

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ С–Н В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

© 1998 г. В. С. Зубков*, А. Н. Степанов**, И. К. Карпов*, В. А. Бычинский*

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1а

**Всероссийский нефтяной научно-исследовательский геологоразведочный институт РАН
191104 Санкт-Петербург, Литейный просп., 39

Поступила в редакцию после доработки 16.09.96 г.

Выполнена специальная программа исследований по определению равновесного компонентного состава углеводородных систем в условиях высоких температур и давлений ($T^{\circ}, C \leq 2327, P \leq 228$ кбар). Рассмотренная модель системы С–Н подтверждает вывод Э.Б. Чекалюка, сделанный в 60-х годах, о возможности термодинамической устойчивости тяжелых углеводородов в верхней мантии и метана в литосфере. Превращение тяжелых углеводородов в метан совпадает с фазовым переходом алмаз–графит. На диаграммах геобаротерма – мольное соотношение С/Н выделяются поля алмаз + флюид ($H/C < 2.1$), графит + флюид ($2.1 \leq H/C \leq 4$) и однофазная область углеводородного флюида.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на, казалось бы, предельную простоту системы С–Н, она тем не менее привлекает внимание многих исследователей. Понятен и объясним особый интерес к ней специалистов нефтяников и газовиков, но в целом по большому счету изучение системы С–Н связано с решением глобальных проблем обмена вещества и энергии в планетарном круговороте их нисходящих и восходящих потоков [1]. К ним относятся и ключевая проблема термодинамической устойчивости тяжелых углеводородов (УВ) в верхней мантии. Здесь уместно отметить, что химические анализы газовой фазы неизменных ультраосновных пород определенно указывают на доминирование в их составе только двух элементов Н и С [2, 3]. Это замечание может служить дополнительным доводом о возможности модельного представления системой С–Н флюидной фазы глубинных ультраосновных пород в земной коре и верхней мантии. Сама (далеко не очевидная) возможность термодинамического моделирования углеводородных систем в геотермобарометрических условиях верхней мантии с геологических, геохимических и физических позиций впервые была рассмотрена, обоснована и главное практически реализована в середине 60-ых годов Э.Б. Чекалюком [4]. Это была, несомненно, намного опережающая свое время смелая попытка научного решения фундаментального вопроса о допустимости существования тяжелых УВ в равновесном термодинамическом состоянии вне области их устойчивого метастабильного местоположения в осадочном слое земной коры. У большинства своих современников – геохимиков-нефтяников пио-

нерское исследование Э.Б. Чекалюка не получило глубокого понимания и оценки [5]. Среди российских петрологов и геохимиков по поводу работ Э.Б. Чекалюка до сих пор сохраняется осторожная и уклончивая фигура умолчания. Но время идет. Сейчас есть все основания считать, что аналитические данные по составу флюида в глубинных породах и минералах [6, 7] и результаты экспериментальных работ [8, 9] не противоречат выводу Э.Б. Чекалюка о принципиальной возможности термодинамического равновесного существования тяжелых УВ в условиях верхней мантии. Не случайно появление в самое последнее время ссылок на Э.Б. Чекалюка в зарубежной научной периодике [10]. Поэтому очень важно перепроверить модель Э.Б. Чекалюка на новой термодинамической основе с учетом новейших достижений в области компьютерного моделирования физико-химических процессов методами выпуклого программирования [11]. Такое повторное исследование может выполнить роль, если не окончательного, то по крайней мере научного вердикта о степени достоверности термодинамического открытия Э.Б. Чекалюка.

ФОРМИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СИСТЕМЫ С–Н

Модель системы С–Н (МССН) формировалась на тех же качественных принципах, что и оригинальная модель Э.Б. Чекалюка (ОМЧ). Рабочий список веществ, потенциально возможных в равновесии, по полноте охвата и представительности набора разных групп УВ и неорганических газов сопоставим с ОМЧ (табл. 1). В этот список

Таблица 1. Список зависимых компонентов газовой фазы модели системы С–Н

Углеводороды (97)	
Алканы (27)	С ₅ Н ₈ * Пентадиен-1.4
СН ₄ метан	Алкины (5)
С ₂ Н ₆ этан	С ₂ Н ₂ ацетилен
С ₃ Н ₈ пропан	С ₃ Н ₄ пропин
С ₄ Н ₁₀ * бутан	С ₄ Н ₆ бутин-1
С ₅ Н ₁₂ * пентан	С ₅ Н ₈ пентин-1
С ₆ Н ₁₄ * гексан	С ₄ Н ₄ винилацетилен
С ₇ Н ₁₆ гептан	Циклоалканы и циклоалкены (21)
С ₈ Н ₁₈ октан	С ₃ Н ₆ циклопропан
С ₉ Н ₂₀ нонан	С ₄ Н ₈ циклобутан
С ₁₀ Н ₂₂ декан	С ₅ Н ₁₀ циклопентан
С ₁₁ Н ₂₄ ундекан	С ₆ Н ₁₂ циклогексан
С ₁₂ Н ₂₆ додекан	С ₇ Н ₁₄ циклогептан
С ₁₃ Н ₂₈ тридекан	С ₆ Н ₁₂ метилциклопентан
С ₁₄ Н ₃₀ тетрадекан	С ₇ Н ₁₄ этилциклопентан
С ₁₅ Н ₃₂ пентадекан	С ₈ Н ₁₆ пропилциклопентан
С ₁₆ Н ₃₄ гексадекан	С ₁₂ Н ₂₄ 1-циклопентилгептан
С ₁₇ Н ₃₆ гептадекан	С ₁₅ Н ₃₀ 1-циклопентилдекан
С ₁₈ Н ₃₈ октадекан	С ₇ Н ₁₄ * метилциклогексан
С ₁₉ Н ₄₀ нонадекан	С ₈ Н ₁₆ этилциклогексан
С ₂₀ Н ₄₂ эйкозан	С ₈ Н ₁₆ * 1.2-диметилциклогексан
Алкены (23)	С ₉ Н ₁₈ пропилциклогексан
С ₂ Н ₄ этен	С ₁₀ Н ₂₀ бутилциклогексан
С ₃ Н ₆ 1-пропен	С ₁₆ Н ₃₂ 1-циклогексилдекан
С ₄ Н ₈ * 1-бутен	С ₅ Н ₈ циклопентен
С ₅ Н ₁₀ * 1-пентен	С ₆ Н ₁₀ циклогексен
С ₆ Н ₁₂ * 1-гексен	Арены (13)
С ₇ Н ₁₄ 1-гептен	С ₆ Н ₆ бензол
С ₈ Н ₁₆ 1-октен	С ₇ Н ₈ толуол
С ₉ Н ₁₈ 1-нонен	С ₈ Н ₁₀ этилбензол
С ₁₀ Н ₂₀ 1-децен	С ₈ Н ₁₀ <i>m</i> -ксилол
С ₁₁ Н ₂₄ ундецен	С ₈ Н ₁₀ <i>o</i> -ксилол
С ₁₂ Н ₂₄ 1-додецен	С ₈ Н ₁₀ <i>n</i> -ксилол
С ₁₃ Н ₂₆ 1-тридецен	С ₉ Н ₁₂ пропилбензол
С ₁₄ Н ₂₈ 1-тетрадецен	С ₁₀ Н ₁₄ бутилбензол
С ₁₅ Н ₃₀ 1-пентадецен	С ₁₀ Н ₈ нафталин
С ₁₆ Н ₃₂ 1-гексадецен	С ₁₁ Н ₁₀ 1-метилнафталин
Алкадиены (8)	С ₁₄ Н ₁₀ антрацен
С ₃ Н ₄ аллен	С ₁₄ Н ₁₀ фенатрен
С ₄ Н ₆ * бутадиен-1.2	С ₁₂ Н ₁₀ дифенил
Неорганические газы	
Н ₂ водород	Н-газ
	С-газ

Примечание. В скобках приведено число соединений.

*В модель включены изомеры данных компонентов.

включены следующие газовые компоненты: алканы и изоалканы (С₁–С₂₀) – 27, алкены и изоалкены (С₂–С₁₆) – 23, алкадиены – 8, алкины – 5, нафтены – 21, арены – 13, С_(г), Н, Н₂, а также твердые фазы – графит и алмаз.

Первоначально рассматривался список из 160 веществ. Предварительные экспериментальные расчеты позволили сократить его до сотни путем последовательного исключения тех соединений, которые автоматически выпадают из решений во всем диапазоне исследуемых температур, давлений и составов системы С–Н. Более обширный список веществ в ОМЧ по сравнению с МССН, насчитывающий 220 соединений, объясняется включением в него Э.Б. Чекалюком большого числа изомеров алканов, а также увеличением списка алкенов. Но все эти вещества, как установлено нашими предварительными экспериментальными расчетами, не оказывают влияния на результаты моделирования, поскольку их равновесные концентрации находятся за пределами физически обнаруживаемых значений.

Моделирование проводилось в 12 точках геобаротермы, принятой в оригинальном исследовании Э.Б. Чекалюка. Основные отличия МССН от ОМЧ состоят в следующем.

1. Использованы уточненные базы исходных термодинамических данных RPS [12] и SWS [13].

2. Экстраполяция стандартных термодинамических характеристик органических соединений за пределы температурной области, в которой они известны в базах термодинамических данных, производилась по уравнению теплоемкости Роберта Бермана [14]. В ОМЧ использовалась линейная экстраполяция, приводящая к значительной систематической погрешности изобарно-изотермических потенциалов образования неорганических и органических веществ в области >1600°С.

3. Термодинамические свойства графита и алмаза определялись с помощью уравнений состояния по [15]. Они представлены в табл. 2.

4. Изотермические изменения термодинамических свойств газов по давлению от стандартного состояния рассчитывались по таблицам [17], расширенных нами по [18].

5. Изучено влияние на результаты расчетов двух модельных приближений расчета фугитивности газов: идеальная смесь реальных газов и модель псевдопараметрического приближения [19].

6. Произведена оценка влияния неопределенности входных термодинамических данных на неопределенность результатов моделирования.

7. В ОМЧ было принято очень жесткое ограничение: обязательное присутствие в равновесном состоянии твердого углерода – графита. В МССН появление или исчезновение графита и алмаза

Таблица 2. Термодинамические свойства графита и алмаза

Минерал	V_0 , $\frac{\text{кал}}{\text{см}^3 \cdot \text{моль}}$	$\Delta H_f^{298.15}$, кал/моль	$\Delta G_f^{298.15}$, кал/моль	S^0 , $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	Коэффициенты уравнения теплоемкости						Коэффициенты уравнения $v = f(T, P)$			
					a	$c \times 10^{-5}$	$e \times 10^{-7}$	$g \times 10^{-1}$	$h \times 10$	i	$v_1 \times 10^6$	$v_2 \times 10^{12}$	$v_3 \times 10^6$	$v_4 \times 10^{10}$
Графит	5.149	0	0	1.37	8.10	0.674	–	–7.80	–6625	–	–3.39	2.11	104.87	191.71
Алмаз	3.422	422.0	682.75	0.565	60.5	4.24	–2.34	–53.61	–	–5.60	–0.58	0.16	8.66	199.61

Примечание. Стандартные термодинамические свойства графита и алмаза по [15, 16]. Зависимость C_p по T аппроксимирована по уравнению $C_p = a + cT^{-2} + gT^{-0.5} + eT^{-3} + hT^{-1} + i \ln T$, с использованием табличных данных по [16]. Мольный объем рассчитан по уравнению Р. Бермана [14] $v = v_0[1 + v_1(P - 1) + v_2(P - 1)^2 + v_3(T - 298.15) + v_4(T - 298.15)^2]$, коэффициенты v_0, v_1, v_2, v_3, v_4 получены аппроксимацией данных Густафсона [15].

определяется только независимыми факторами состояния в изобарно-изотермических условиях: температурой, давлением и заданным соотношением Н/С.

8. Расчет проводился не методом констант равновесия, а минимизацией свободной энергии Гиббса с помощью программного комплекса Селектор-С [20].

Согласование МССН с имеющимися геохимическими данными по аналитическому составу газов в мантийных породах и минералах было произведено путем реконструкции начального соотношения Н/С в газовой фазе в двенадцати отобранных точках геобаротермы. Температура и давление в каждой точке в интервалах 127–2327°C с 1–228 кбар задавались по геобаротерме, принятой Э.Б. Чекалюком [4]. Оказалось, что независимо от исходного соотношения Н/С в газах природных алмазов, это соотношение инвариантно во флюиде, равновесном с твердым углеродом во всех двенадцати точках геобаротермы. Оно изменяется от 4 в земной коре до 2.1 в верхней мантии.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В табл. 3 представлены результаты расчета компонентного состава системы С–Н с избытком твердого углерода. Из этих данных видно, что в верхних точках геобаротермы термодинамически устойчив метан, который с увеличением P, T -параметров резко сменяется тяжелыми алканами C_{11} – C_{20} . Отмечается определенная тенденция последовательного появления и увеличения содержания алкенов, нафтенов и аренов в самых нижних точках.

Фазовая картина системы С–Н в координатах “геобаротерма – мольное отношение Н/С” и общий характер распределения основных компонентов во флюидной фазе – метана, суммы легких (C_2H_6 – C_5H_{12}) и суммы тяжелых (C_6H_{14} – $C_{20}H_{42}$) алканов, а также водорода представлены на трех

диаграммах (рис. 1). Отметим следующие особенности диаграмм.

1. Выделяются три фазовых поля: алмаз + газ, графит + газ и газовая фаза. Поле графита образует выступ в верхней части диаграмм по геобаротерме, соответствующей условиям литосферы. Газовая фаза без алмаза и графита устойчива по всей геобаротерме, когда мольное отношение Н/С превышает 3.9–4.

2. Узкая клиновидная область устойчивости алмаза (“алмазный пояс”) примыкает к фазовой границе алмаз–графит.

3. Метан преобладает в точках № 1–5 геобаротермы. Ниже в составе флюида преобладают

Таблица 3. Реконструированный состав газов системы С–Н в равновесии с графитом и алмазом

Номер п/п	P , кбар	T , °C	Н/С мол.	Алканы			Алкены	Водород
				CH_4	C_2 – C_5	C_6 – C_{20}		
1	1.0	127	4.00	99.99	0.01	–	–	<0.01
2	4.8	327	4.00	99.82	0.17	–	–	0.01
3	10.5	527	4.00	98.95	0.98	–	–	0.07
4	19.5	727	3.98	95.53	4.28	–	<0.01	0.18
5	31.0	927	3.93	89.09	10.42	<0.01	0.01	0.32
6	45.0	1127	2.22	6.38	1.05	92.50	<0.01	0.02
7	61.0	1327	2.10	0.18	0.01	99.80	–	0.01
8	80.0	1527	2.10	0.01	<0.01	99.98	0.01	<0.01
9	103.0	1727	2.10	–	–	99.96	0.04	<0.01
10	133.0	1927	2.10	–	–	99.82	0.17	<0.01
11	173.0	2127	2.10	–	–	99.38	0.61	<0.01
12	228.0	2327	2.09	–	–	99.96	2.29	–

Примечание. Содержание газов приведено в весовых процентах. Изоалканы в решениях №4–6: 0.01; 0.16; 0.04% соответственно, нафтены – в решениях №11–12: 0.003–0.015%, ароматические углеводороды – в решении №12 – 0.73%.

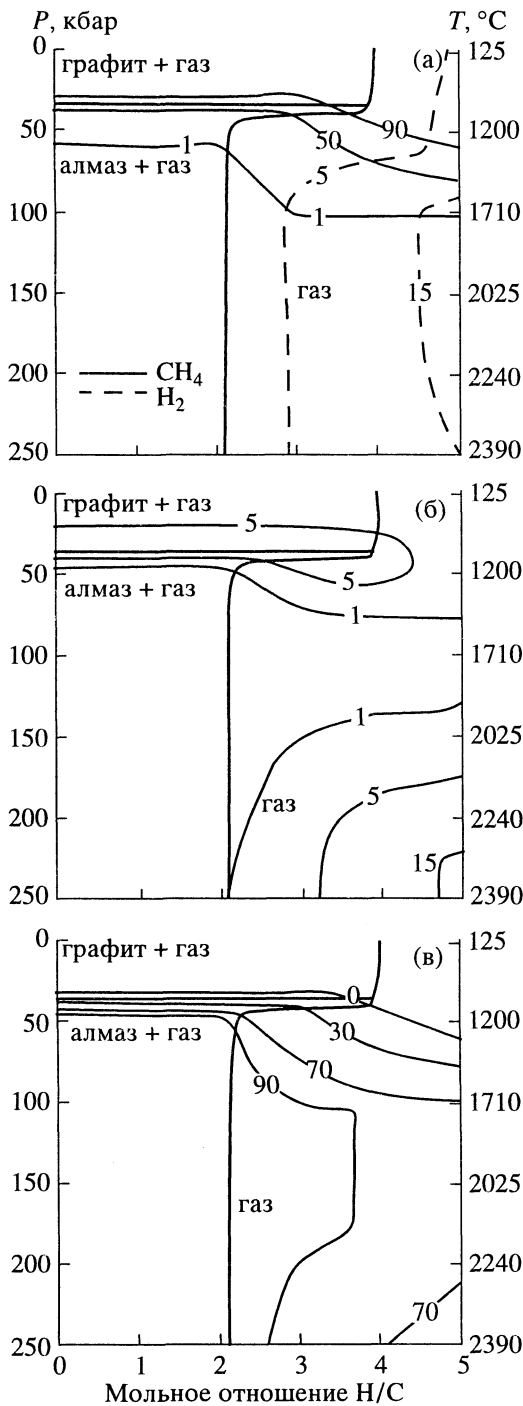


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы С–Н.
 а – изоконцентраты метана и водорода,
 б – изоконцентраты легких алканов,
 в – изоконцентраты тяжелых алканов.

тяжелые углеводороды как в поле устойчивости алмаза, так и в газовой фазе недосыщенной относительно алмаза с $H/C > 4$. Увеличение H/C в целом приводит к повышению концентрации водорода, но тем не менее флюид, образовавшийся в

условиях, соответствующих нижним точкам геобаротермы, даже с высоким отношением H/C – это смесь тяжелых алканов с водородом. Относительное повышение содержания легких углеводородов приурочено к фазовой границе алмаз–графит и к области с высоким отношением H/C в условиях высоких температур и давлений (рис. 1б).

4. Превращение тяжелых углеводородов в метан происходит в сравнительно узком интервале P, T -условий. Увеличение H/C сопровождается опусканием переходной зоны вниз по геобаротерме.

5. Состав флюида в двухфазовой области диаграмм постоянен.

ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчеты по модели псевдопараметров качественно дают ту же, но более размытую, картину распределения фазового и компонентного состава системы С–Н. Но вместе с тем псевдопараметрическая аппроксимация нивелирует коэффициенты фугитивности газов независимо от их индивидуальной природы. Это недопустимое искажение относится в первую очередь к водороду и метану. Поэтому использование псевдопараметрического приближения предполагает введение поправочных коэффициентов на парное взаимодействие газов, которые могли бы более точно корректировать особенности отдельных газов в их смеси. Если в области умеренных температур и давлений, руководствуясь известными оценками и рекомендациями, поправки на взаимодействие можно сейчас учитывать [12], то в области высоких температур и сверхвысоких давлений такую оценку еще только предстоит выполнить. Поэтому в настоящее время модель идеальной смеси реальных газов является более предпочтительной.

Чтобы объективно оценить достоверность МССН, нами специально изучено влияние на результаты моделирования возможных ошибок исходных термодинамических данных и тех ошибок, которые может вносить выбор модели газовой смеси. Мы исходим из самых осторожных, неблагоприятных предположений.

1). Известен только диапазон неопределенности всех входных термодинамических данных – химических потенциалов зависимых компонентов системы С–Н. Он включает как ошибки стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования зависимых компонентов, так и ошибки, связанные с расчетом коэффициентов фугитивности по модели идеальной смеси реальных газов.

2). Не учитывалась корреляционная связь между отдельными входными термодинамическими данными и их группами. Влияние неопределенности входной информации на искомую проводилось

методом равномерного зондирования зоны неопределенности по схеме Л.С. Беляева [21]. Статистическая характеристика устойчивости решений показана на рис. 2 на представительном примере двух газовых компонентов – метане и эйкозане – в *PT*-точке № 7 (1327 С, 61 кбар). Как видно из рис. 2, даже в предельном случае предположений об очень широком диапазоне неопределенности (± 2000 кал/моль у всех соединений в исходном списке веществ), в котором заведомо находятся значения химических потенциалов зависимых компонентов системы С–Н, мы получаем надежную оценку ее равновесного состава. Уже после 67 испытаний основные статистические характеристики стабилизируются, что свидетельствует об устойчивости и достоверности решений в двухсигмовом интервале. МССН однозначно указывает на то, что ошибки термодинамических данных не оказывают принципиального влияния на результаты решений, хотя они могут симбатно сдвигать всю систему решений вниз или вверх по геобаротерме.

Решающее значение имеет полнота списка исходных веществ. К сожалению, после Э.Б. Чекалюка в моделях систем С–Н и С–Н–О список задавался сокращенным. Тяжелые алканы не вводились. Это именно та самая деталь, которая мешала воспроизведению ОМЧ другими исследователями. Так сравнение газовых составов моделей системы С–Н–О в равновесии с графитом и алмазом по [9] показывает (табл. 4), что в целом оба решения в точке 1000°С и 40 кбар совпадают, но существенно различаются в точке 1000°С, 60 кбар. Причина – в неполноте списка в [9]: перечень алканов ограничен деканом. Согласно нашим расчетам, в *PT*-точке 1000°С и 60 кбар доминируют тяжелые алканы, что соответствует последним аналитическим определениям состава углеводородных включений в мантийных ксенолитах [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наше исследование показывает, что в условиях высоких температур и давлений метан неустойчив. Этим самым подтверждается вывод Э.Б. Чекалюка о том, что молекулярный вес термодинамически равновесных углеводородов увеличивается с ростом температуры и давления.

Если исключить возможность метастабильного замораживания восходящих потоков флюидов, то их медленный подъем будет сопровождаться выпадением из газовой фазы твердого углерода – алмаза или графита по схеме:

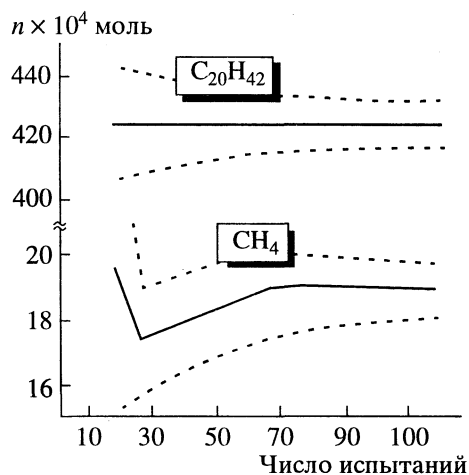
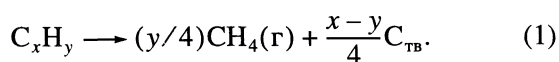
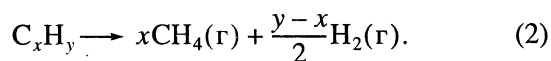


Рис. 2. Влияние неопределенности исходной термодинамической информации на неопределенность результатов моделирования в зависимости от числа испытаний в точке № 7.

Сплошная линия – среднее значение; пунктиром снизу и сверху ограничен интервал неопределенности, равный учетверенной среднеквадратичной ошибке среднего. Принято, что изобарно-изотермические потенциалы всех веществ имеют одну и ту же ошибку, равную ± 2000 кал/моль.

Здесь x и y – мольные количества углерода и водорода в брутто-формуле алканов. Превращение по схеме (1) будет происходить в графитовом выступе и алмазном поясе (рис. 1) во флюиде с мольным отношением $H : C < 4$. Диспропорционирование флюида, недосыщенного относительно твердого углерода в области $H/C > 4$, происходит без выпадения графита и алмаза по схеме:



Быстрый метастабильный подъем плотных мантийных флюидов с образованием углеводородных очагов в подошве литосферы может затем привести к мгновенному его превращению по схемам (1) и (2) по механизму детонации. Квазиравновесное превращение метастабильного углеводородного флюида по схеме (1) может привести к накоплению графита или метастабильному росту алмаза, если химический потенциал углерода как независимого компонента в метастабильном флюиде будет выше химического потенциала зависимого компонента, представленного однокомпонентной фазой – алмазом.

Из диаграмм видно, что даже недосыщенный относительно твердого углерода *in situ* глубинный флюид по мере подъема становится пересыщенным к графиту и алмазу. Вместе с тем высокое отношение $H/C > 4$ исключает возможность образования из поднимающегося флюида алмаза и графита.

Таблица 4. Составы флюида системы $C_1-H_{2.63}-O_{0.021}$ в равновесии с графитом и алмазом по результатам расчетов авторов и данным, представленным в работе [9] ($T = 1000^\circ C$)

Компоненты флюида	Давление P , бар				
	40			60	
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 2	Вариант 3
H_2O	4.54	4.43	4.37	3.05	2.77
CO_2	2×10^{-4}	1×10^{-4}	—	—	1×10^{-3}
CO	7×10^{-4}	4×10^{-4}	4×10^{-4}	—	2×10^{-4}
H_2	0.38	0.14	0.14	0.01	8×10^{-4}
Алканы					
CH_4	93.08	79.74	76.88	8.77	0.11
C_2-C_5	1.98	15.66	15.14	1.86	3×10^{-3}
C_6-C_{10}	5×10^{-4}	0.01	0.01	86.30	—
$C_{11}-C_{20}$	Не опр.	Не опр.	2.90	Не опр.	97.11
Изоалканы	Не опр.	Не опр.	0.53	Не опр.	—
Алкены	0.02	0.02	0.02	1×10^{-3}	—

Примечание. Вариант 1 – результаты расчета по [9]. Варианты 2 и 3 – расчет Селектор-С. В варианте 2 исходный список точно соответствует модели в [9]. В варианте 3 использовался расширенный список модели настоящей статьи с включением O_2 , H_2O , CO и CO_2 . Исходное соотношение $C : H : O$ вычислено по составу газовой фазы, равновесной с твердым углеродом, полученным экспериментально в точке $P = 40$ кбар, $T, ^\circ C = 1000$ [9]. Содержания даны в мас. %. Проверк – компонент отсутствует.

ВЫВОДЫ

1. Метан неустойчив в углеводородных флюидах с мольным отношением $H/C < 4$ в интервале давлений 45–228 кбар и температур 1127–2327 $^\circ C$.

2. Углеводородный флюид в системе $C-H$, в условиях высоких температур и давлений, состоит из тяжелых алканов или тяжелых алкенов в смеси с водородом.

3. Область перехода метан – тяжелые углеводороды совпадает с фазовым переходом алмаз–графит.

4. На диаграммах геобаротерма – мольное отношение H/C выделяется поле алмаз + флюид $H/C < 2.1$, поле графит + флюид $2.1 \leq H/C < 4$ и однофазная область углеводородного флюида.

5. Замечательная особенность диаграмм “геобаротерма – мольное отношение H/C ” является графитовый выступ с примыкающим к нему алмазным поясом.

Исследования поддержаны грантом № J7H100 Международного научного фонда и Правительства Российской Федерации, а также грантами РФФИ № 94-05-16429-а и 97-05-65796.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флоренсов Н.А. Очерки структурной геоморфологии. М.: Наука. 1978. 240 с.
2. Петерселье И.А. // Химия земной коры. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР. 1963. С. 48–62.
3. Abrajo T.A., Sturchio N.C., Kennedy B.M. et al. Geochemistry of reduced gas related of serpentinization of Zambales ophiolite, Phillippines // Appl. Geochem. 1990. V. 5. P. 625–630.
4. Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии. Киев: Наук. думка, 1967. 256 с.
5. Капченко Л.Н. Расчет влияния высокого давления на синтез и стабильность нефтяных углеводородов при высоких температурах и давлениях недр // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1972. № 6. С. 93–105.
6. Кулакова И.И., Оглоблина А.И., Руденко А.П. и др. Полициклические ароматические углеводороды в минералах // ДАН СССР. 1982. Т. 267. № 6. С. 1458–1461.
7. Крот А.Н., Посухова Т.В., Гусева Е.В. и др. Генезис гранатов с углеводородными включениями из кимберлитовой трубки Мир // Геохимия. 1993. № 6. С. 891–899.
8. Чекалюк Э.Б., Бойко Г.Е., Бакуль В.Н. и др. // Проблемы геологии и техники освоения сверхглубокого бурения на нефть и газ в Украинской ССР. Киев: Наук. думка. 1969. С. 62–71.
9. Федоров И.И., Чепуров А.И., Осоргин Н.Ю. и др. Моделирование компонентного состава $C-O-H$ в равновесии с графитом и алмазом при высоких температурах и давлениях // Геолог. и геофиз. 1992. № 4. С. 72–79.
10. Sugisaki R., Mimura K. Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic? // Geochim. et cosmochim. acta. 1994. V. 58. № 11. P. 2527–2542.
11. Chudnenko K.V., Karpov I.K., Bychinski V.A., Kulik D.A. // Proc. of the 8-th Inter. Symp. on Water-Rock Interaction – WRI8, Vladivostok, Russia, 15–19 August 1995. In: Water-Rock Interaction (ed. Y. K. Kharaka and O.V. Chudaev). Rotterdam. 1995. P. 725–727.
12. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие, Л.: Химия, 1982. 592 с.
13. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
14. Berman R.G. Internally consistent thermodynamic data for mineral in the system $NaO-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-Ti_2O-H_2O-CO_2$ // J. Petrol. 1988. V. 29. № 2. P. 455–522.
15. Gustafson P. An evolution of the thermodynamic properties and the P, T phase diagram of carbon // Carbon. 1986. V. 24. № 2. P. 168–176.
16. Гурвич Р.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. 3-е изд. Т. II, кн. 2. М.: Наука, 1979. 344 с.

17. *Bredveld G.J.E., Prausnitz J.M.* Thermodynamic properties of supercritical fluids and their mixtures at very high pressure (Supplementary Notes and Detailed Tables) // Document N022105 of National auxiliary publication Service (NAPS), c/o Microfiche Publications. 1972. 345 E. 46. St. New York.
18. *Недоступ В.И., Галькевич Е.П., Каинский Е.С.* Термодинамические свойства газов при высоких температурах и давлениях. Киев: Наук. думка. 1990. 196 с.
19. *Lee B.I., Kesler M.G.* Generalized thermodynamic correlation based on three – parameter corresponding // AIChE. V. 21. P. 510–527.
20. *Карнов И.К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука. 1981. 247 с.
21. *Беляев Л.С.* Решение сложных оптимизационных задач в условиях неопределенности. Новосибирск: Наука. 1978. 128 с.