

Межчастичное взаимодействие в конденсированных средах: элементы "более равные, чем другие"

В.В. Бражкин

Synthesis of Hydrocarbons under Upper Mantle Conditions: Evidence for Theory of Abiotic Deep Petroleum Origin



Почему мало голубых?

PERIODIC TABLE																	
Atomic Properties of the Elements																	
Group 1 IA 1 H Hydrogen 1.00794 1s 13.5984 2 He Helium 4.002602 1s² 24.5874 3 Li Lithium 6.941 1s²2s 5.3917 4 Be Beryllium 9.012182 1s²2s² 9.3227 11 Na Sodium 22.989770 [Ne]3s 5.1391 12 Mg Magnesium 24.3050 [Ne]3s² 7.6402																	
3 B Boron 10.811 1s²2s²2p 8.2980 6 C Carbon 12.0107 1s²2s²2p² 11.2603 7 N Nitrogen 14.0067 1s²2s²2p³ 14.5341 8 O Oxygen 15.9994 1s²2s²2p⁴ 13.6181 9 F Fluorine 18.9984032 1s²2s²2p⁵ 17.4228 10 Ne Neon 20.1797 1s²2s²2p⁶ 21.5645 13 Al Aluminum 26.981538 [Ne]3s²3p 9.9858 14 Si Silicon 28.0855 [Ne]3s²3p² 8.1517 15 P Phosphorus 30.973761 [Ne]3s²3p³ 10.4867 16 S Sulfur 32.055 [Ne]3s²3p⁴ 10.3600 17 Cl Chlorine 35.453 [Ne]3s²3p⁵ 12.9676 18 Ar Argon 39.948 [Ne]3s²3p⁶ 15.7596																	
19 K Potassium 39.0983 [Ar]4s 4.3407 20 Ca Calcium 40.078 [Ar]4s 6.1132 21 Sc Scandium 44.955910 [Ar]3d¹4s 6.5615 22 Ti Titanium 47.867 [Ar]3d²4s 6.8281 23 V Vanadium 50.9415 [Ar]3d³4s 6.7402 24 Cr Chromium 51.9961 [Ar]3d⁵4s 6.7665 25 Mn Manganese 54.938049 [Ar]3d⁵4s 7.4340 26 Fe Iron 55.845 [Ar]3d⁶4s 7.9024 27 Co Cobalt 58.933200 [Ar]3d⁷4s 7.8810 28 Ni Nickel 58.6934 [Ar]3d⁸4s 7.6398 29 Cu Copper 63.546 [Ar]3d¹⁰4s 7.7264 30 Zn Zinc 65.409 [Ar]3d¹⁰4s 9.3942 31 Ga Gallium 69.723 [Ar]3d¹⁰4s¹4p 5.9993 32 Ge Germanium 72.64 [Ar]3d¹⁰4s²4p 7.8994 33 As Arsenic 74.92160 [Ar]3d¹⁰4s²4p³ 7.8986 34 Se Selenium 78.96 [Ar]3d¹⁰4s²4p⁴ 9.7524 35 Br Bromine 79.904 [Ar]3d¹⁰4s²4p⁵ 11.8138 36 Kr Krypton 83.798 [Ar]3d¹⁰4s²4p⁶ 13.9996 37 Rb Rubidium 85.4678 [Kr]5s 4.1771 38 Sr Strontium 87.62 [Kr]5s 5.6949 39 Y Yttrium 88.90585 [Kr]4d¹5s 6.2173 40 Zr Zirconium 91.224 [Kr]4d²5s 6.6339 41 Nb Niobium 92.90638 [Kr]4d⁴5s 6.7589 42 Mo Molybdenum 95.94 [Kr]4d⁵5s 7.0924 43 Tc Technetium (98) [Kr]4d⁵5s² 7.28 44 Ru Ruthenium 101.07 [Kr]4d⁶5s 7.3805 45 Rh Rhodium 102.90550 [Kr]4d⁸5s 7.4589 46 Pd Palladium 106.42 [Kr]4d¹⁰ 8.3369 47 Ag Silver 107.8682 [Kr]4d¹⁰5s 7.5762 48 Cd Cadmium 112.411 [Kr]4d¹⁰5s 8.9938 49 In Indium 114.818 [Kr]4d¹⁰5s²5p 7.5804 50 Sn Tin 118.710 [Kr]4d¹⁰5s²5p² 7.3439 51 Sb Antimony 121.760 [Kr]4d¹⁰5s²5p³ 8.6084 52 Te Tellurium 127.60 [Kr]4d¹⁰5s²5p⁴ 9.0099 53 I Iodine 126.90447 [Kr]4d¹⁰5s²5p⁵ 10.4513 54 Xe Xenon 131.293 [Kr]4d¹⁰5s²5p⁶ 12.1298																	
55 Cs Cesium 132.90545 [Xe]6s 3.8939 56 Ba Barium 137.327 [Xe]6s² 5.2117 57 La Lanthanum 138.9055 [Xe]4f¹5d¹6s² 5.5769 58 Ce Cerium 140.116 [Xe]4f¹5d¹6s² 5.5387 59 Pr Praseodymium 140.90768 [Xe]4f³6s² 5.473 60 Nd Neodymium 144.24 [Xe]4f⁴6s² 5.5250 61 Pm Promethium (145) [Xe]4f⁵6s² 5.582 62 Sm Samarium 150.36 [Xe]4f⁶6s² 5.6437 63 Eu Europium 151.964 [Xe]4f⁷6s² 5.6704 64 Gd Gadolinium 157.25 [Xe]4f⁷5d¹6s² 6.1498 65 Tb Terbium 158.92534 [Xe]4f⁹6s² 5.8638 66 Dy Dysprosium 162.500 [Xe]4f¹⁰6s² 5.9389 67 Ho Holmium 164.93032 [Xe]4f¹¹6s² 6.0215 68 Er Erbium 167.259 [Xe]4f¹²6s² 6.1077 69 Tm Thulium 168.93421 [Xe]4f¹³6s² 6.1843 70 Yb Ytterbium 173.04 [Xe]4f¹⁴6s² 6.2542 71 Lu Lutetium 174.967 [Xe]4f¹⁴5d¹6s² 5.4259 89 Ac Actinium (227) [Rn]5f¹6d¹7s² 5.17 90 Th Thorium 232.0381 [Rn]6d²7s² 6.3067 91 Pa Protactinium 231.03688 [Rn]5f²6d¹7s² 5.89 92 U Uranium 238.02891 [Rn]5f³6d¹7s² 6.1941 93 Np Neptunium (237) [Rn]5f⁴6d¹7s² 6.2657 94 Pu Plutonium (244) [Rn]5f⁶7s² 6.0260 95 Am Americium (243) [Rn]5f⁷7s² 5.9738 96 Cm Curium (247) [Rn]5f⁸7s² 6.1979 97 Bk Berkelium (247) [Rn]5f⁹7s² 6.1979 98 Cf Californium (251) [Rn]5f¹⁰7s² 6.2817 99 Es Einsteinium (252) [Rn]5f¹¹7s² 6.42 100 Fm Fermium (257) [Rn]5f¹²7s² 6.50 101 Md Mendelevium (258) [Rn]5f¹³7s² 6.58 102 No Nobelium (259) [Rn]5f¹⁴7s² 6.65 103 Lr Lawrencium (262) [Rn]5f¹⁴7s²7p¹ 4.9 ?																	
13 Al Aluminum 26.981538 [Ne]3s²3p 9.9858 14 Si Silicon 28.0855 [Ne]3s²3p² 8.1517 15 P Phosphorus 30.973761 [Ne]3s²3p³ 10.4867 16 S Sulfur 32.055 [Ne]3s²3p⁴ 10.3600 17 Cl Chlorine 35.453 [Ne]3s²3p⁵ 12.9676 18 Ar Argon 39.948 [Ne]3s²3p⁶ 15.7596 31 Ga Gallium 69.723 [Ar]3d¹⁰4s¹4p 5.9993 32 Ge Germanium 72.64 [Ar]3d¹⁰4s²4p 7.8994 33 As Arsenic 74.92160 [Ar]3d¹⁰4s²4p³ 7.8986 34 Se Selenium 78.96 [Ar]3d¹⁰4s²4p⁴ 9.7524 35 Br Bromine 79.904 [Ar]3d¹⁰4s²4p⁵ 11.8138 36 Kr Krypton 83.798 [Ar]3d¹⁰4s²4p⁶ 13.9996																	
57 La Lanthanum 138.9055 [Xe]4f¹5d¹6s² 5.5769 58 Ce Cerium 140.116 [Xe]4f¹5d¹6s² 5.5387 59 Pr Praseodymium 140.90768 [Xe]4f³6s² 5.473 60 Nd Neodymium 144.24 [Xe]4f⁴6s² 5.5250 61 Pm Promethium (145) [Xe]4f⁵6s² 5.582 62 Sm Samarium 150.36 [Xe]4f⁶6s² 5.6437 63 Eu Europium 151.964 [Xe]4f⁷6s² 5.6704 64 Gd Gadolinium 157.25 [Xe]4f⁷5d¹6s² 6.1498 65 Tb Terbium 158.92534 [Xe]4f⁹6s² 5.8638 66 Dy Dysprosium 162.500 [Xe]4f¹⁰6s² 5.9389 67 Ho Holmium 164.93032 [Xe]4f¹¹6s² 6.0215 68 Er Erbium 167.259 [Xe]4f¹²6s² 6.1077 69 Tm Thulium 168.93421 [Xe]4f¹³6s² 6.1843 70 Yb Ytterbium 173.04 [Xe]4f¹⁴6s² 6.2542 71 Lu Lutetium 174.967 [Xe]4f¹⁴5d¹6s² 5.4259 89 Ac Actinium (227) [Rn]5f¹6d¹7s² 5.17 90 Th Thorium 232.0381 [Rn]6d²7s² 6.3067 91 Pa Protactinium 231.03688 [Rn]5f²6d¹7s² 5.89 92 U Uranium 238.02891 [Rn]5f³6d¹7s² 6.1941 93 Np Neptunium (237) [Rn]5f⁴6d¹7s² 6.2657 94 Pu Plutonium (244) [Rn]5f⁶7s² 6.0260 95 Am Americium (243) [Rn]5f⁷7s² 5.9738 96 Cm Curium (247) [Rn]5f⁸7s² 6.1979 97 Bk Berkelium (247) [Rn]5f⁹7s² 6.1979 98 Cf Californium (251) [Rn]5f¹⁰7s² 6.2817 99 Es Einsteinium (252) [Rn]5f¹¹7s² 6.42 100 Fm Fermium (257) [Rn]5f¹²7s² 6.50 101 Md Mendelevium (258) [Rn]5f¹³7s² 6.58 102 No Nobelium (259) [Rn]5f¹⁴7s² 6.65 103 Lr Lawrencium (262) [Rn]5f¹⁴7s²7p¹ 4.9 ?																	

Atomic Number	Ground-state Level
58	¹ G ₄
Symbol	Ce
Name	Cerium
Atomic Weight	140.116
Ground-state Configuration	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Ionization Energy (eV)	5.5387

¹Based upon ¹²C. () indicates the mass number of the most stable isotope.

For a description of the data, visit physics.nist.gov/data

NIST SP 966 (September 2003)

Периодическая зависимость свойств

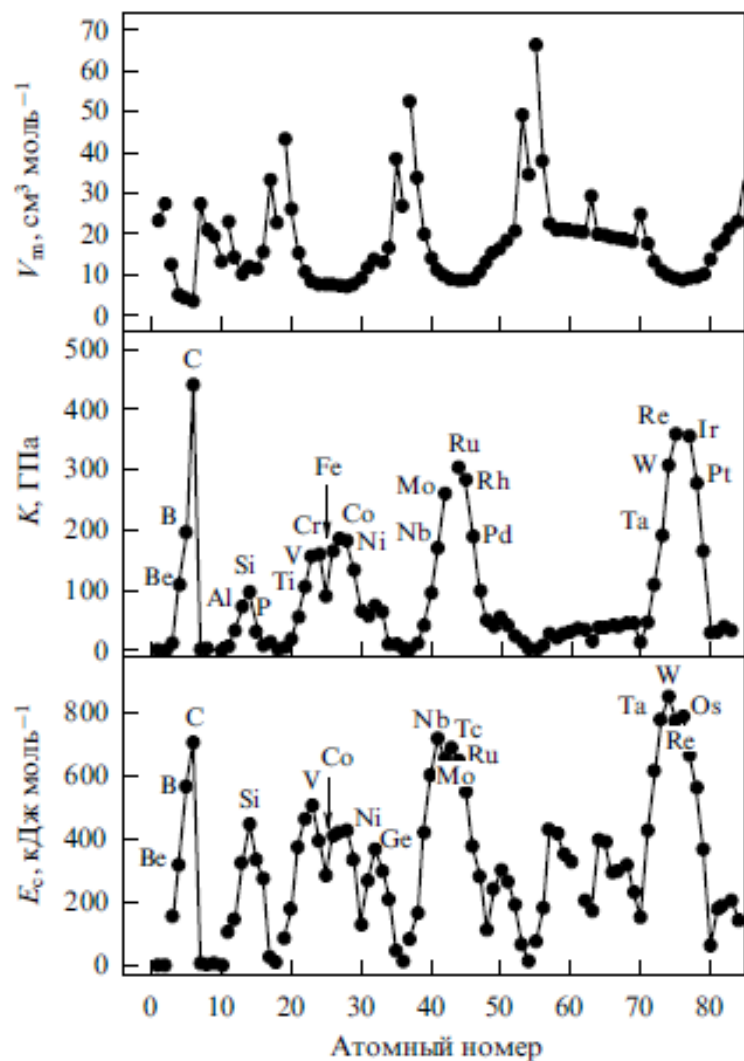


Рис. 1. Молярный объем, модуль сжатия и энергия сцепления элементарных веществ в зависимости от их атомного номера.

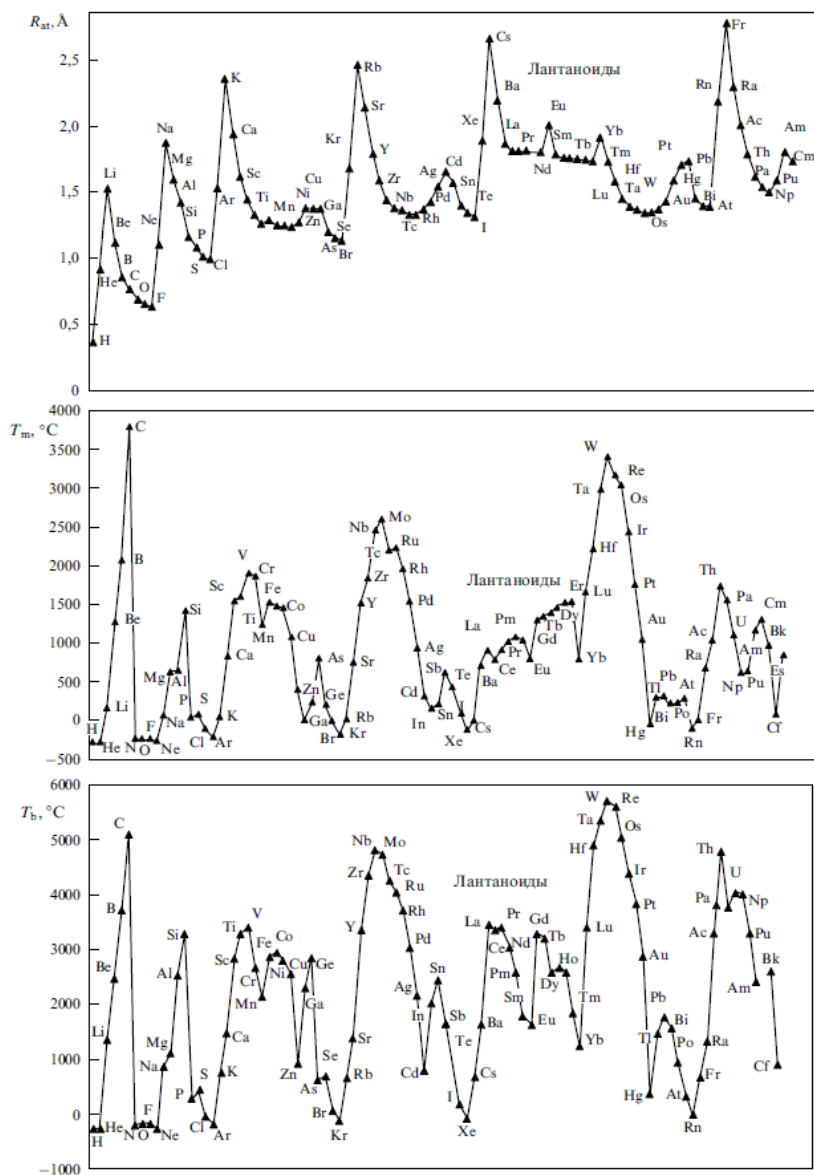


Рис. 2. Эффективный атомный радиус $R_{\text{ат}}$, температура плавления T_m и температура кипения T_b для элементарных веществ.

Естественная единица кулоновского взаимодействия на атомных масштабах — это ридберг ($Ry = me^4/2\hbar^2 = 13,6 \text{ эВ}$) — энергия ионизации атома водорода. Эффект-знаками. В результате энергии сцепления веществ с металлическим, ионным и ковалентным типами меж-атомного взаимодействия в расчёте на атом оказы-ваются в несколько раз меньше Ry и лежат в диапазоне $1 - 10 \text{ эВ}$ на атом. При нагревании термическое возбуж-дение колебаний атомов при достижении их критических значений приводит к плавлению вещества, а затем — к его испарению. Большие энергии сцепления — $1 - 10 \text{ эВ}$ на атом (рис. 1) — приводят к высоким значениям темпера-туры критической точки жидкость–газ ($\sim 10^4 \text{ К}$), высо-ким температурам кипения веществ ($\sim 10^3 - 10^4 \text{ К}$) и, как правило, к высоким температурам плавления ($\sim 10^3 \text{ К}$)

Взаимодействие возникает лишь в следующем порядке возмущений — это флуктуационное диполь-дипольное (ван-дер-ваальсово) взаимодействие. Потенциал притя-жения при этом $U(R) \sim r_0^5/R^6$, где r_0 — эффективный размер атома, R — межатомное расстояние, т.е. меньшее кулоновского в $(r_0/R)^5$ раз. Для инертных газов $R/r_0 \sim 3$

В результате инертные газы и большинство молеку-лярных веществ имеют низкие температуры кипения (и температуры критических точек жидкость–газ): $\sim 10^2 \text{ К}$, и соответственно низкие температуры плавления: $\sim 10 - 10^2 \text{ К}$ (см. рис. 2 и 3). При нормальных условиях

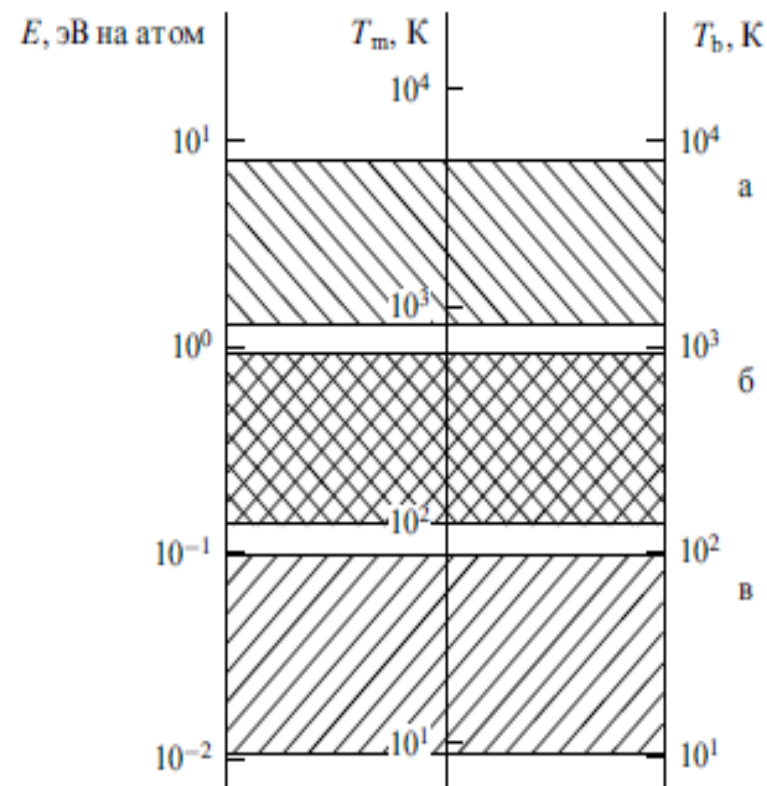


Рис. 3. Диапазоны энергий связи в расчёте на атом и соответствующие диапазоны температур плавления и кипения для веществ с разными типами связи: (а) "сильная" (ковалентная, металлическая, ионная) связь, (б) водородная связь, (в) "слабая" (молекулярная, ван-дер-ваальсова) связь.

Водородная связь

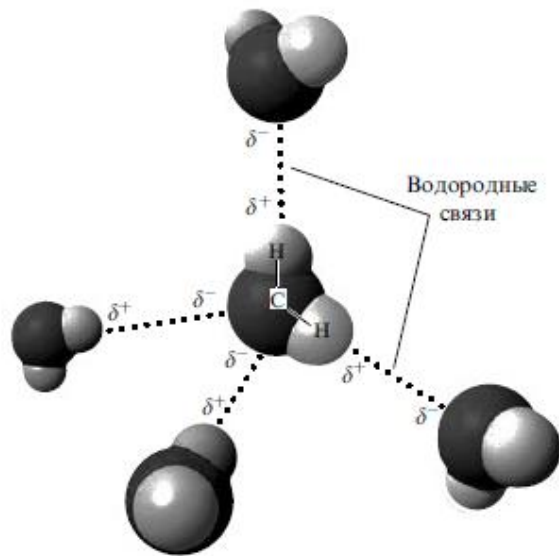


Рис. 4. Водородные связи между молекулами воды.

(см. рис. 3). Особенность водородной связи состоит в том, что атом водорода, входящий в состав одной молекулы, образует вторую более слабую связь с атомом другой молекулы. Этот атом должен иметь высокую электроотрицательность и неподелённую (не участвующую во внутримолекулярной химической связи) электронную пару (F, O, N). Типичными примерами веществ с водородными связями являются вода, HF, спирты, глицерин (рис. 4). Первоначально водородная связь рассматривалась как преимущественно электростатическая связь между молекулами, однако затем было установлено, что в образовании водородной связи большую роль играет донорно-акцепторный механизм, т.е. происходит частичный перенос заряда от неподелённой электронной пары электроотрицательного атома одной молекулы к 1s-орбитали иона H^+ [4–6].

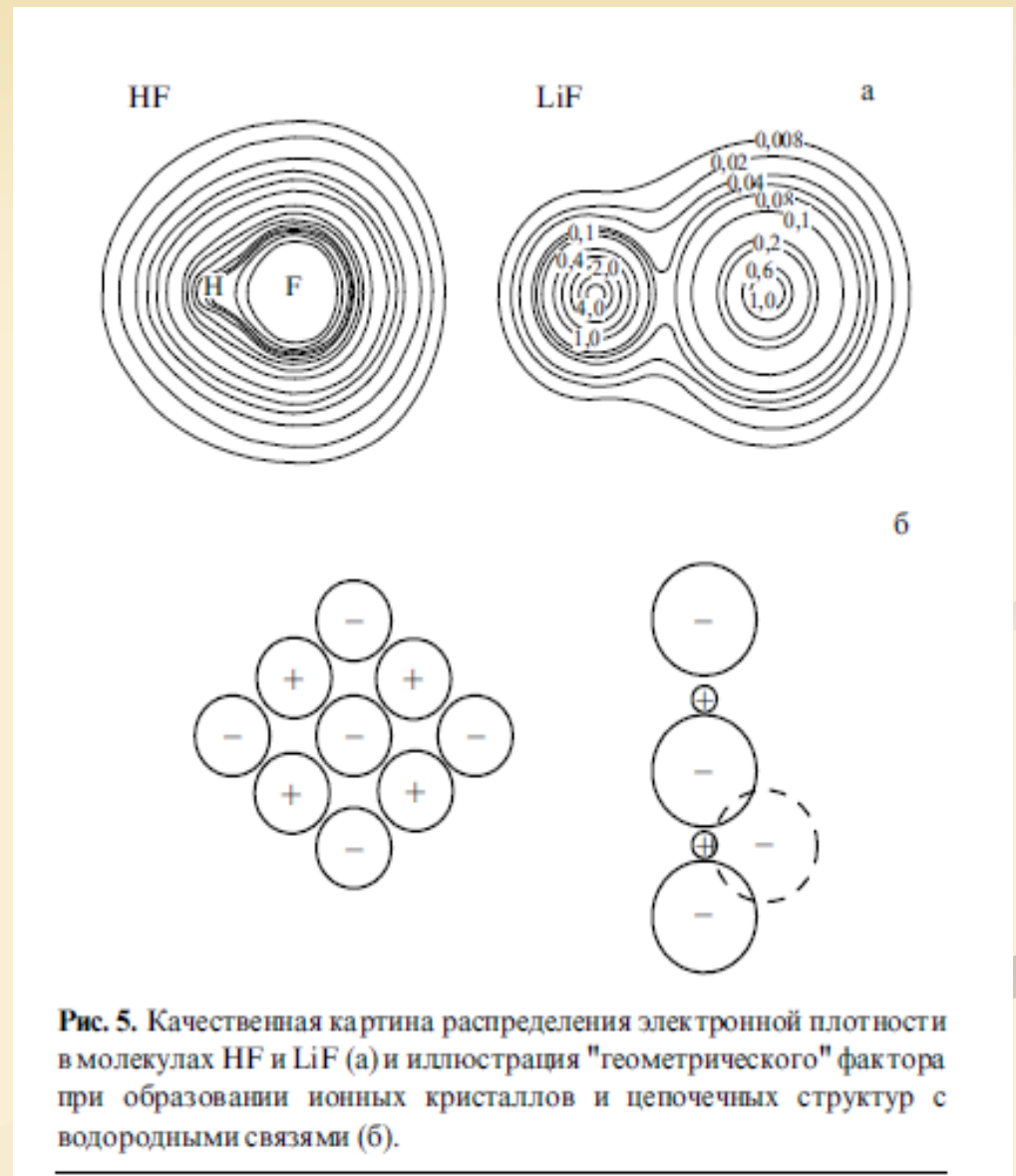


Рис. 5. Качественная картина распределения электронной плотности в молекулах HF и LiF (а) и иллюстрация "геометрического" фактора при образовании ионных кристаллов и цепочечных структур с водородными связями (б).

Углеродные структуры

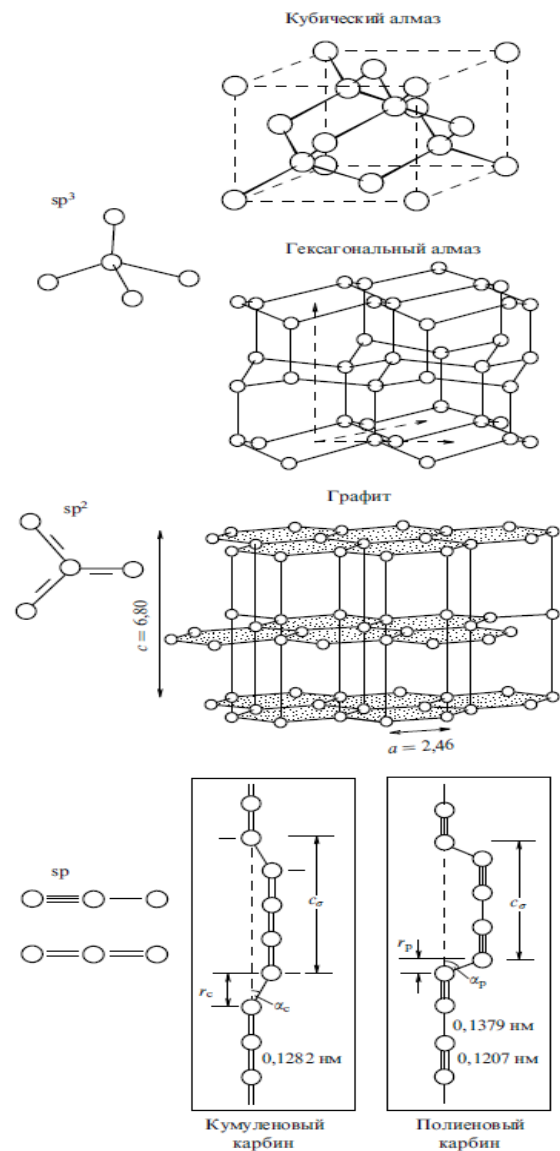


Рис. 6. Иллюстрация различных типов гибридизации и различной валентности в углеродных структурах.

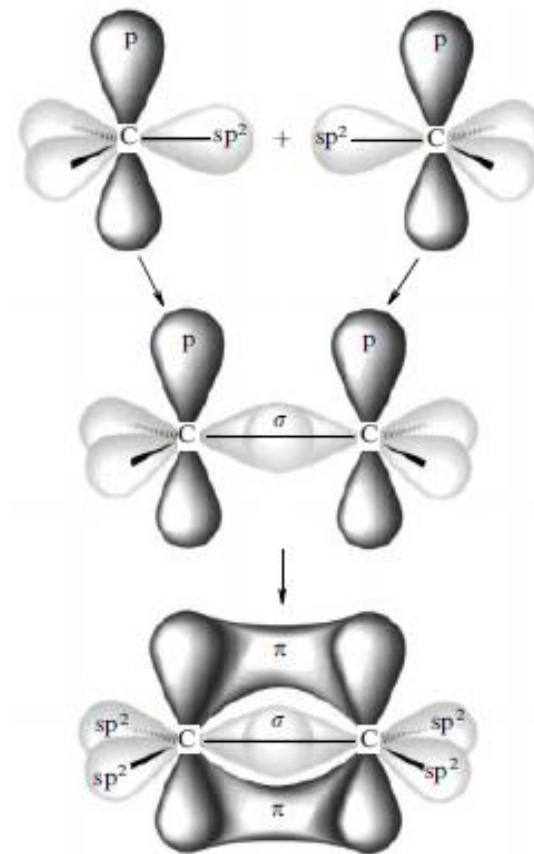


Рис. 9. Иллюстрация образования σ - и π -связей в углеродных модификациях с sp^2 -гибридизацией (графит, нанотрубки, фуллерены). π -связь эффективна лишь при малых межатомных расстояниях.

Углеродные структуры

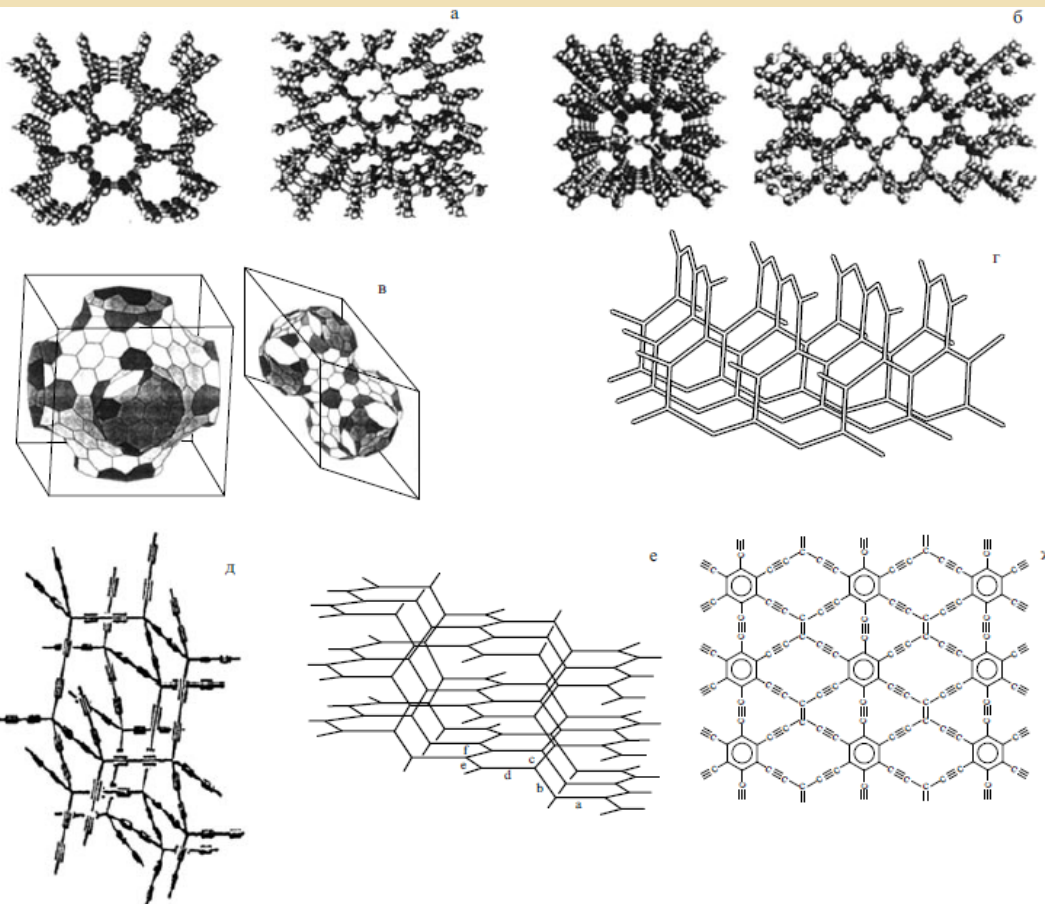


Рис. 8. Гипотетические углеродные структуры: (а) R6-sp²-структура [10], (б) BCT-8-sp²-структура [10], (в) углеродные шварциты [11–13], (г) H6-sp²-структура [14, 15], (д, е) трёхмерные комбинированные sp-sp²-структуры [16], (ж) квазидвумерные комбинированные sp-sp²-структуры (графины) [17].

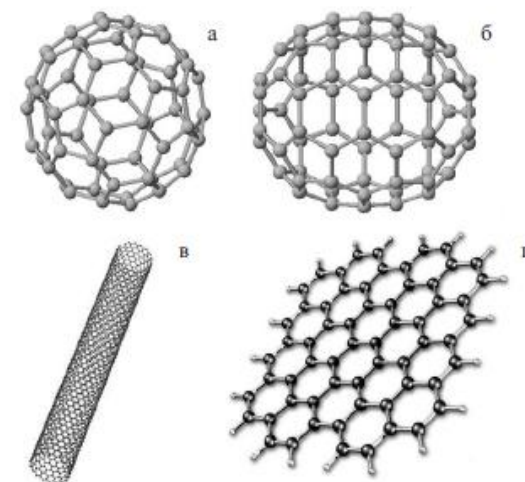


Рис. 7. "Нетрадиционные" углеродные модификации: (а) молекула фуллерена C₆₀, (б) молекула фуллерена C₇₀, (в) нанотрубка, (г) углеродная плоскость — графен.



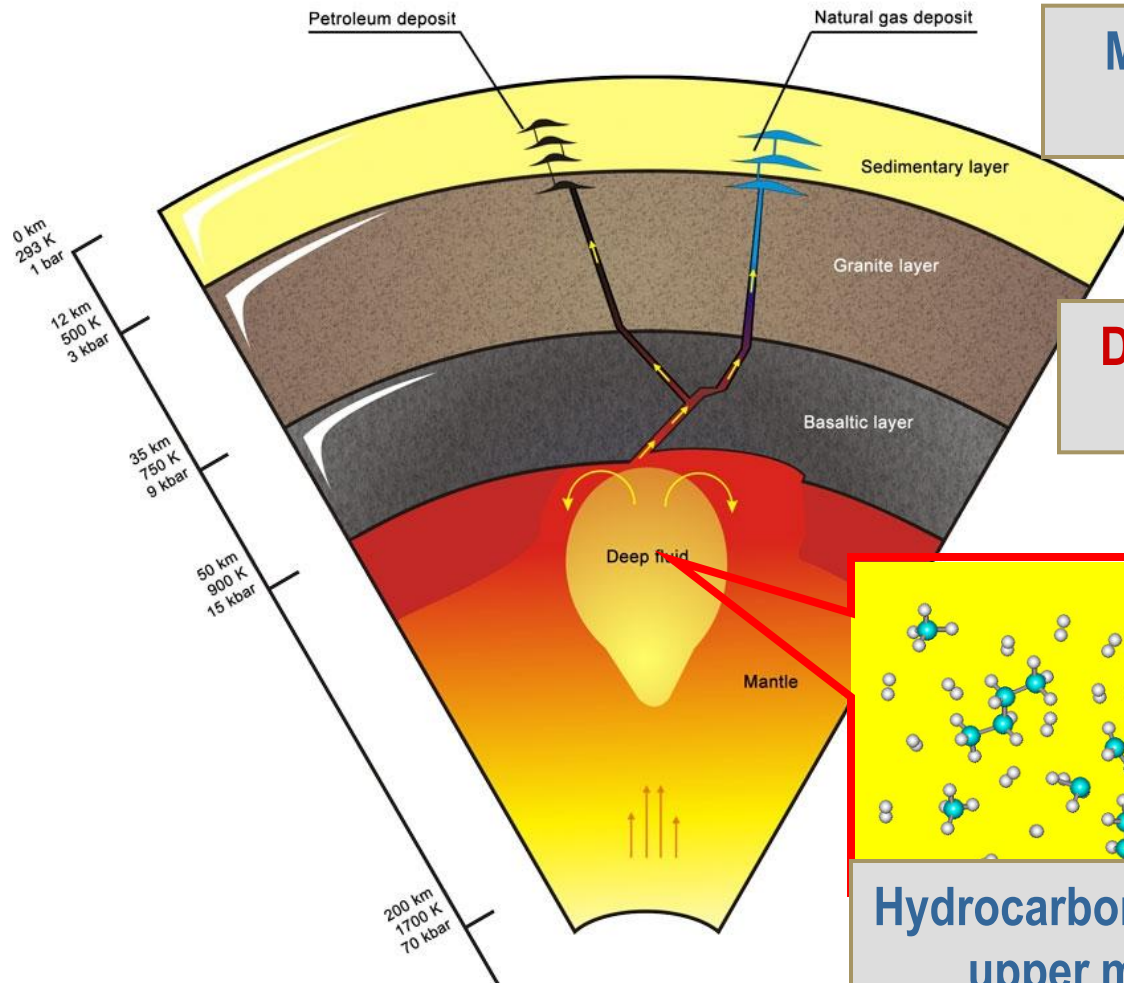
Органические вещества – углеродные структуры с водородными связями

- Неорганические соединения – 450 000
- Органические соединения – 35 000 000
- Сложная органическая химия, биология и живая материя существует в диапазоне 100-1000 К; 0 – 1 ГПа

Углеводороды в земных недрах

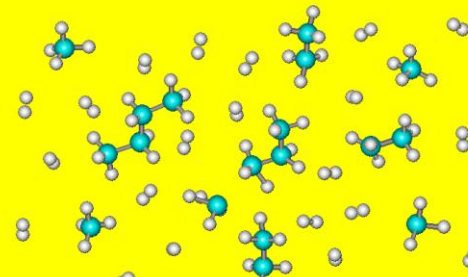
- “Every ten or fifteen years since the late 1800’s, ‘experts’ have predicted that oil reserves would last only ten more years. These experts have predicted nine out of the last zero oil-reserve exhaustions.”
- C. Maurice and C. Smithson, *Doomsday Mythology: 10,000 Years of Economic Crisis*, Hoover Institution Press, Stanford, 1984.

Concept of abiogenic deep petroleum genesis



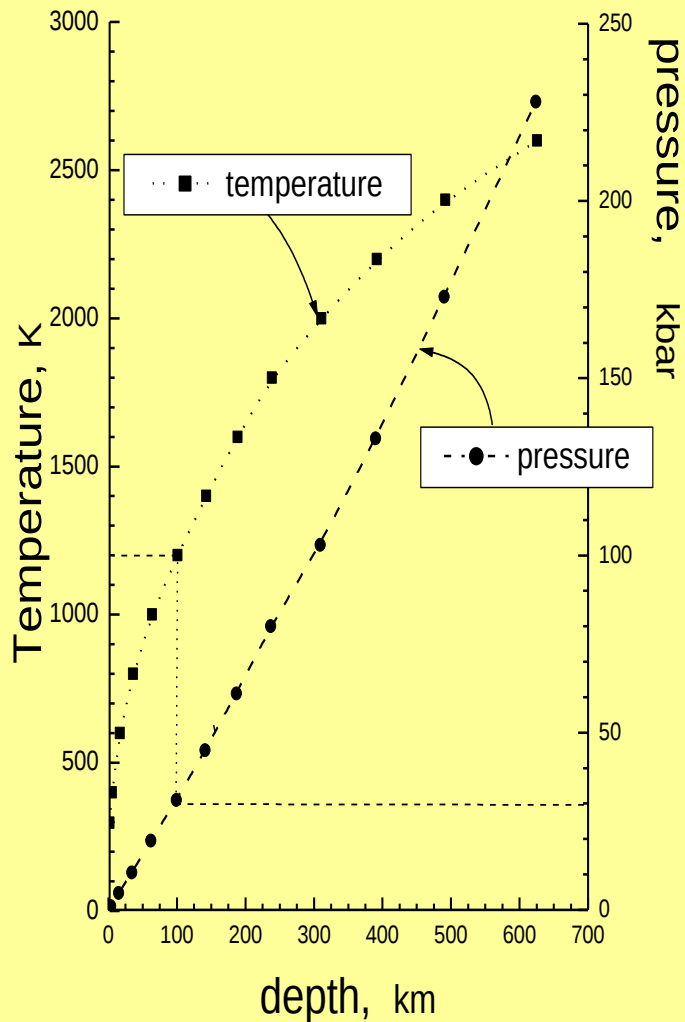
Mantle HC **formed** oil and gas deposits

DF could migrate into the Earth's crust



Hydrocarbons are generated in the Earth's upper mantle – **deep fluid (DF)**

Thermobaric conditions in Upper Mantle



T, K	H, km	p, kbar	H, km	p, kbar
600	18	4,8	11	2,8
700	27	8	15	4
800	38,5	10,7	19	5,1
900	51,5	14,9	23,3	6,4
1000	66	19,5	28,3	7,8
1100	82	25	34	9,7
1200	100	30,7	40	11,3
1300	119	37	49	14,1
1400	140	43,9	58	16,9
1500	154	51,9	67	19,7
1600	190	61	78	23,7
1700	216	70	90,5	27,7
1800	246	80	103	32
1900	276	91	118	37

Reaction of synthesis

Donors of carbon:

carbon dioxide (CO_2), graphite (diamond), carbonates
(MgCO_3 , CaCO_3)

Donors of hydrogen:

water, H_2 , biotite, muskovite

Favorable reducing conditions:
presence of FeO

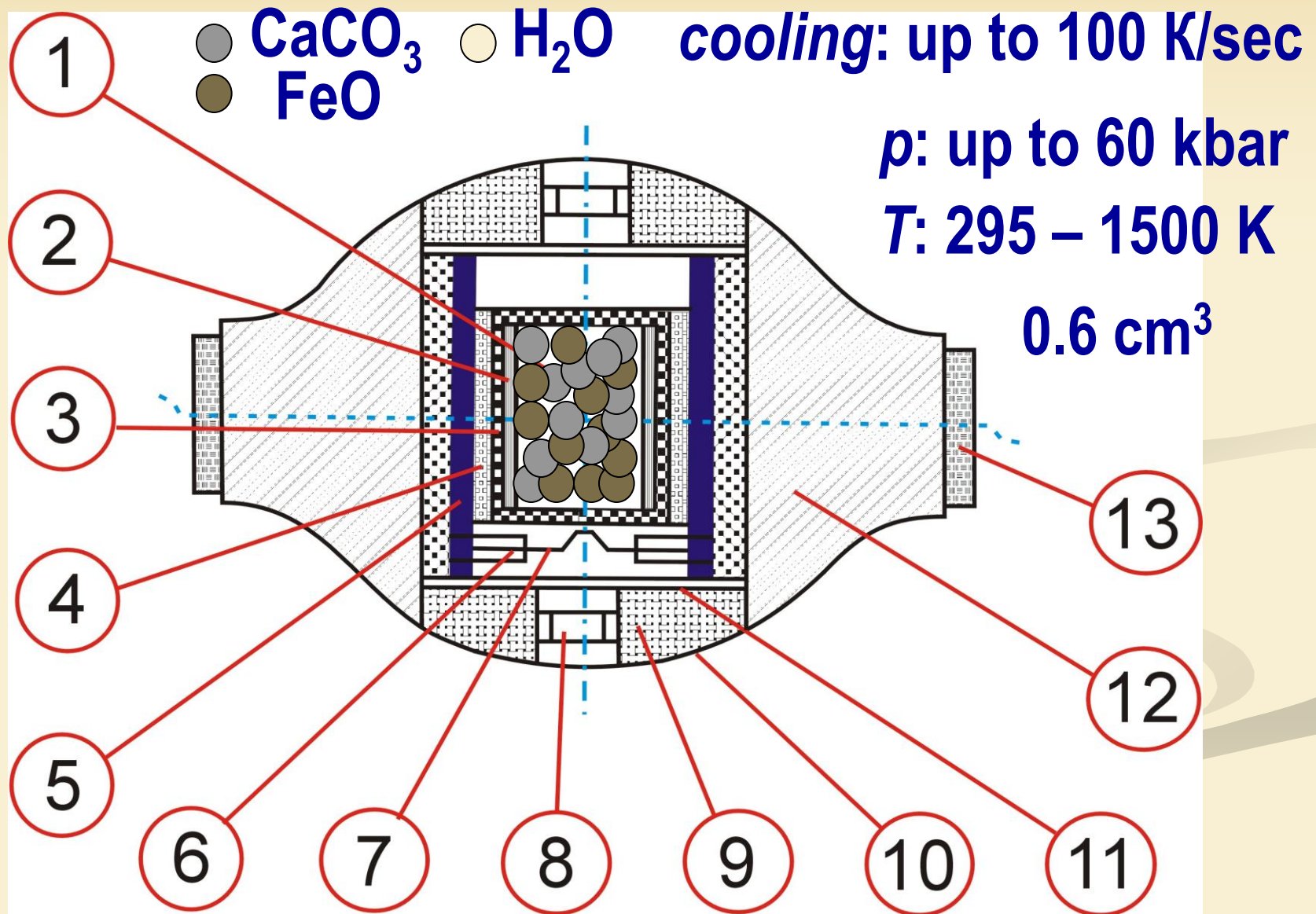
Thermobaric conditions:

$T = 1200 \text{ K}$, $p = 30 \text{ kbar} - 100 \text{ km}$

$T = 1500 \text{ K}$, $p = 5 \text{ kbar} - 150 \text{ km}$

Reduced mantle substances + mantle gases $\rightleftharpoons$
oxidized mantle substances + hydrocarbons

High-pressure equipment



Experimental results

Hydrocarbon	Concentration, m ³ per thousand ton		
	p = 50 kbar T = 1500 K	p = 30 kbar t = 1200 K	“White Tiger” (Vietnam)
CH₄	130.2	570	124.6
C₂H₆	13.3	17.9	13.5
C₂H₄	13.4	16.2	0
C₃H₈	8.1	5.9	8
C₃H₆	19.7	20.6	0.1
<i>i</i>-C₄H₁₀	0.4	0.5	1.6
<i>n</i>-C₄H₁₀	4.7	1.9	3.5
<i>i</i>-C₅H₁₂	0.9	0.8	0.4
<i>n</i>-C₅H₁₂	2.7	1.6	6.2
<i>i</i>-C₆H₁₄	0.3	0.1	2.1
<i>n</i>-C₆H₁₄	1.4	0.4	2.3

During high-pressure experiments the system spontaneously evolved hydrocarbon mixtures in distribution characteristic of natural petroleum

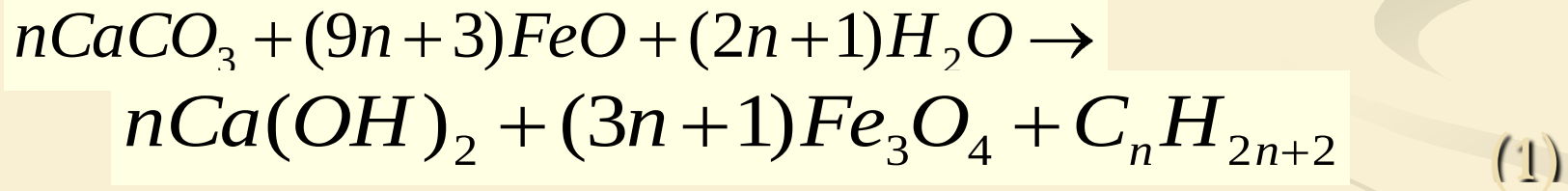
Reaction path

T=1453 K, p=50 kbar (150 km)

Initial substances: CaCO_3 , FeO , H_2O

Final products (X-ray): Ca(OH)_2 , Fe_3O_4

(mass-spectrometer, chromatograph): hydrocarbon mixture



Confirmation

Scott et al., 2004

(Geophysical Laboratory):

Initial components: CaCO_3 , FeO and H_2O

Pressure: 50 and 110 kbar

Temperatures: up to 1500°C .

Reaction products: CH_4

**The results was published in the Proceedings of
National (U.S.A.) Academy of Science**

Questions for new experiments

- **Does the hydrocarbon synthesis at mantle conditions depends on the form of carbon and hydrogen donors?**
- **How a cooling rate of the obtained at high thermobaric conditions fluid influences to the final content of the hydrocarbon mixture?**

Does the hydrocarbon synthesis at mantle conditions depend on the form of carbon and hydrogen donors?

Initial substances:

series 1: CaCO_3 , Fe, H_2O and CaCO_3 , Fe, D_2O

series 2: CaCO_3 , Fe, H_2O and C (graphite), Fe, H_2O

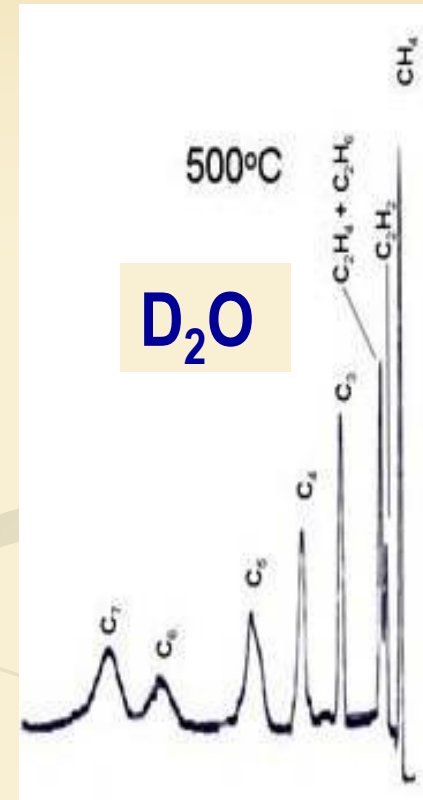
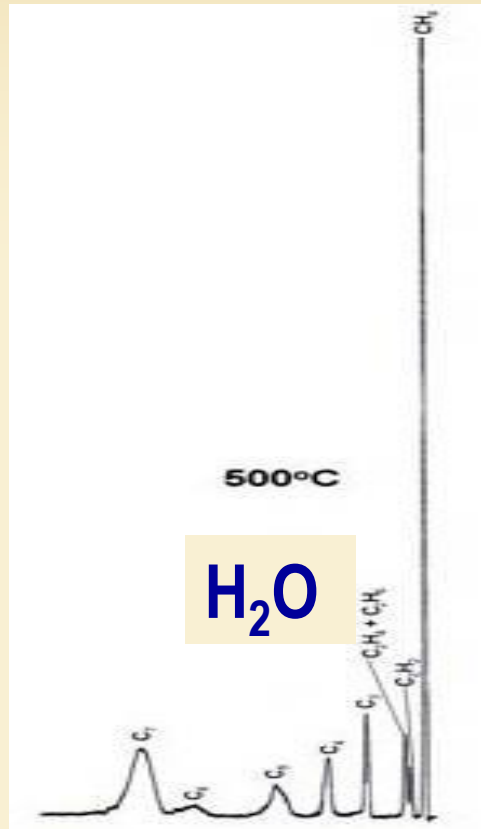
Pressure: 50 kbar

Temperature: 1500 K

Final products: hydrocarbon mixtures

Results for series 1 (H_2O and D_2O)

Results of chromatographic analysis



Content and concentration of the final hydrocarbon mixtures are the same in both experiments

How a cooling rate of the obtained at high thermobaric conditions fluid influences to the final content of the hydrocarbon mixture?

Initial substances:

series 3: C + Fe + H₂O quenching

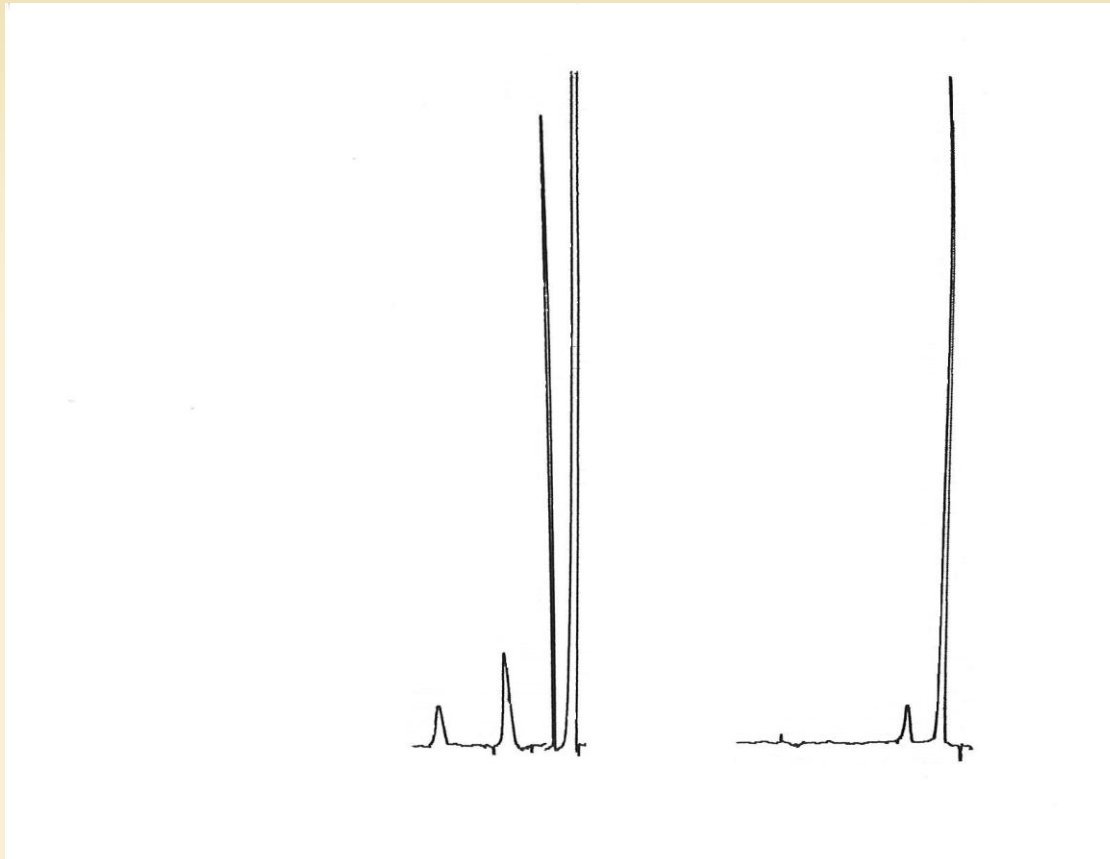
C + Fe + H₂O cooling during 4 hours

Pressure: 50 kbar

Temperature: 1500 K

Final products: hydrocarbon mixtures

Results for series 3
(two different cooling rates)



4 hours

quenching

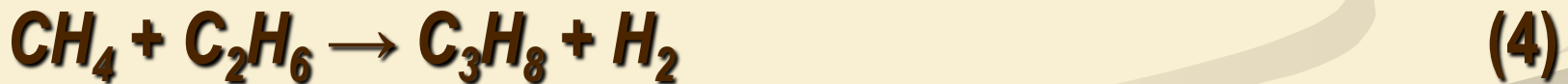
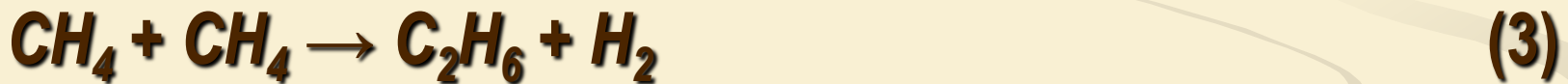
Decreasing a cooling rate leads to enrichment of the hydrocarbon mixture obtained by heavier saturated hydrocarbons

On the one hand: in our experiments we have got mixtures of hydrocarbons (2002-2008)

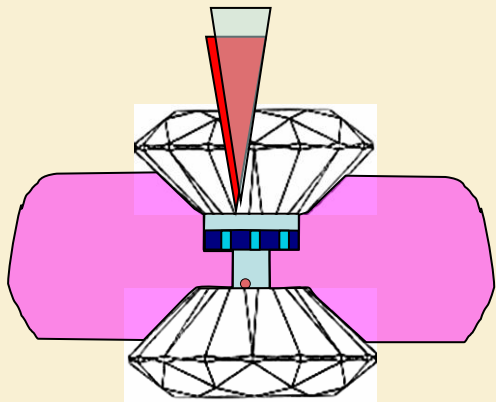
On the other hand: Scott et al. have got methane only (2004)

Our suggestion was:

Synthesis goes in two steps: on the first step methane is synthesized from carbon and hydrogen donors; on the second step a complex hydrocarbon mixture is synthesized from methane – “methane path”



To check our suggestion we have decided to use the same equipment as Scott et al. used: diamond anvil cell at Geophysical Laboratory, Carnegie Institution (Washington D.C.)

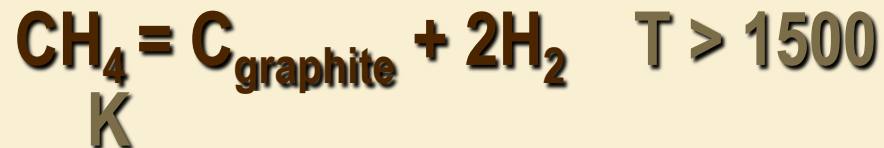
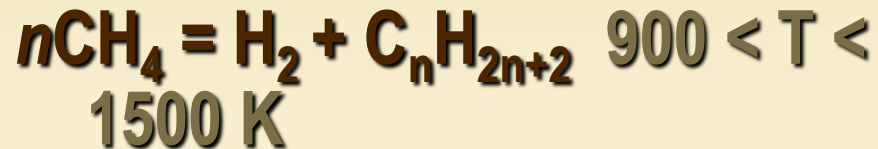


Initial substances:
series 4: CH_4 *in situ*
and $\text{CH}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ *in situ*
Pressure: 20-50 kbar
Temperature: 900 – 2500 K

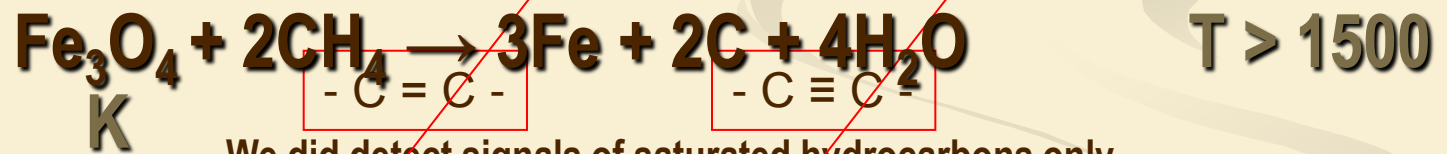
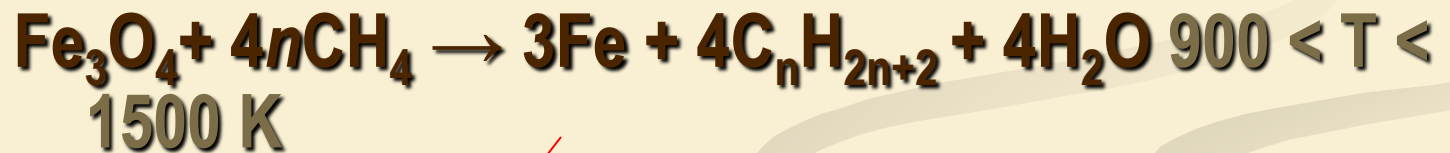
If our suggestion was correct we should obtain a mixture of saturated hydrocarbons from methane.

General path of methane transformation at 20-50 kbar

Series 1: CH_4



Series 2: $\text{CH}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$



We did detect signals of saturated hydrocarbons only.

Our suggestion was correct.
Methane is condensated to saturated hydrocarbons:
ethane, propane and butane

Conclusion

The abiotic synthesis of hydrocarbons at mantle conditions is a real chemical process

«Methane path» of hydrocarbons synthesis at mantle conditions has been proved experimentally

Hydrocarbon synthesis does not depend on the type of carbon donor