

А. Д. Бондарь

## К ВОПРОСУ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ МЕТАНА В ДОННЫХ ОСАДКАХ МОРЕЙ

В статті пропонується версія формування вуглеводнів та кристалогідратів метану в донних відкладах сучасних морів і океанів, спираючись на закономірності дифузійних процесів у земній корі та концентрацію неорганічного походження вуглеводнів.

The paper contains a version of the origin of hydrocarbons and methane crystal hydrates in the bottom sediments of the recent seas and oceans that are based on the regularities of diffusion processes in the Earth's crust and inorganic concept of hydrocarbon genesis.

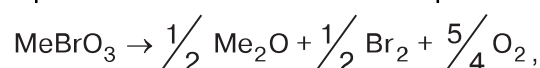
**Постановка вопроса.** Со времени выдвижения и опубликования гипотезы о неорганическом происхождении жидких и газообразных углеводородов, т. е. нефти и природного газа, Д. И. Менделеевым [15] прошло более ста лет. В основе его гипотезы был опыт получения путем взаимодействия карбида железа с водой ацетилена, распадающегося затем на метан и воду. В статье для энциклопедического словаря Ф. А. Брокгауза и И. А. Ефрона за 1897 год он писал: "Ныне, когда прошло 20 лет с того времени, как я составил свою минералогическую гипотезу происхождения нефти, стало известно столь много углеводородистых металлов и столь много случаев образования при их помощи углеводородов (так углеродистый кальций или карбид кальция с водой дает ацетилен при обычной температуре), что все новое только оправдывает прежние мои заключения". Американский астрофизик Т. Голд приоритет Д. И. Менделеева на взгляд о неорганическом происхождении нефти и природного углеводородного газа подтверждает, ссылаясь на первоисточник, датируемый 1877 годом [10]. Подхваченная геологами гипотеза развивалась в жарких дискуссиях и борьбе очень трудно, пока получила право на равноправный голос.

В советское время, вслед за русским геологом Н. А. Кудрявцевым [12, 13], эти взгляды наибольшее распространение получили в Украине [9, 11, 13—20 и др.]. При этом в развитие основ теории неорганического происхождения нефти наибольший вклад внесли Э. Б. Чекалюк [25] и В. Б. Порфирьев [17], которые сделали глубокий и детальный анализ в отношении группового состава равновесных углеводородных систем, охватывающих верхнюю мантию Земли до глубин свыше 600 км. В дальнейшем подобные расчеты должны быть дополнены влиянием на состав углеводородов избыточного водорода, что может иметь место при учете гипотезы изначально гидридной Земли [1, 4, 6—8, 14, 16, 20—28]. По всей видимости, только выполнением точных расчетов можно показать, что его влияние не внесет коррективы в полученные ранее результаты.

Взгляды на смешанное происхождение нефти и углей развивал Е. Е. Вороной [6—8], которые он подытожил в работе [8], продолжив свои разработки 60-х годов о возможном формировании угольных пластов за счет привноса и сорбции глубинных углеводородов (главным образом жидких) гумифицированными растительными веществами, поскольку без такого допущения нельзя понять, например, как древесный ствол мог превратиться в угольный ствол. Значительно позже мною было показано, что такие угольные стволы, в принципе, также могут образовываться и биохимическим путем [4]. При этом более "легкий" (по сравнению с жидкими углеводородами) изотопный состав углерода этих стволов будет указывать на биохимическую природу обугливания, в противном случае — на пропитывание жидкими углеводородами.

Из зарубежных ученых, взгляды на неорганическое происхождение нефти и углеводородных газов развивал и обосновывал Т. Голд [10, 27 и др.]. В наше время она приобрела широкое распространение.

**Материалы и направления исследований.** Рассматриваются преимущественно природные, геологические аспекты проблемы. Если при высоких температурах на больших глубинах превращение углеводородов целиком определяется термодинамическими условиями, то в осадочных толщах, в верхней части земной коры, на них большее влияние могут оказывать механохимические процессы. Кроме упоминаемых в работе [4], примером подобных процессов может также служить эксперимент с процессом разложения броматов щелочных металлов при их механической обработке, которое практически полностью протекает с повышением изобарно-изотермического потенциала:

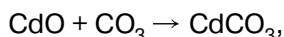


тогда как термодинамически более выгодно разложение с понижением этого потенциала, которое протекает по механизму:



Механические реакции являются обратимыми. Обнаружено много систем, в которых идут как прямые, так и обратные реакции. Хорошо изучены такие реакции для систем с газообразными компонентами.

Если скорости прямой и обратной реакций при механохимической обработке равны, устанавливается механохимическое равновесие, зависящее не только от состава, температуры и давления, но и от интенсивности проявления механической энергии и ее возможного воздействия на породно-минеральные комплексы (геологической среды). Такое равновесие при постоянном поступлении механической энергии изучено для системы



для которой получены количественные экспериментальные данные. При этом, если химическое равновесие в системе с твердыми фазами зависит только от температуры и давления  $\text{CO}_2$  и практически не зависит от состава твердой фазы, то такое механохимическое равновесие сильно зависит от состава всех фаз, т. е. как от концентрации  $\text{CO}_2$ , так и от концентрации  $\text{CdO}$  и  $\text{CdCO}_3$  для приведенной реакции.

Изучение зависимости протекания механохимической реакции от интенсивности подвода энергии при разложении нитрата натрия показало, что степень механохимического разложения зависит от величины подводимой механической энергии [1].

В отличие от химического и термодинамического равновесия, где все величины, входящие в изучаемую систему, поддаются точному замеру, входящая в механохимическое равновесие величина "механическая энергия" включает в себе некоторую неопределенность, так как степень превращения ее в химическую энергию, к сожалению, не поддается предварительному расчету и зависит от ряда не изученных факторов. Заметим, что для геологической среды фактор механического воздействия на вещество в комплексе с другими факторами имеет часто решающее значение. В тектонике механические процессы предшествуют термобарическим изменениям.

Если при термическом процессе имеет место медленный подъем температуры, то при механохимических процессах происходит импульсный подъем температуры в месте контакта реагирующих веществ с твердым телом, за которым следует быстрое охлаждение. Поэтому, в отличие от длительного термического воздействия, при кратковременном механохимическом не успевают проникать вызванные им вторичные эффекты на значительное удаление от контакта, где происходит закалка первичного вещества. Следовательно, отличие механохимических равновесий от химических или термодинамических может наблюдаться только при невысоких температурах и малом времени воздействия, при которых закалка возможна и реальна. Отсюда неправомерным является категорическое утверждение, что в условиях земной коры любая углеводородная система подлежит деструкции почти до чистого метана и что в земной коре происходит минеральный синтез жидкой нефти [23]. При низких температурах и давлениях осадочной толщи Земли может протекать только распад углеводородных соединений органического происхождения (кроме метана), а не синтез гомологов метана. Однако такие выводы справедливы лишь для условий, при которых невозможна закалка продуктов неравновесных реакций.

Исследование механохимических реакций с учетом органических веществ проводил В.И. Молчанов, изучавший, в частности, процесс гидрирования органики образующимся в результате механохимического воздействия на нее водорода [16].

В результате этих исследований он пришел к выводу, что угольное вещество, активированное при диспергировании и находящееся в условиях водородгенирующей минеральной системы, образует углеводородные газы и битумоиды, а водорастворимые соли жирных нафтеновых и гуминовых кислот образуют органические соединения, в которых методами инфракрасной спектроскопии обнаружены связи, характерные для природных нефтей.

Экспериментально доказано, что механохимические реакции при комнатной температуре взаимодействия систем твердое тело — углеводороды приводят как к разложению, так и синтезу новых углеводородов, в том числе и в опытах с метаном [22]. Большое внимание влиянию механических и механоакустических полей на преобразование углеродсодержащих веществ в недрах Земли уделено в работах [2, 21, 24, 26]. По всей видимости, опыты по выяснению влияния механоакустических полей на гидрирование углеводородно-водородных потоков для геологической среды существенны.

Образование горючих ископаемых в осадочной толще Земли можно понять, рассматривая залежь газа, нефти или угля как открытую термодинамическую систему, которая находится в режиме

систематического, периодического или постоянного обмена с окружающей средой энергией и веществом, при этом вещество в виде газожидкостного или газового потока поступает в залежь с больших глубин [9, 11, 13, 17, 19, 20, 25 и др.], частично рассеиваясь. Непрерывное поступление механической и тепловой энергии из осадочных пород при их уплотнении и дроблении, особенно в зонах повышенной тектонической активности, не может не сопровождаться передачей части этой энергии органическим веществам, погребенным в осадочной толще, способствуя, таким образом, протеканию механохимических реакций, связанных как с выделением метана, так и с его поглощением тяжелыми углеводородами. Успехи механохимии подтверждают, что в природе могут протекать различные реакции с дефицитом свободной энергии, в том числе и взаимодействие метана с другими органическими веществами.

В процессе изменения погребенных органических остатков (и даже угольных пластов) между органическими веществами и водород-углеводородной компонентой газового и газожидкостного фона может устанавливаться механохимическое квазиравновесие. Установление такого равновесия должно определяться температурой, давлением, характером источников инициирования протекания реакций, физико-химическими свойствами органики и вмещающих пород, а также химическим составом газового фона. С повышением температуры механохимическое квазиравновесие будет постепенно приближаться к термодинамическому. Другими словами, протекание неравновесных химических процессов, обусловленных механохимическими процессами, характерно только для определенного интервала температур, а следовательно, и для определенного интервала глубин осадочного комплекса. Как следствие этого, *в недрах Земли могут протекать процессы либо в направлении нефтеобразования, либо в направлении углефикации органики*. Они могут быть обратимыми, а в результате, могут существовать смешанные угольно-нефтяные или нефте-угольные месторождения. Сама же нефтяная залежь может сохраняться геологически продолжительное время только в случае, если количество поступающих в залежь углеводородных газов и водорода будет равно или больше, чем рассеивающихся из залежи за счет диффузии и окисляющихся различными окислителями, прежде всего при участии микроорганизмов.

Как известно, обнаружение в угольных пластах углеводородных газов и даже жидких углеводородов встречается довольно часто (Печорский бассейн, некоторые шахты Донбасса). Хотя случаи промышленных смешанных угольно-нефтяных или нефте-угольных месторождений автору не известны, однако, по сообщению В. А. Тимофеева, эоценовые угли бассейна Таранака в Новой Зеландии содержат залежи нефти [21]. К сожалению, автор не уточнил масштаб этой залежи и не привел ссылки на первоисточник.

Заканчивая рассматривать вопросы, связанные с образованием залежей горючих ископаемых и, в первую очередь, касающиеся термодинамических основ теории минерального происхождения нефти, следует еще раз отметить, что выводы, следующие из расчетных схем группового состава глубинной нефти, выполненных Э. Б. Чекалюком, нуждаются в дополнениях относительно верхних горизонтов осадочного комплекса, где могут протекать механохимические процессы. Кроме того, при дальнейшем уточнении расчетных схем необходимо учесть следствия, вытекающие из гипотезы изначально гидридной Земли.

В вопрос образования газогидратов в приповерхностном слое на дне морей и океанов могут быть внесены некоторые дополнительные данные и соображения о двух различных видах потоков флюидов "дыхания Земли" в соответствии с разработками [2, 4]: восстановительный — углеводородно-водородный, зарождающийся в ультраосновных толщах глубоких недр и дающий возможность образования горючих ископаемых в осадочных толщах Земли, а также кристаллогидратов различных газов (прежде всего метана) в океанах и глубоководных морях, и окислительный — кислородный, движущийся из основных и более кислых магм.

Известно, что акватория Мирового океана занимает почти 2/3 поверхности Земли, и большая часть его дна сложена нормальными осадочными породами мощностью от десятков метров до нескольких километров. Эти осадочные толщи находятся под большим давлением массы океанской воды, достигающим 40—60 МПа и более, а также испытывают постоянное охлаждающее влияние этой воды, температура которой на глубинах 2000—6000 м снижается до 0°C. В связи с этим верхняя часть осадочных толщ Мирового океана по термобарическим условиям благоприятна для перехода природных газов в гидратное состояние.

В 1970—1972 годах во время рейсов советских и американского ("Гломар Челленджер") судов впервые вместе с морскими осадками были подняты газовые гидраты. Затем американские исследователи сообщили, что извлеченные при глубоководном бурении с судна "Гломар Челленджер" керны многих скважин содержат большое количество углеводородного газа. Объяснялось это тем, что углеводороды в осадках находятся в виде гидратов. В 1972 году были обнаружены газогидраты в осадках Черного и, позже, Каспийского морей.

Температурный режим верхней части осадочных толщ дна Мирового океана определяется разностью значений теплового потока Земли и охлаждающего влияния масс океанической воды. Температура воды в океанах довольно быстро остывает на глубину: в теплых бассейнах — до около 4°C, в холодных — около 0°C, а на глубине 6000 м во всех бассейнах температура воды близка 0°C. Таким образом, на большей части дна океанических бассейнов температура воды 1—3°C и ниже.

Пластовые давления в верхах донных осадочных толщ океанов определяются гидростатическим давлением в пласте и давлением столба воды, передаваемого гидростатическому не менее чем на 90%. Средняя глубина Мирового океана изменяется от 0 до 6000 м, и лишь в отдельных местах она больше 6000 м. Поэтому на большей части океана давление столба воды будет изменяться от 0 до 60 МПа. Величины давлений гидратообразования для различных компонентов природного газа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Давление гидратообразования в морской воде при 0°C

Газ	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Изобутан	H <sub>2</sub> S
Давление гидратообразования, МПа	17,0	12,5	10,0	2,9	1,4	0,6	0,2	0,1	0,01

Гелий, водород и углеводороды с числом атомов углерода выше 4 гидратов не образуют, однако He и H<sub>2</sub> могут захватываться в гидратную решетку других газов. Температура гидратообразования смеси CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> при содержании H<sub>2</sub> от 5 до 10% на 4—9°C ниже температуры гидратообразования чистого метана; в смеси CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> при содержании CO<sub>2</sub> от 20 до 80% температура перехода в гидрат повышается на 1—4°C.

Данные морского бурения как на шельфе, так и в глубоководных частях океана ("Гломар Челленджер") показали, что среди океанических пород вообще и в зонах гидратообразования в частности широко развиты проницаемые. Эти породы могут быть надежным вместилищем газогидратов как на шельфе, так и в пределах материкового склона и ложа океана.

**Заключение.** Таким образом, на значительной части Мирового океана имеются все необходимые условия для образования газогидратов и накопления их в осадках дна океана. При этом высокие концентрации газа (интенсивное выделение метана из проб, поднятых на поверхность) [9, 24, 25] наблюдались в осадках приповерхностного слоя, который и представляет интерес для данной разработки.

В связи с этим в свое время в Соединенных Штатах Америки была выдвинута гипотеза, что газогидраты метана из приповерхностного слоя Атлантического океана и являются причиной так называемого явления Бермудского треугольника [28].

Не имея возможности детально ознакомиться с этой гипотезой, автор предполагает, что события Бермудского треугольника связаны с массовым появлением газогидратов метана в результате их всплытия над водной поверхностью, так как кристаллогидраты метана меньше плотности воды [25]. Физико-химические характеристики газогидратов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические свойства газогидратов

Газ — гидратообразователь	Отношение числа молекул воды к числу молекул газа в гидрате n	Удельный объем воды в гидрате V, см <sup>3</sup>	Плотность газогидрата σ, кг/м <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub>	5,75	1,26	920
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,75	1,285	1000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	17,0	1,307	880
Изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	17,0	1,314	900
CO <sub>2</sub>	5,75	1,28	1110
H <sub>2</sub> S	5,75	1,26	1050
Ar	5,75	1,26	1070

Учитывая огромные давления в глубоководных частях Мирового океана, можно предполагать, что при таких давлениях плотность газогидрата метана может достигнуть значений  $\sim 1000 \text{ кг/м}^3$ . Но экспериментально подтверждающих это данных в нашем распоряжении не имеется. Поэтому, для рассмотрения вопроса отложения газогидратов в приповерхностном слое на дне Мирового океана будем исходить из данных, приведенных в табл. 2. При этом следует учитывать, что объемная масса этого слоя из-за плотности газогидратов метана ( $\sigma = 920 \text{ кг/м}^3$ ), что ниже плотности воды, также может быть меньше плотности воды.

Для тонкодисперсного ила, состоящего из кварцевого песка (плотность —  $2650 \text{ кг/м}^3$ ) при 96% газогидрата метана и 4% ила, плотность смеси составит  $990 \text{ кг/м}^3$ , а состоящего из каолинита (плотность от  $2540$  до  $2600 \text{ кг/м}^3$ ) — соответственно  $987$  и  $989 \text{ кг/м}^3$ , то есть меньше плотности воды (наибольшая плотность воды в Атлантическом океане наблюдается на северо-востоке и юге океана, где превышает  $1027 \text{ кг/м}^3$ , и уменьшается к экватору до  $1022,5 \text{ кг/м}^3$ ). Поэтому смесь тонкодисперсного ила и газогидратов, состоящих в основном из кристаллогидратов метана (если в ней не больше  $\sim 4\%$  ила), а также с накапливающимися на ней чистыми кристаллогидратами, может оторваться от нижележащих газогидратов и начнет всплывать вверх. А по достижении границы термобарической неустойчивости газогидраты начнут "вскипать", насыщаясь пузырьками газов, и понижать плотность водно-газовой смеси. При начале разложения кристаллогидратов должна также снизиться и скорость всплытия оторвавшейся массы кристаллогидратов по причине понижения плотности водно-газовой смеси. Чем выше будут подниматься пузырьки газа, тем больший объем они будут занимать из-за расширения газа, а следовательно, и понижать плотность водно-газовой смеси. А на некоторой глубине всплытие вообще должно прекратиться.

Образование газогидратов рассматривается как особый вариант формирования залежей углеводородов в современных донных осадках морей и океанов. Можно предположить, что газогидраты метана, образовавшиеся в приповерхностном слое на дне Атлантического и других океанов, в принципе, могут образовывать скопление газогидратов с плотностью меньшей, чем у океанической воды, что способствует, после отрыва от основной массы кристаллогидратов, их всплытию вверх, а после достижения границы термобарической неустойчивости газогидратов — их интенсивному разложению. При этом на сравнительно небольшой высоте от водной поверхности концентрации метана в воздухе могут достигать взрывоопасных.

Автор выражает свою признательность Л. А. Бондаревской и Р. В. Малиновскому за помощь в подготовке статьи, а также гражданину Ирана Ш. Рошанпуру за поиск литературных материалов, касающихся "явлений Бермудского треугольника".

1. Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г. Механохимия твердых неорганических веществ // Успехи химии. — 1971. — Т. 40 — Вып. 10. — С. 1835—1956.
2. Бондарь А. Д. Изотопы углерода в геохимии горючих ископаемых. — Харьков: Эксклюзив, 2004. — 92 с.
3. Бондарь А. Д., Зарицкий П. В., Радзивилл А. Я. О влиянии углеводородно-водородного глубинного газового потока на преобразование биогенного органического вещества и формирование залежей горючих ископаемых // Геол. журн. — 1999. — № 1. — С. 15 — 22.
4. Бондарь А. Б., Томчук Ю. Я. Дифференциация изотопов углерода — ключ к решению проблемы генезиса горючих ископаемых. — Харьков: Эксклюзив, 2002. — 97 с.
5. Войтов В. И. "Наука опровергает вымысел". О Бермудском треугольнике и "Море дьявола". — М.: Наука, 1988. — 133 с.
6. Вороной Е. Е. Гидрогенизационная мобилизация керогенно-угольного вещества пород глубинными углеводородами — один из основных процессов нефтеобразования // Происхождение и миграция нефти и газа. — Киев: Наук. думка, 1984. — С. 111—119.
7. Вороной Е. Е. О генетической связи горючих ископаемых нефтяного и угольного рядов // Условия формирования и закономерности размещения нефтяных и газовых месторождений на Украине. — Киев: Наук. думка, 1967. — С. 111—115.
8. Вороной Е. Е. Парагенез вулканических пород и горючих ископаемых. — Харьков: Оригинал, 2002. — 168 с.
9. Геворкьян В. Х., Дубас В. М., Ильясов Н. Н. Газогидраты и их место в решении стратегических проблем развития топливно-энергетического комплекса Украины // Геол. журн. — 2000. — № 4. — С. 46 — 52.
10. Голд Т. Происхождение природного газа и нефти // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. — 1986. — 31. — № 5. — С. 547—556.
11. Краюшкин В. А. Уники глубинной небиогенной природы нефти // Геол. журн. — 2000. — № 3. — С. 23 — 28.
12. Кудрявцев Н. А. Глубинные разломы и нефтяные месторождения. — Л.: Гостоптехиздат, 1963. — 210 с.
13. Кудрявцев Н. А. Нефть, газ и твердые битумы в изверженных и мегаморфических породах. — М.: Гостоптехиздат, 1959. — 278 с.

14. *Ларин В. Н.* Гипотеза изначально гидридной Земли. — М.: Недра, 1980. — 204 с.
15. *Менделеев Д. И.* Сочинения. — 1949. — Т. 10. — С. 800—830.
16. *Молчанов В. И., Андреева Т. А.* Генерация водорода и образование битумоидов после активирования минеральных веществ посредством тонкого измельчения // Геология нефти и газа. — 1978. — №11. — С. 74—77.
17. *Порфирьев В. Б.* Природа нефти, газа и ископаемых углей / Избранные труды в 2-х томах. — Т. 2: Абиогенная нефть. — Киев: Наук. думка, 1987. — 216 с.
18. *Радзивилл А. Я.* Углеродистые формации и тектоно-магматические структуры Украины. — Киев: Наук. думка, 1994. — 174 с.
19. *Радзівіл В. Я., Радзівілл А. Я.* Осередкові тектоно-магматичні структури Північного Причорномор'я — нафтогазоперспективні об'єкти // "Матеріали 8-ї Міжнар. наук.-практ. конф. "Нафта і газ України — 2004" (Судак 1 жовтня 2004 р.). — Київ, УНГА, 2004. — Т. 1. — С. 228—229.
20. *Радзивилл В. Я., Радзивилл А. Я.* Очаговые тектоно-магматические структуры — центры энергетической активности длительного развития и основные флюидодинамические каналы Земли // Вісн. КНУ ім. Т. Шевченка. — К.: ВПЦ "Київський університет", 2006. — С. 194 — 198.
21. *Тимофеев В. А.* О роли угля в нефтегазообразовании // Геология угольных месторождений. — Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. горн. ун-та, 2004. — Вып. 14. — С. 72—82.
22. *Хейнике Г.* К вопросу о трибосорбции газов в твердые тела // Материалы V Всесоюз. симпоз. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. — Таллин, 1977. — Т. 1. — С.37—48.
23. *Царев В. П.* Особенности нефтегазообразования в зонах тектоносейсмической активации. — Новосибирск: Наука, 1988. — 192 с.
24. *Царев В. П.* Особенности формирования, методы поиска и разработка скоплений углеводородов в условиях вечной мерзлоты. — Якутск: Якут. кн. изд-во, 1976. — 213 с.
25. *Чекалюк Э. Б.* Термодинамические основы теории минерального происхождения нефти. — Киев: Наук. думка, 1971. — 256 с.
26. *Черский Н. В., Царев В. П., Никитин С. П.* Исследование и прогнозирование условий накопления ресурсов газа в газогидратных залежах. — Якутск: Якут. фил. СО АН СССР, 1983. — 156 с.
27. *Cold T., Soter S.* The Deep — Earth- Gas Hypothesis// Sci. Amer. — 1980. — Vol. 242, № 6. — P. 130—137.
28. *May D. A., Managhan J. J.* Can a single bubble sink a ship? // American J. Physics. — 2003. — Vol. 71, issue 9. — P. 842—849.

УкрНИИ газа,  
Харьков

Статья поступила  
02.11.09