

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРИДОВ И КАРБИДОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ В СВЕРХВЫСОКИХ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2019 г. А. Ю. Серовайский^{а,*}, А. Ю. Колесников^{а,**}, В. Г. Кучеров^{а,б,с}

^аРоссийский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина
Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 65, корп. 1

^бКТН Королевский технологический институт, Департамент энергетической технологии
Швеция, SE-100 44 Стокгольм, Brinellvägen, 68

^сКТН Королевский технологический институт, Департамент промышленной экологии и менеджмента
Швеция, SE-100 44 Стокгольм, Lindstedtsvägen, 30
e-mail: *alexandrserov@gmail.com; **anton.yu.kolesnikov@gmail.com

Поступила в редакцию 09.10.2018 г.

После доработки 22.10.2018 г.

Принята к публикации 24.12.2018 г.

Исследовано химическое взаимодействие углеводородных систем и железосодержащих соединений в экстремальных термобарических условиях, соответствующих верхней мантии Земли. В результате исследований было зафиксировано образование карбида и гидрида железа. Эксперименты проводились в ячейках с алмазными наковальнями с лазерным нагревом. В качестве углеводородных систем были взяты природная нефть Корчагинского месторождения и синтетическая смесь парафиновых углеводородов, в качестве железосодержащих соединений — пироксеновое стекло и ферропериклаз, обогащенные железом ⁵⁷Fe. Эксперименты проводились в интервале давлений 26–95 кбар и температур 1000–1500°C (±100°C). В результате экспериментов было обнаружено образование гидрида железа при давлениях 26–69 кбар (соответствуют глубине 100–200 км) и смеси карбида и гидрида железа при давлениях 75–95 кбар (соответствуют глубине 210–290 км). Образование гидридов и карбидов железа при взаимодействии углеводородных систем с железосодержащими соединениями может говорить о возможном существовании этих фаз в верхней мантии.

Ключевые слова: нефть, углеводороды, глубинный цикл углерода, карбид железа, гидрид железа, субдукция, высокое давление, высокая температура

DOI: 10.31857/S0016-7525649995-1002

ВВЕДЕНИЕ

Углерод является одним из наиболее важных элементов для жизни на Земле и четвертым по распространенности в Солнечной системе (Lodders, 2003). Помимо этого, углерод наряду с водородом является основным элементом в составе нефти и природного газа. При этом содержание углерода в Земле относительно невелико по сравнению с другими элементами. Так, его содержание в земной коре составляет 0.1–0.14 %мас. (Дриц, 1985; Киреев и др., 1975), в мантии Земли — до 0.1% (Rohrbach et al., 2014), в ядре — около 2–4% (Wood, 1993).

Углеродные компоненты земной коры и мантии находятся в тесной взаимосвязи в результате глубинного круговорота углерода (Ague, Nicolescu, 2014; Frezzotti et al., 1994). В процессе

субдукции океаническая литосферная плита погружается в мантию. Помимо неорганического углерода в виде карбонатов в результате субдукции в мантию попадает органический углерод (Ague, 2014; Plank, Langmuir, 1998). Авторами (Sverjensky et al., 2014) с помощью теоретической модели было показано присутствие различных органических соединений в субдукционной плите в равновесии с алмазами и эклогитами.

Вместе с литосферной плитой в зону субдукции попадают углеводороды нефтяных и газовых месторождений, залегающие в осадочных и магматических породах плиты. Оказавшись в мантии, углеводороды подвергаются воздействию экстремально высоких температур и давлений. В ходе проведенного эксперимента удалось смоделировать процесс воздействия термобарических условий мантии Земли на углеводороды

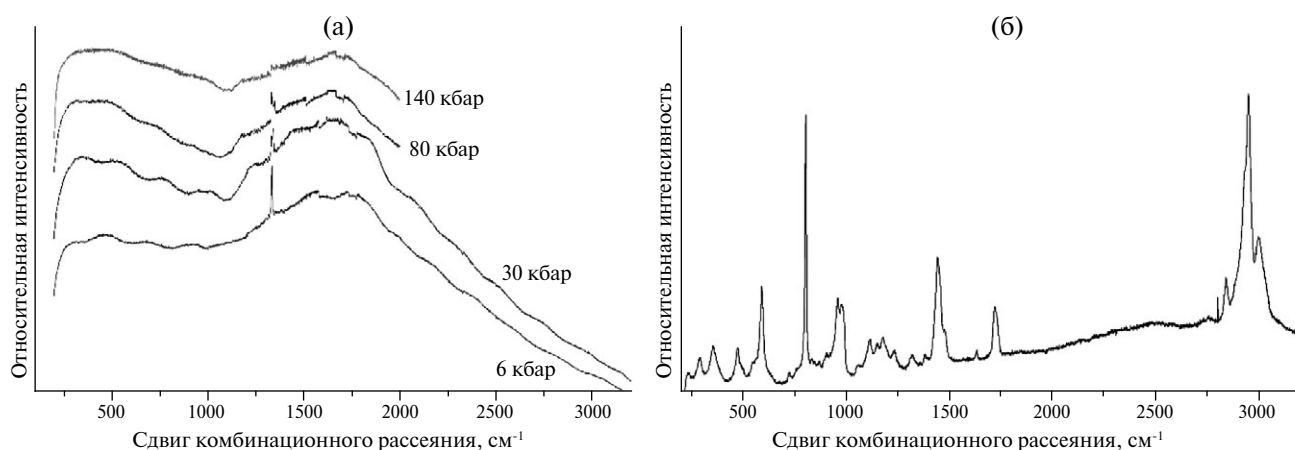


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния образцов природной нефти Корчагинского месторождения при различных давлениях (а) и смеси синтетических парафиновых углеводородов при давлении 26 кбар (б).

при их погружении вместе с литосферной плитой в процессе субдукции. Поведение углеводородных систем было изучено в модельной среде мантии и субдукционной плиты при термобарических параметрах, соответствующих глубинам до 290 км, 1000–1500°C и 26–95 кбар (Карпов и др., 1998).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ячейке с алмазными наковальнями использовались алмазы с диаметром калетты 250 мкм и рениевая прокладка толщиной 250 мкм. Для эксперимента в качестве углеводородных систем использовались образец природной нефти Корчагинского месторождения (г. Астрахань) и смеси синтетических парафиновых углеводородов (99.9%, Merch KGaA, EMD Millipore Chemical 1.07160.1000). Природная нефть при изучении методом спектроскопии комбинационного рассеяния давала сильную люминесценцию ввиду присутствия смолисто-асфальтеновых соединений, которая перекрывала спектры углеводородов. Однако смесь синтетических парафиновых углеводородов давала четкий спектр комбинационного рассеяния, что давало возможность оценить превращения углеводородов после нагрева (рис. 1).

В качестве железосодержащих минералов использовались синтетические мелкодисперсные ферропериклаз ((Mg,Fe)O) и пироксеновое стекло $(Mg_{0.91}Fe_{0.09})(Si_{0.91}Al_{0.09})O_3$, обогащенные железом ^{57}Fe . Рабочее пространство в прокладке создавалось сдавливанием до толщины 35 мкм и созданием отверстия диаметром 125 мкм. Образец смеси углеводородной системы и железосодержащего соединения загружался в ячейку. Для контроля давления и оценки его возможно-

го градиента внутри ячейки в различные части рабочего пространства помещались несколько кристаллов рубина (рис. 2). Углеводородная система в ячейке служила дополнительно в качестве среды для равномерного распределения давления в рабочем пространстве. Давление внутри ячейки измерялось по смещению спектра комбинационного рассеяния рубина (Мао et al., 1986) (He–Ne лазер, длина волны 632.8 нм, мощность 2 мВт). Пара инфракрасных лазеров мощностью 50 и 100 ватт использовалась для создания высоких температур в образце (подробное описание установки представлено в работе Kurenko et al., 2012). Температура во время эксперимента вычислялась при обработке спектров теплового излучения как функции Планка для абсолютно черного тела с точностью $\pm 100^\circ C$ (Manghnani, 1987). Каждый образец подвергался одновременному нагреву с двух сторон в течение пяти минут, при этом фокусная точка лазеров перемещалась по всей поверхности образца для равномерного прогрева всего объ-

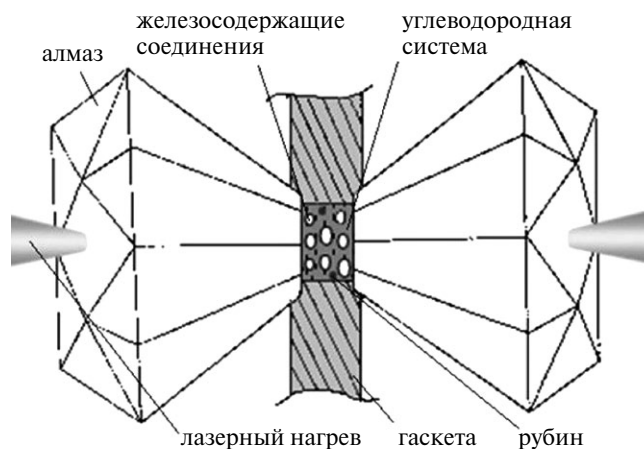


Рис. 2. Схема ячейки с алмазными наковальнями.

ема. Анализ образцов проводился с помощью конвекционной спектроскопии Мессбауэра с источником гамма-квантов кобальтом ^{57}Co (изомерный сдвиг и шкала скоростей калибровались по отношению к $\alpha\text{-Fe}$) и спектроскопии комбинационного рассеяния с He-Ne лазером с длиной волны 632.8 нм и мощностью 2 мВт (Баварский геонститут, университет Байройта, Германия). Спектры Мессбауэра были обработаны с помощью кривых Лоренца с использованием компьютерного продукта MossA (Prescher et al., 2012b).

Спектры комбинационного рассеяния и Мессбауэра регистрировались при заданном

давлении до нагрева и после при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В ходе работы было проведено шесть серий опытов (таблица). В первых трех сериях экспериментов (при давлениях 26 кбар, 45 кбар и 69 кбар) с помощью спектроскопии Мессбауэра было обнаружено образование гидрида железа в результате реакции между углеводородными системами и железосодержащими минералами (рис. 3). Как видно на рисунке, в первой серии экспериментов (давление 26 кбар)

Таблица. Условия и результаты экспериментов

Система	P, (± 2) кбар	T, (± 100) К	Результаты спектроскопии Мессбауэра		Результаты спектроскопии КР	
			Отн. площадь, %	Соединение		
Парафиновое масло + пироксеновое стекло ($\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}$)($\text{Si}_{0.91}\text{Al}_{0.09}$) O_3	26	1500	81.7	Пироксеновое стекло	Графит	
			18.3	FeH		
Парафиновое масло + пироксеновое стекло ($\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}$)($\text{Si}_{0.91}\text{Al}_{0.09}$) O_3	45	1500	100.0	Пироксеновое стекло	Графит + углеводороды	
		1800	66.4	Пироксеновое стекло		
Нефть + ($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$)O	69	1300	100.0	($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$)O	Люминесценция	
		1600	37.8	($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$)O		
			34.2	FeH		
		1800	28.0	FeH		
Парафиновое масло + ($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$)O	75	1600	26.1	FeH	Графит + углеводороды	
			53.1	FeH		
			20.8	$\alpha\text{-Fe}$		
			1200	100.0		($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$)O
			1600	100.0		($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$)O
Парафиновое масло + пироксеновое стекло ($\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}$)($\text{Si}_{0.91}\text{Al}_{0.09}$) O_3	88	1600	53.4	($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$)O	Анализ не проводился	
			19.2	FeH		
			19.3	Fe_7C_3		
			8.1	$\alpha\text{-Fe}$		
Нефть + ($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$)O	95	1300	84.6	Пироксеновое стекло	Люминесценция	
			11.9	FeH		
			3.5	Fe_7C_3		
			1700	100.0		($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$)O
			39.8	($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$)O		
24.9	FeH					
22.0	$\text{Fe}_7\text{C}_3\text{a}$					
13.3	$\text{Fe}_7\text{C}_3\text{b}$					

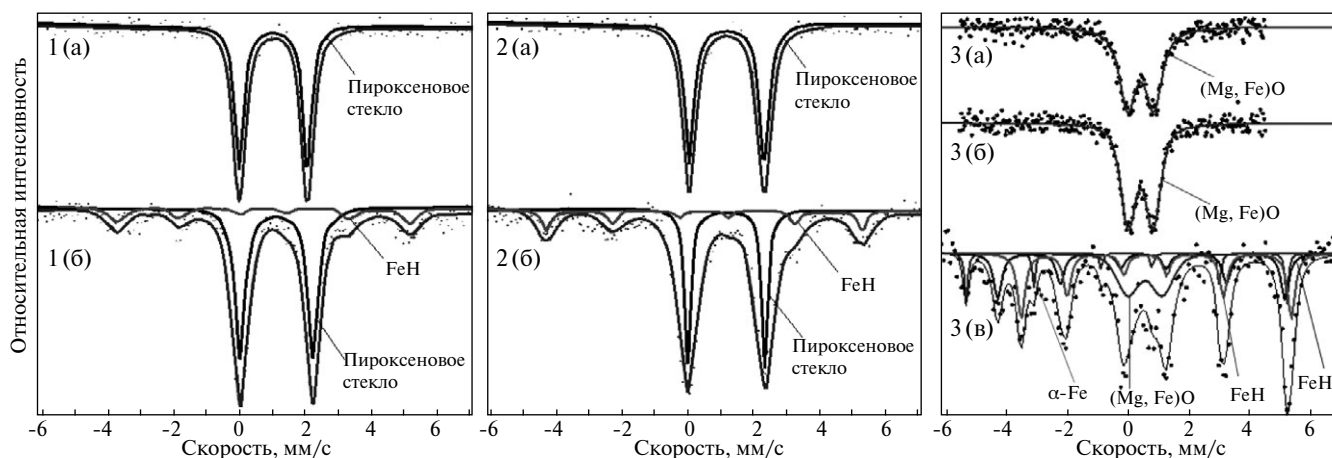


Рис. 3. Спектры Мессбауэра образцов углеводородных систем и железосодержащих соединений, полученные при давлении 26 кбар: (1а) — до нагрева, (1б) — после 1200°C; 45 кбар: (2а) — до нагрева, (2б) — после 1500°C; 69 кбар: (3а) — до нагрева, (3б) — после 1000°C, (3в) — после 1500°C.

при температуре 1200°C, во второй серии экспериментов (давление 45 кбар) при температуре 1500°C и в третьей серии экспериментов (давление 69 кбар) при температуре 1500°C наблюдается образование нового спектра, соответствующего гидриду железа FeH (Narygina et al., 2011). Помимо гидрида железа, в эксперименте при 69 кбар и 1500°C было зафиксировано появление α -Fe. Спектроскопия комбинационного рассеяния образца показала образование графита и воды в системе, а также остаточное присутствие углеводородов (рис. 4а) (Sterin et al., 2013).

Последующие три серии экспериментов проводились при давлениях 75, 88 и 95 кбар. Во всех сериях в результате реакции углеводородных систем с железосодержащими соединениями наблюдалось образование смеси карбида и гидрида железа (рис. 5): при давлении 75 кбар и температуре 1500°C, при давлении 88 кбар и температуре 1300°C, при давлении 95 кбар и температуре 1400°C (Narygina et al., 2011; Prescher et al., 2012a). На спектре, полученном в эксперименте при 75 кбар после нагрева до 1500°C, был обнаружен сигнал, соответствующий α -Fe. Анализ спектров

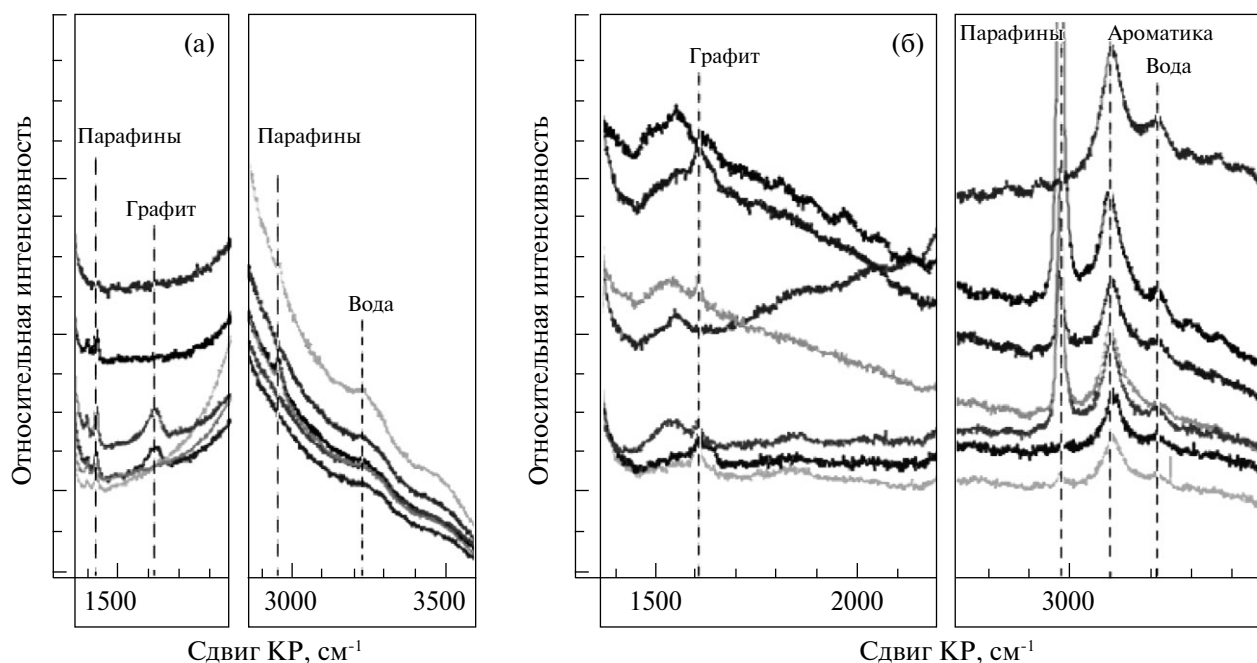


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния, полученные после нагрева смеси синтетических парафинов и пироксенового стекла при 45 кбар (а) и смеси синтетических парафинов и ферропериклаза при 75 кбар (б) (спектральные линии различных оттенков соответствуют разным областям на поверхности одного и того же образца).

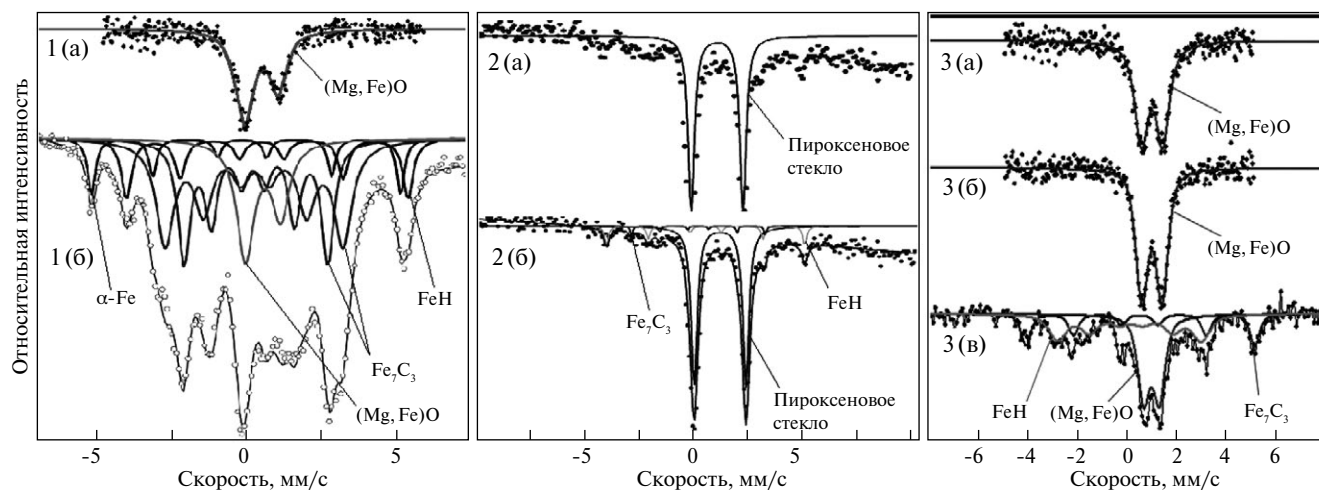


Рис. 5. Спектры Мессбауэра образцов углеводородных систем и железосодержащих соединений, полученные при давлении 75 кбар: (1а) — до нагрева, (1б) — после 1500°C; 88 кбар: (2а) — до нагрева, (2б) — после 1300°C; 95 кбар: (3а) — до нагрева, (3б) — после 1000°C, (3в) — после 1500°C.

комбинационного рассеяния образцов после нагрева показал образование графита, воды, а также частичное превращение парафиновых углеводородов в ароматические (рис. 4б) (Sterin et al., 2013).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

До недавнего времени предполагалось, что нефть и природный газ при погружении на глубину менее 10 км диссоциируют до метана, а при дальнейшем погружении полностью диссоциируют или окисляются до оксидов углерода. Однако проведенные недавно эксперименты свидетельствуют о стабильности углеводородных систем при термобарических параметрах, соответствующих глубинам до 50 км, что говорит о возможном существовании углеводородов в Земной коре вплоть до этой глубины (Серовайский, 2018). В процессе субдукции углеводороды попадают в мантию и могут вступать в реакции с железосодержащими минералами верхней мантии и погружающейся плиты.

Возможное превращение углеводородов в карбиды и гидриды до сих пор не учитывалось при изучении геохимии как углеродных, так и железосодержащих соединений. В теоретических расчетах, посвященных, в частности, установлению равновесного состава глубинных флюидов, подобные соединения также не рассматривались (Scott et al., 2004; Zhang, Duan, 2009). При этом, по современным представлениям, считается, что карбиды и гидриды железа могут содержаться в мантии и ядре Земли (Dasgupta, Hirschmann, 2010; Lord et al., 2009; Nakajima et al., 2009; Narygina et al., 2011; Prescher et al., 2012a; Rohrbach et al., 2014; Wood, 1993).

На рис. 6 представлены результаты экспериментов в соответствии с геотермами Земли (Карпов и др., 1998). Выделенные области обозначают зону стабильности карбидов железа

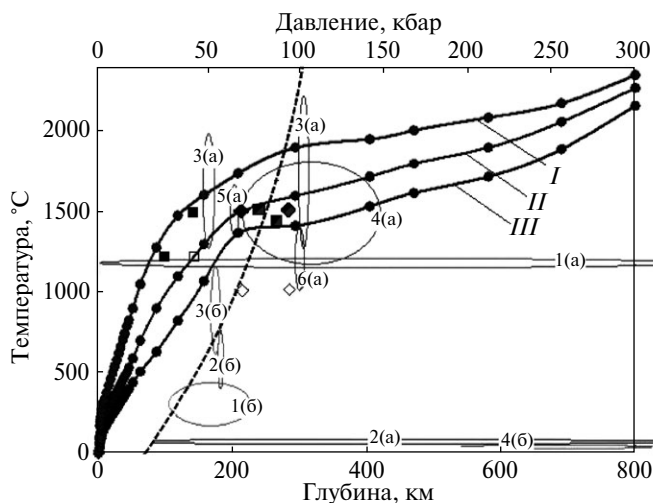


Рис. 6. Зоны устойчивости карбидов и гидридов железа на графике геотерм Земли. I — высокая геотерма, II — средняя геотерма, III — низкая геотерма (Карпов и др., 1998), пунктирная кривая — линия равновесия графит-алмаз (Ghiringhelli et al., 2005). Зоны устойчивости карбида железа: 1а — (Scott et al., 2001), 2а — (Prescher et al., 2012a), 3а — (Nakajima et al., 2009), 4а — (Prescher et al., 2015), 5а — (Palyanov et al., 2013), 6а — (Rohrbach et al., 2014). Зоны устойчивости гидрида железа: 1б — (Antonov et al., 1982), 2б — (Yamakata et al., 1992), 3б — (Fukai et al., 1993), 4б — (Narygina et al., 2011). Точки на графике: ромбы — термобарические условия проведенных экспериментов с ферропериклазом, квадраты — термобарические условия экспериментов с пироксеновым стеклом; пустые точки — не обнаружено новых соединений железа, серые точки — образуется гидрид железа, черные точки — образуется смесь карбида и гидрида железа.

(1а–6а) и гидридов железа (1б–4б) на основе литературных данных. Точки на графике — значения давлений и температур экспериментов с углеводородными системами и железосодержащими минералами. Как видно из рис. 6, образование карбида и гидрида железа происходит при температуре более 1200–1300°C. Проведенные эксперименты показывают, что в результате взаимодействия углеводородных систем с железосодержащими минералами происходит образование гидрида железа в интервале глубин 100–210 км, в более глубокой зоне (до 290 км) происходит образование смеси карбида и гидрида железа. Чистое α -Fe, обнаруженное с помощью Мессбауерской спектроскопии в некоторых экспериментах (при 26 кбар и 75 кбар), с большой степенью вероятности является промежуточным продуктом реакции превращения железосодержащих соединений в карбид и гидрид.

С ростом температуры выход карбидов и гидридов возрастает, а количество исходного железосодержащего соединения уменьшается (таблица). Образование карбида и гидрида железа было обнаружено вне зависимости от того, какие углеводородные системы (природная нефть или парафины) и железосодержащие минералы (ферропериклаз или силикат) были взяты изначально.

С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния было обнаружено образование графита и воды в продуктах реакции. Однако в результате химической реакции углеводородов с железосодержащими соединениями не происходит полного разложения углеводородов до простых веществ. Часть углеводородов разлагается до графита, а другая часть превращается в ароматические углеводороды, но парафины все еще остаются в системе (рис. 4).

Соединения углерода и железа изучены достаточно хорошо, в основном благодаря их большому значению для металлургии. Проведен анализ устойчивости карбидов и гидридов железа, их фазовые переходы при различных термобарических параметрах, исследованы термобарические условия их образования из различных веществ. В литературе присутствует немало работ, в которых образование карбида железа было зафиксировано в термобарических условиях, соответствующих мантии Земли. Реагентами в этом случае выступали карбонаты (Martirosyan et al., 2015; Palyanov et al., 2013) или графит (Prescher et al., 2012a). Образование гидридов было обнаружено после воздействия свободного водорода на железо и его соединения (Antonov et al., 1982, 1998; Fukai et al., 1993; Yamakata et al., 1992), а также при реакции

железа с водой (Ohtani et al., 2005). Кроме того, карбиды и гидриды железа были синтезированы из углеводородов различных классов (Narygina et al., 2011; Wordel et al., 1985) в экстремальных термобарических условиях. Авторами (Narygina et al., 2011) из смеси Fe и C_nH_{2n+2} при давлении 64(1) ГПа и нагреве до 1127°C ($\pm 50^\circ C$) была получена смесь двух карбидов — Fe_3C и Fe_5C_2 . Дальнейший нагрев до 1377°C ($\pm 50^\circ C$) приводил к образованию гидрида железа из-за взаимодействия карбидов железа и водорода. В работе (Wordel et al., 1985) в качестве исходных веществ взяли смесь чистого железа, бензола и гидрида марганца, и после создания давления порядка 7 ГПа и нагрева образца до 260°C авторами был обнаружен карбид железа.

ВЫВОДЫ

Образование гидридов и карбидов железа из смеси углеводородных систем и железосодержащих минералов в опытах, проведенных в термобарических условиях мантии Земли, позволяет говорить о присутствии этих соединений в реальных геологических условиях. В качестве гипотезы можно выдвинуть предположение о возможном участии углеводородных залежей в глубинном цикле углерода, которое может быть представлено следующим образом. В результате субдукции океаническая литосферная плита вместе с углеводородными залежами в осадочных и магматических породах погружается в мантию. В термобарических условиях мантии Земли компоненты литосферы подвергаются воздействию экстремально высоких температур и давлений. На определенной глубине целостность ловушки и породы-коллектора нарушается, и углеводородные системы начинают контактировать с окружающими породами — железосодержащими минералами. На глубинах порядка 100–200 км соединения железа вступают в реакцию с углеводородами, и образуется гидрид железа. В более глубокой зоне (210–290 км) наблюдается образование смеси карбида и гидрида железа. Данные соединения, в свою очередь, могут выступать в роли доноров углерода и водорода при глубинной генерации углеводородов (Kolesnikov et al., 2009; Kutcherov, Krayushkin, 2010). Образовавшиеся углеводороды могут мигрировать по глубинным разломам в земную кору и участвовать в образовании нефтяных и газовых месторождений.

Дальнейшей задачей является определение четких механизмов превращения железосодержащих минералов в карбид и гидрид железа. Это позволит получить дополнительную информацию о глубинном цикле углерода и определить

его «глубинные рамки». Экспериментальное подтверждение участия карбидов в абиогенном образовании углеводородов сможет дать полное представление об участии нефти и газа в глубинном цикле углерода.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Леониду Дубровинскому и Александру Курносому за помощь в подготовке и проведении экспериментов, Денису Васюкову и Елене Мухиной — за помощь в получении и интерпретации спектров Моссбуэра.

Источник финансирования

Данное исследование было поддержано грантом фонда Слоана от Deep Carbon Observatory, а также совместной программой РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина и Германской службы академических обменов (DAAD).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дриц М.Е. (1985) Свойства элементов. Справочное издание. М.: Металлургия, 672 с.
- Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н., Бычинский В.А., Артменко М.В. (1998) Термобарический критерий метастабильного состояния углеводородов в земной коре и верхней мантии. *Геология и геофизика* **39** (11), 1518–1528.
- Киреев В.А., Ватулян К.С., Таубе П.Р., Филиппова К.И., Финогенов М.Ю., Хигерович М.И. (1975) Курс химии. Ч. II, специальная. М.: Высшая школа, 236 с.
- Серовайский А.Ю. (2018) Исследование устойчивости модельной углеводородной системы в термобарических условиях, соответствующих глубинам до 50 км. *Сборник научных трудов «Бакировские чтения»*, 185–193.
- Ague J.J. (2014) Deep carbon: subduction goes organic. *Nature Geosci.* **7** (12), 860–861.
- Ague J.J., Nicolescu S. (2014) Carbon dioxide released from subduction zones by fluid-mediated reactions. *Nature Geosci.* **7** (5), 355–360.
- Antonov V.E., Belash I.T., Ponyatovsky E.G. (1982) T-P phase diagram of the Fe-H system at temperatures to 450°C and pressures to 6.7 GPa. *Scr. Metall.* **16** (2), 203–208.
- Antonov V.E., Cornell K., Fedotov V.K., Kolesnikov A.I., Ponyatovsky E.G., Shiryayev V.I., Wipf H. (1998) Neutron diffraction investigation of the dhcp and hcp iron hydrides and deuterides. *J. Alloys Compd.* **264** (1–2), 214–222.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M. (2010) The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet. Sci. Lett.* **298** (1), 1–13.
- Frezzotti M., Di Vincenzo G., Ghezzi C., Burke E.J. (1994) Evidence of magmatic CO₂-rich fluids in peraluminous graphite-bearing leucogranites from Deep Freeze Range (northern Victoria Land, Antarctica). *Contrib. Mineral. Petrol.* **117** (2), 111–123.
- Fukai Y., Yamakata M., Yagi T. (1993) Some high-pressure experiments on the Fe-H system. *Z. Phys. Chem.* **179**, 119–123.
- Ghiringhelli L.M., Los J.H., Meijer E.J., Fasolino A., Frenkel D. (2005) Modeling the phase diagram of carbon. *Phys. Rev. Lett.* **94** (14), 145701.
- Kolesnikov A., Kutcherov V.G., Goncharov A.F. (2009) Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions. *Nature Geosci.* **2** (8), 566–570.
- Kupenko I., Dubrovinsky L., Dubrovinskaya N., McCammon C., Glazyrin K., Bykova E., Ballaran T.B., Simyo R., Chumakov A.I., Potapkin V., Kantor A., Ruffer R., Hanfland M., Crichton W., Merlini M. (2012) Portable double-sided laser-heating system for Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction experiments at synchrotron facilities with diamond anvil cells. *Rev. Sci. Instrum.* **83** (12).
- Kutcherov V.G., Krayushkin V.A. (2010) Deep-seated abiogenic origin of petroleum: from geological assessment to physical theory. *Rev. Geophys.* **48**, 1–30.
- Lodders K. (2003) Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophys. J.* **591** (2), 1837–1842.
- Lord O.T., Walter M.J., Dasgupta R., Walker D., Clark S.M. (2009) Melting in the Fe-C system to 70 GPa. *Earth Planet. Sci. Lett.* **284** (1–2), 157–167.
- Manghnani M.H. (1987) High pressure research in mineral physics. American Geophysical Union, 486 p.
- Mao H.K., Xu J., Bell P.M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res.* **B 91**, 4673–4676.
- Martirosyan N.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E. (2015) The reactions between iron and magnesite at 6 GPa and 1273–1873 K: implication to reduction of subducted carbonate in the deep mantle. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **110** (2), 49–59.
- Nakajima Y., Takahashi E., Suzuki T., Funakoshi K. (2009) “Carbon in the core” revisited. *Phys. Earth Planet. Inter.* **174** (1–4), 202–211.
- Narygina O., Dubrovinsky L.S., McCammon C.A., Kurnosov A., Kantor I.Y., Prakapenka V.B., Dubrovinskaya N.A. (2011) X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study of fcc iron hydride FeH at high pressures and implications for the composition of the Earth's core. *Earth Planet. Sci. Lett.* **307** (3–4), 409–414.
- Ohtani E., Hirao N., Kondo T., Ito M., Kikegawa T. (2005) Iron — water reaction at high pressure and temperature, and hydrogen transport into the core. *Phys. Chem. Miner.* **32** (1), 77–82.
- Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V. (2013) Mantle-slab interaction and redox mechanism of diamond formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **110** (51), 20408–20413.
- Plank T., Langmuir C.H. (1998) The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.* **145** (3–4), 325–394.

- Prescher C., Dubrovinsky L., Bykova E., Kuppenko I., Glazyrin K., Kantor A., Mccammon C., Mookherjee M., Nakajima Y., Miyajima N., Sinmyo R., Cerantola V., Dubrovinskaia N., Prakapenka V., Ruffer R., Chumakov A., Hanfland M. (2015) High poisson's ratio of Earth's inner core explained by carbon alloying. *Nature Geosci.* **8** (3), 220–223.
- Prescher C., Dubrovinsky L., Mccammon C., Glazyrin K., Nakajima Y., Kantor A., Merlini M., Hanfland M. (2012a) Structurally hidden magnetic transitions in Fe₃C at high pressures. *Phys. Rev. B* **85** (14), 1–4.
- Prescher C., Mccammon C., Dubrovinsky L. (2012b) Moss A: a program for analyzing energy-domain Mossbauer spectra from conventional and synchrotron sources. *J. Appl. Crystallogr.* **45**, 329–331.
- Rohrbach A., Ghosh S., Schmidt M.W., Wijbrans C.H., Klemme S. (2014) The stability of Fe–Ni carbides in the Earth's mantle: Evidence for a low Fe–Ni–C melt fraction in the deep mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **388**, 211–221.
- Scott H.P., Hemley R.J., Mao H.-K., Herschbach D.R., Fried L.E., Howard W.M. (2004) Generation of methane in the Earth's mantle : In situ high pressure-temperature measurements of carbonate reduction. *PNAS* **101** (39), 14023–14026.
- Scott H.P., Williams Q., Knittle E. (2001) Stability and equation of state of Fe₃C to 73 GPa: Implications for carbon in the Earth's core. *Geophys. Res. Lett.* **28** (9), 1875–1878.
- Sterin K.E., Aleksanyan V., Zhizhin G.N. (2013) Raman spectra of hydrocarbons. Elsevier.
- Sverjensky D.A., Stagno V., Huang, F. (2014) Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle. *Nature Geosci.* **7** (12), 909–913.
- Wood B.J. (1993) Carbon in the core. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117** (3–4), 593–607.
- Wordel R., Wagner F.E., Antonov V.E., Ponyatovskii E.G., Permogorov A., Plachinda A., Makarov E.F. (1985) Mössbauer study of iron hydride produced under high pressure. *Z. Phys. Chem.* **145** (1–2), 121–127.
- Yamakata M., Yagi T., Utsumi W., Fukai Y. (1992) In situ X-ray observation of iron hydride under high pressure and high temperature. *Proc. Japan Acad. Ser. B* **68** (10), 172–176.
- Zhang C., Duan Z. (2009) Model for C–O–H fluid in the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 2089–2102.

FORMATION OF IRON HYDRIDE AND IRON CARBIDE FROM HYDROCARBON SYSTEMS AT ULTRA HIGH THERMOBARIC CONDITIONS

© 2019 A. Yu. Serovaiskii^{a,*}, A. Yu. Kolesnikov^{a,**}, V. G. Kutcherov^{a,b,c}

^aGubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University)
Russia, 119991 Moscow, Leninsky av., 65/1

^bKTH Royal Institute of Technology
Sweden SE-100 44 Stockholm, Brinellvägen, 68

^cKTH Royal Institute of Technology
Sweden SE-100 44 Stockholm, Lindstedtsvägen, 30

e-mail: *alexandrserov@gmail.com; **anton.yu.kolesnikov@gmail.com

Received: 09.10.2018

Received version received: 22.10.2018

Accepted: 24.12.2018

The chemical interaction of hydrocarbon systems and iron-bearing minerals was investigated under extreme thermobaric conditions, corresponding to the Earth upper mantle. As a result of the reaction, the formation of iron carbide and iron hydride was detected. The experiments were carried out in diamond anvils cells with laser heating. Natural petroleum from the Korchaginskoe deposit and a synthetic mixture of paraffin hydrocarbons were used as hydrocarbon systems, and pyroxene-like glass and ferropericlasite (⁵⁷Fe enriched) as iron bearing minerals. The experiments were carried out in the pressure range of 26–95 kbar and temperature range of 1000–1500°C (±100°C). As a result of the experiments, the formation of iron hydride was detected at pressure of 26–69 kbar (corresponds to a depth of 100–200 km), and a mixture of iron carbide and iron hydride at pressure of 75–95 kbar (corresponds to a depth of 210–290 km). The formation of hydrides and iron carbides as a results of the interaction of hydrocarbon systems with iron-bearing minerals may indicate the possible existence of these compounds in the upper mantle.

Keywords: petroleum, hydrocarbons, deep carbon cycle, iron carbide, iron hydride, subduction, high pressure, high temperature

(For citation: Serovaiskii A.Yu., Kolesnikov A.Yu., Kutcherov V.G. Formation of Iron Hydride and Iron Carbide from Hydrocarbon Systems at Ultra High Thermobaric Conditions. *Geokhimiya*. 2019;64(9):995–1002. DOI: 10.31857/S0016-7525649995-1002)