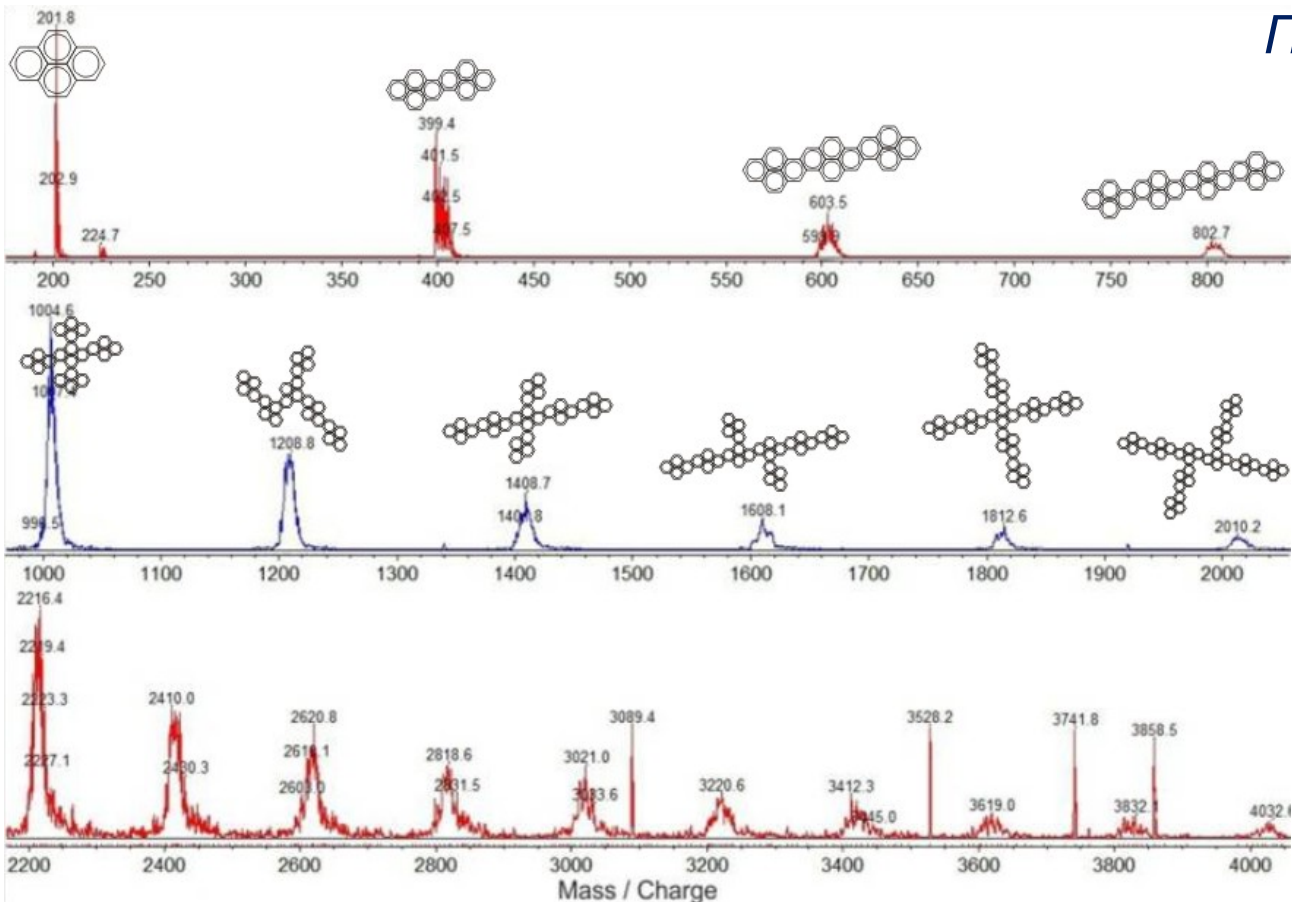


Мягкая ионизация в масс-спектрометре для биомолекул и другой органики

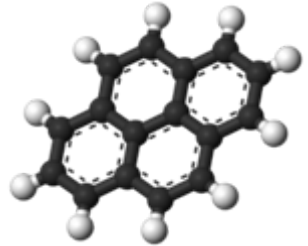


Спектры молекул пересчитываются в атомные массы веществ

# MALDI спектры : Полимеризация ПАУ при высоких давлениях



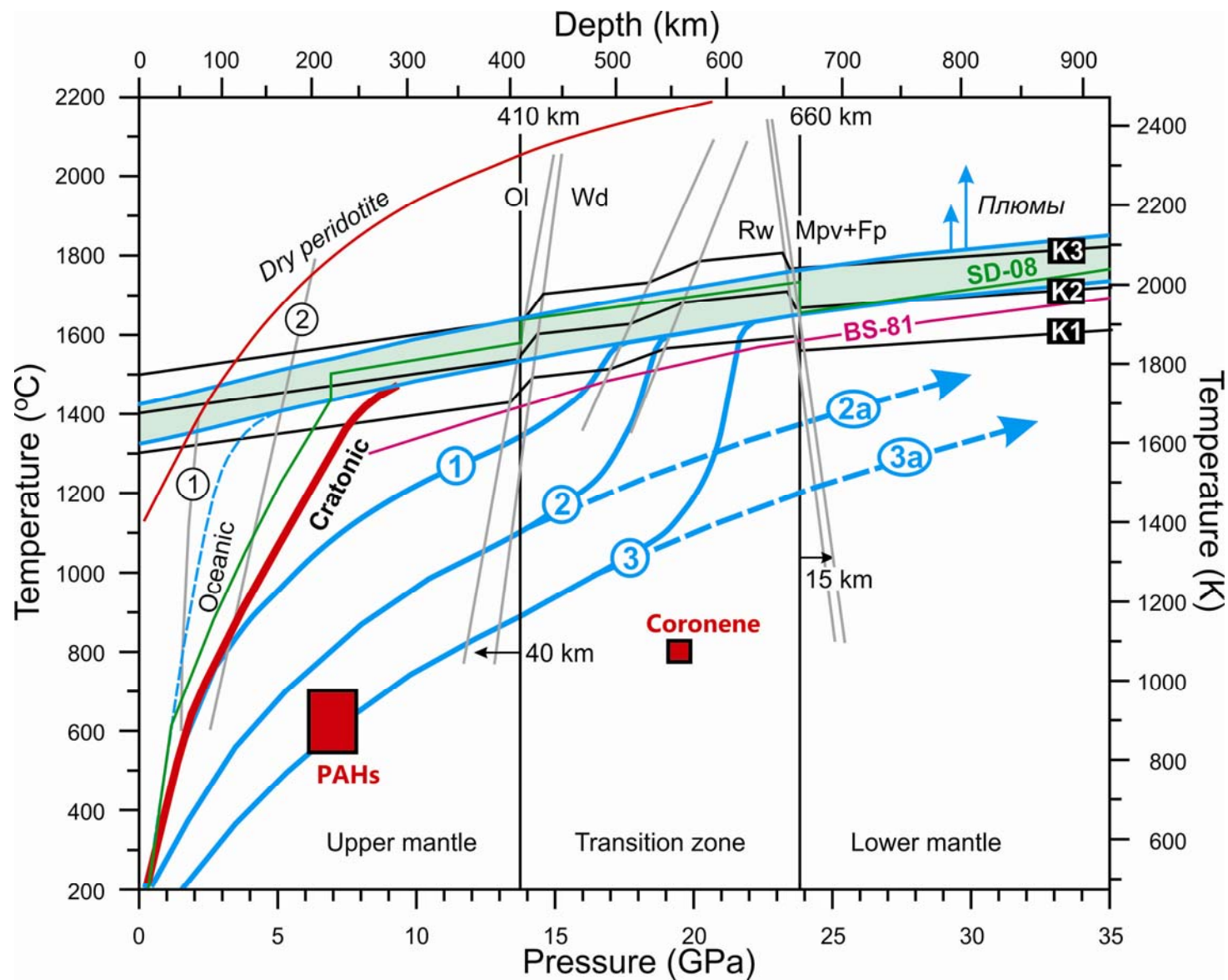
Пирен



Спектр показывает полимеризацию пирена при 773 К и 7 ГПа с образованием полимеров с атомными массами до 5000 Da. Шкала относительная – по самому сильному пику.

Мы наблюдали полимеризацию ПАУ при 773 К и 7 ГПа. При 873-1073 К большинство ПАУ разлагалось с образованием стекловатого углерода. Нафталин и антрацен показывали пики на MALDI и GCMS спектрах при 873 К.

# Стабильность ПАУ в мантии Земли



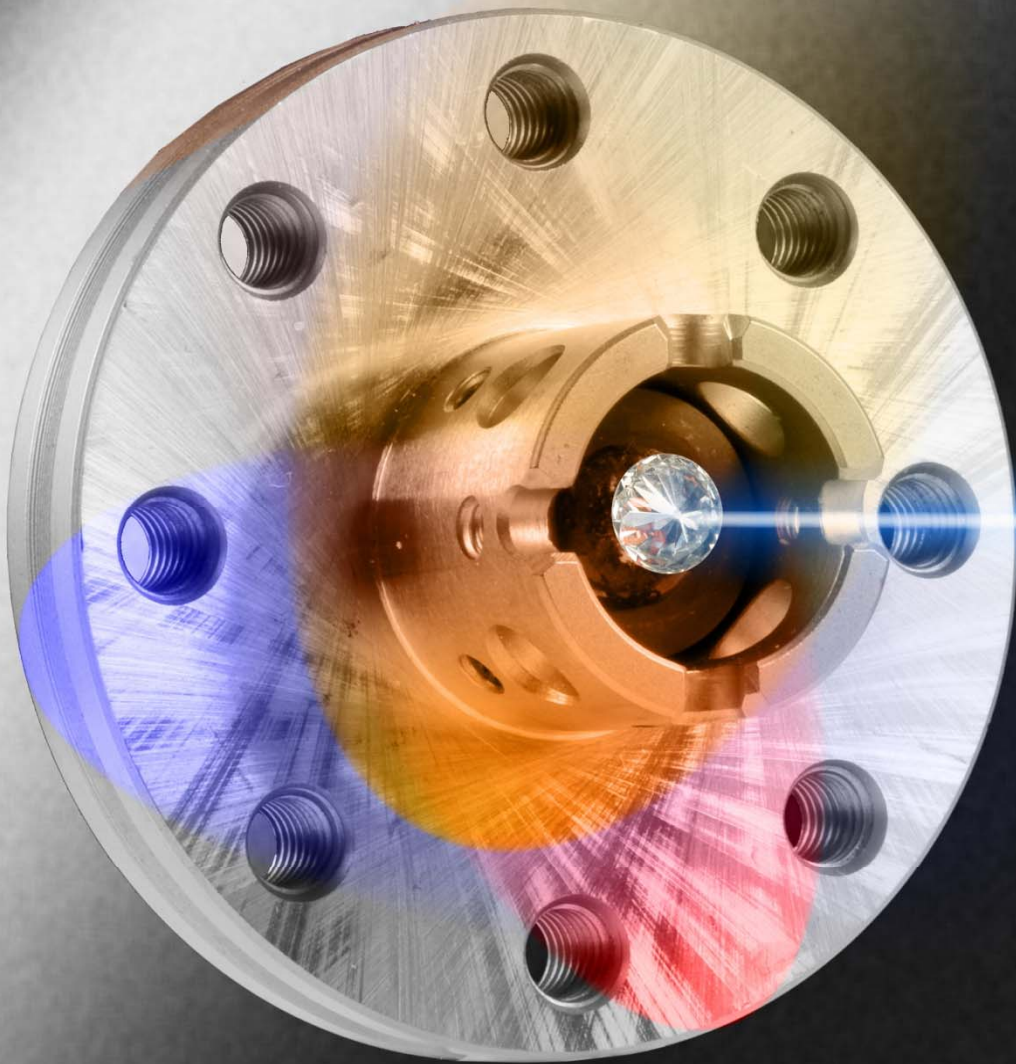
1. Мы наблюдали диффракционные картины углеводов в экспериментах *in situ* рентгеновской диффракции в многопуансонных аппаратах и определили их температуры разложения при 6-9 ГПа (550-800 К) и 15-20 ГПа (только для коронена – 1073 К).
2. Мы показали возможность исследовать экспериментальные образцы, полученные на многопуансонных аппаратах с помощью новых методов - MALDI и газовой хроматографии (кроме того – для алмазной ячейки!).
3. Результаты исследований показали нестабильность ПАУ вдоль РТ-профилей мантии Земли. Включения ПАУ в алмазах имеют вторичное происхождение, возможно при поликонденсации легких УВ вдоль регрессивных РТ-трендов.

# Спасибо за внимание!



*Цветок нафталина+Au после  
пробоподготовки для  
эксперимента на ускорителе  
SPring-8*

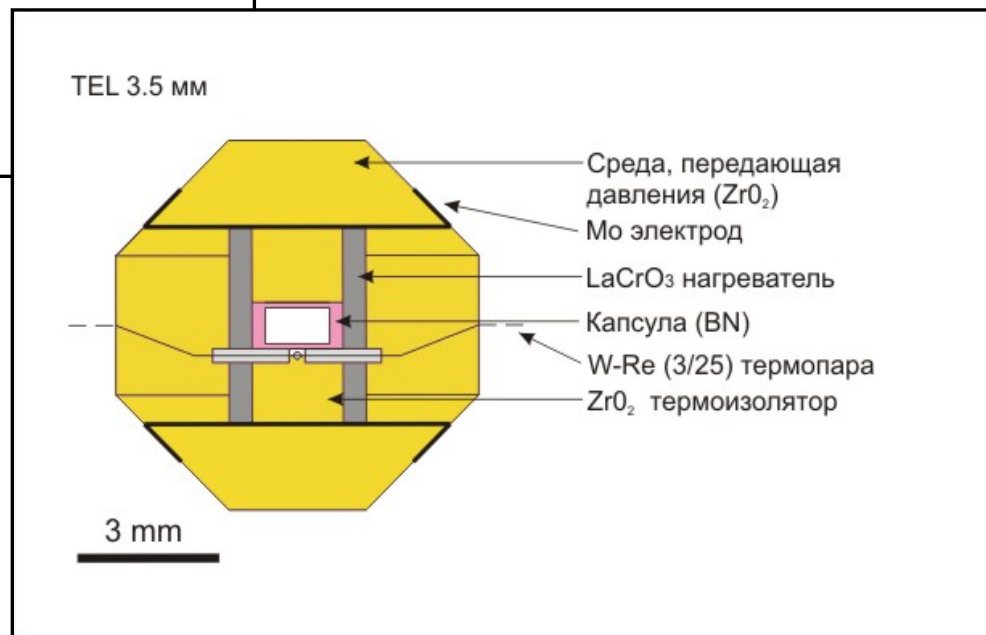
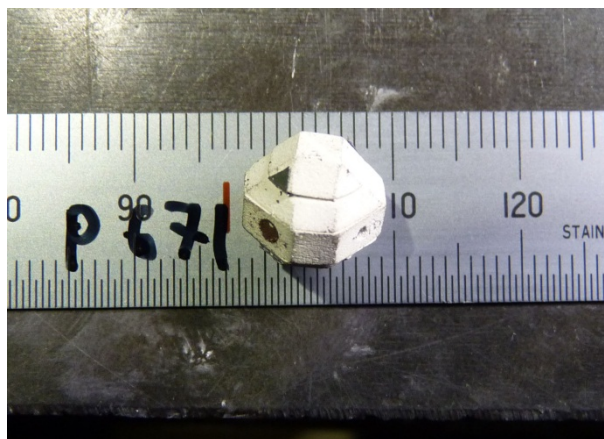
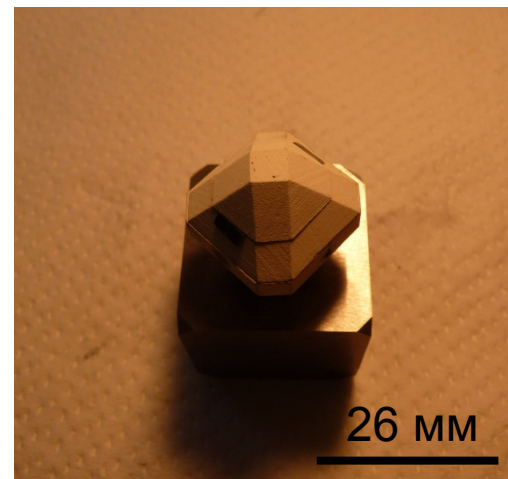
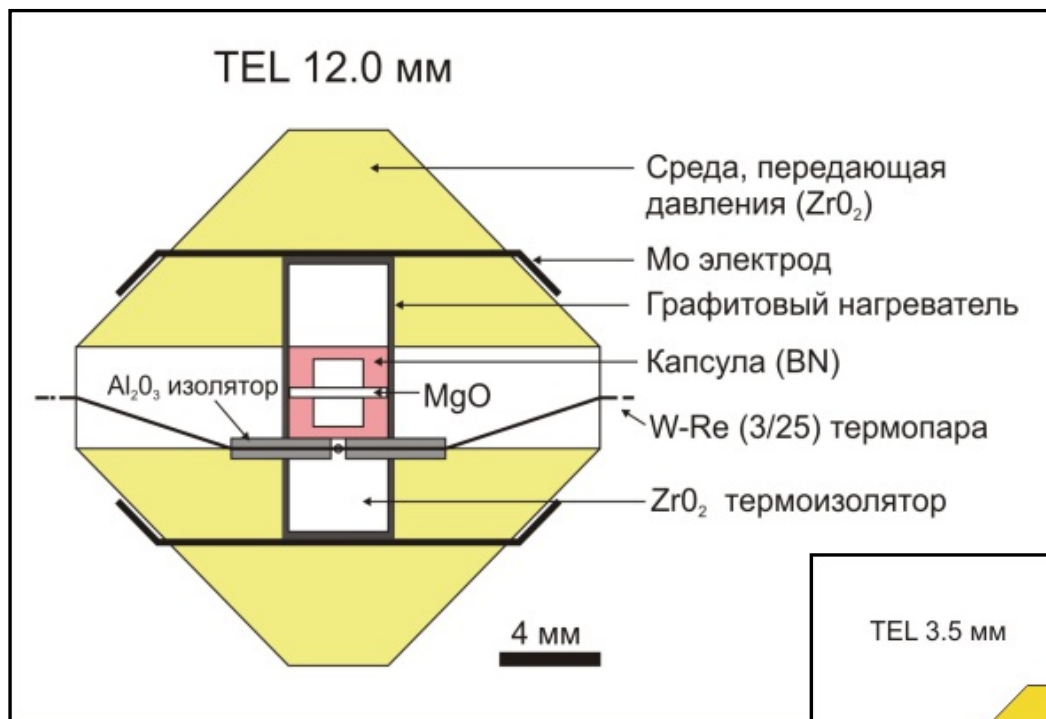
*Пахнет не очень!*



Спасибо за внимание!



# Схемы ячеек высокого давления

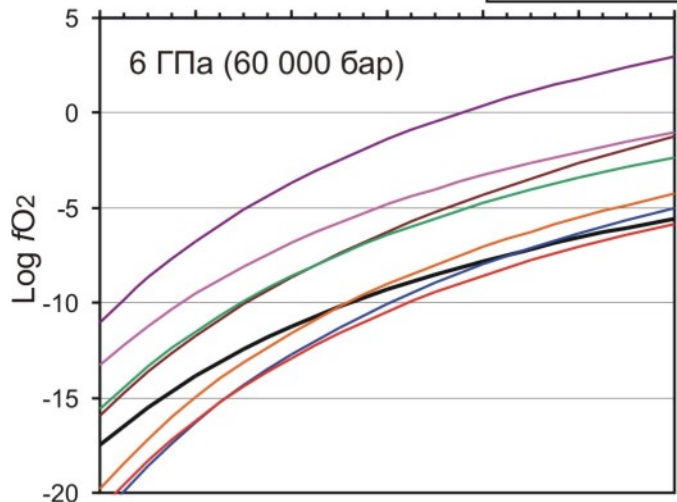
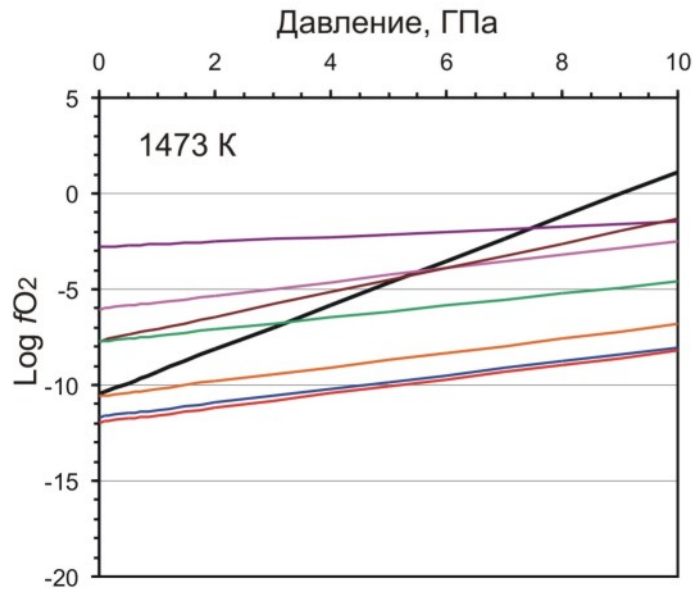
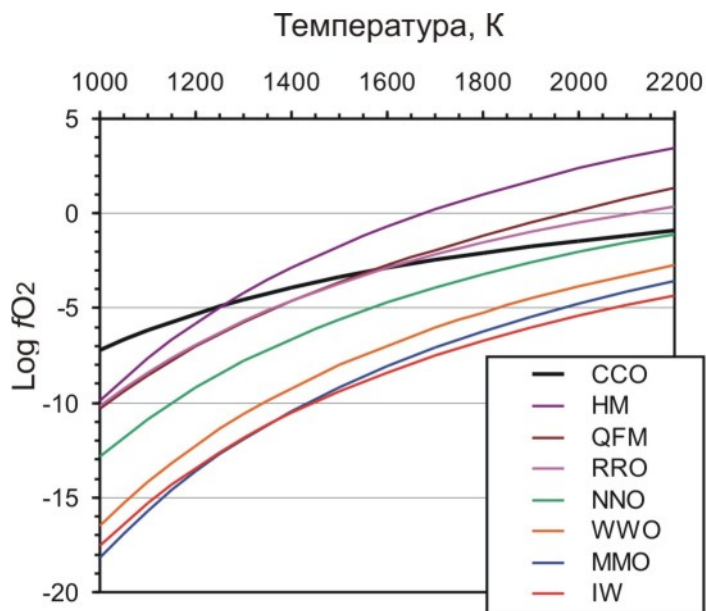


# Заключение

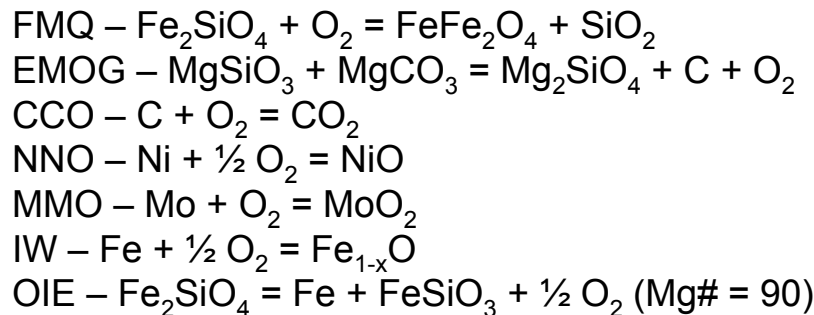
---

- Теоретические расчеты показали, что полициклические ароматические углеводороды могут быть стабильны в условиях верхней мантии.
- Анализ дифракционных спектров показал, что изучаемые ПАУ разлагаются при давлении 7 – 8 ГПа и температуре 600 – 800°C.
- Аналитические методы позволили установить, что при более низких температурах (~500°C и 7 ГПа) отобранные ПАУ разлагаются с образованием полимеров стартовых веществ и их гомологов.
- Включения ПАУ в мантийных образцах не могли быть образованы в момент их захвата, а сформировались, по нашему мнению, в результате поликонденсации более легких углеводородов с последующим отделением водорода и метана.

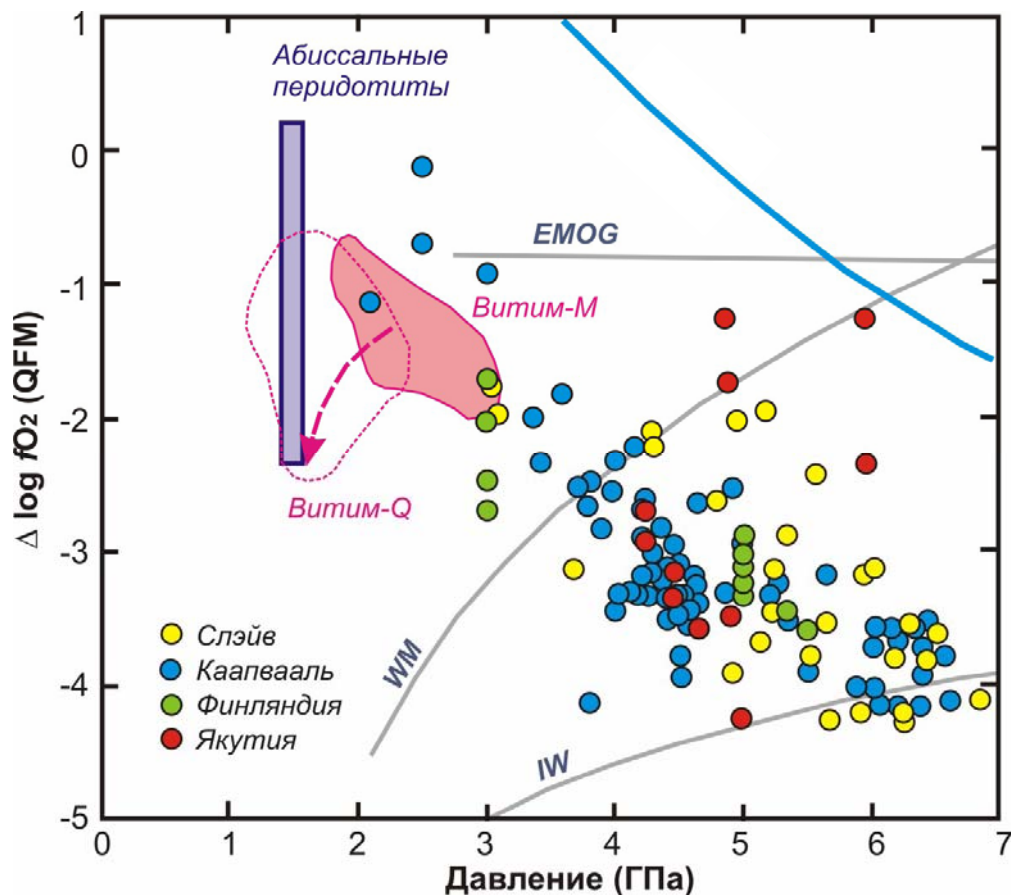
# Окислительно-восстановительные условия мантии Земли



Зависимость  $fO_2$  буферных реакций от температуры и давления.



# Окислительно-восстановительные условия мантии Земли



Значения  $fO_2$ , рассчитанные для гранатовых перидотитов как функция давления. По данным работ (Frost, McCammon, 2008, Литасов, 2011). Показаны данные для гранатовых перидотитов кратонов Слэйв, Канада (McCammon, Kopylova, 2004), Каапвааль, Южная Африка (Luth et al., 1990; McCammon et al., 2001; Woodland, Koch, 2003), Балтийского щита, кимберлиты Финляндии (Woodland, Peltonen, 1999), трубки Удачная, Якутия (Кадик и др., 1989).

Значения  $fO_2$  для гранатовых перидотитов оценивается, используя равновесие:

