

ДЕТОНАЦИЯ В МАНТИЙНЫХ ПОТОКАХ ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

И. К. Карпов, В. С. Зубков, В. А. Бычинский, М. В. Артименко

Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

Рассмотрена количественная термодинамическая модель детонации метастабильных скоплений тяжелых углеводородов, восходящих из верхней мантии. Определение параметров Чепмена—Жуге детонации проводилось минимизацией минус энтропии системы С—Н состава 1 : 2,1 в изохорических условиях и фиксированной внутренней энергией с помощью программного комплекса Селектор-С. Оказалось, что энергетическая емкость метастабильных тяжелых углеводородов (МТУ) сопоставима с тринитротолуолом. Она имеет инверсионный интервал на глубине 30—90 км с максимумом на 62 км. С этим интервалом совпадают максимумы избыточного давления и температуры, возникающих в результате детонации МТУ. В зависимости от режима подъема МТУ — изотермического или неизотермического (по геобаротерме) — и глубины, с которой флюид поднимается к месту детонации, давление в момент детонации может достигать 210 кбар, а температура 4800 °С. Даны оценки радиусов шаровых скоплений МТУ, детонация которых может сопровождаться землетрясениями с высвобождением энергии, равной 10^{18} — 10^{22} эрг.

Верхняя мантия, тяжелые углеводороды, энергетическая емкость, детонация, землетрясения.

DETONATION OF HEAVY HYDROCARBONS IN MANTLE FLOWS

I. K. Karpov, V. S. Zubkov, V. A. Bychinskii, and M. V. Artimenko

A quantitative thermodynamic model for detonation of metastable accumulations of heavy hydrocarbons ascending from the upper mantle is considered. The Chapman-Jouguet detonation parameters were determined by minimizing the minus-entropy of the C-H system of composition 1:2.1 with a fixed internal energy under isochoric conditions by means of the program complex *Selektor-C*. It has been established that the energetic capacity of metastable heavy hydrocarbons (MHH) is close to that of trinitrotoluene. It varies in the depth range of 30-90 km and is maximum at a depth of 62 km. The maxima of excessive pressure and temperature resulted from MHH detonation also lie in this range. Depending on the regime of MHH ascension — isothermal or nonisothermal (by a geobarotherm) — and the depth from which a fluid ascends to a detonation focus, at the detonation instant the pressure can reach 210 kbar and the temperature attains 4800 °C. Estimates are given for the radii of ball-shaped MHH accumulations, whose detonation may be accompanied by earthquakes with release of energy of 10^{18} - 10^{22} erg.

Upper mantle, heavy hydrocarbons, energetic capacity, detonation, earthquakes

ВВЕДЕНИЕ

Представление о том, что землетрясения есть физическое следствие детонации* глубинных очагов — не ново. В наиболее отчетливой форме оно изложено в дискуссионной статье В. И. Шарова [1]. Им предложена модель очень быстрого детонационного перехода некоторого объема первоначально неравновесного вещества на глубине в термодинамически равновесное состояние. Сейсмические волны по В. И. Шарову — результат детонационных процессов химической природы. Подобные же соображения были высказаны Н. П. Семененко [2], а также двумя первыми авторами настоящей статьи [3]. Исключительный интерес в этой связи представляет недавнее обобщение А. А. Маракушевым и др. [4] мирового геолого-петрологического материала по импактогенезу и взрывному вулканизму. По их мнению, в глубинных, промежуточных и близповерхностных очагах землетрясений происходили и происходят мощные взрывы плотных мантийных флюидов, потоки которых, устремляясь снизу вверх, могут пронизывать геосферы Земли от ядра до ее поверхности.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Таким образом, идея о сейсмических колебаниях земной тверди как физическом отклике на детонацию очагов землетрясений находит сторонников как среди геофизиков, так и среди геохимиков

* Под словом „детонация“ мы будем подразумевать такой взрыв, который протекает так быстро, что вся энергия, заключенная в детонирующем веществе, высвобождается до того, как произойдет какое-либо заметное его расширение. Иначе говоря, детонация — это взрыв, изохорические условия которого определяются первоначальным объемом самого детонирующего вещества.

и петрологов. Однако ее обсуждение до сих пор носит характер чисто качественных умозаключений или, как иногда говорят, „мысленных экспериментов“. Поэтому своевременной и по настоящему новой была бы попытка создания количественной модели физико-химических превращений в очагах землетрясений по механизму детонации. Но создание такой модели — далеко не тривиальная задача.

Во-первых, необходимо назвать вещество X , которое можно было бы рассматривать в качестве глубинной „взрывчатки“. Оно должно удовлетворять, хотя бы предположительно, ряду условий, которые предъявляются к обычным бризантным или вторичным взрывчатым веществам (ВВ). А именно: обладать высокой объемной концентрацией энергии, примером такого же порядка, как эталонные ВВ, например, тринитротолуол (ТНТ) — $C_7H_5(NO_2)_3$; экзотермическим эффектом перехода из первоначально метастабильного состояния в конечное равновесное; достаточной устойчивостью к воздействиям, возбуждающим начало процесса детонации (т. е. будет взрываться вещество или нет зависит от таких факторов, как наличие критической массы, величины инициирующего импульса, объемной концентрации внутренней энергии); большой скоростью превращения, сопровождающегося образованием газов. Кроме того, возможность существования вещества X в термодинамически равновесном состоянии в верхней мантии и сохранения в устойчивом метастабильном состоянии (до взрыва!) в литосфере не должны противоречить современным данным геохимии и петрологии.

Во-вторых, мы должны иметь в своем распоряжении компьютерное средство моделирования физико-химического процесса детонации с соответствующим информационным термодинамическим обеспечением.

В целом проблема моделирования взрывных процессов в недрах Земли слишком обширна, чтобы ее можно было рассматривать с необходимой полнотой в тесных рамках одной статьи. Не будем рассматривать средне- и широкофокусные очаги. В них возможна реализация и безгазовой детонации или детонации очень плотных флюидов с относительно небольшим увеличением объема, сопоставимого с объемными эффектами твердофазовых переходов. Исключим обсуждение взрывов по механизму молниеносной дегазации (в том числе дегидратации) горных пород и расправов в условиях небольших глубин и в самой атмосфере: в выбросах пирокластики, в фонтанирующих струях и выплесках извергающихся лав. Взрывные процессы в мантии и явления эксплозивного вулканизма — темы отдельных исследований и построения специальных физико-химических моделей. Сейчас сосредоточим наше внимание на очагах землетрясений в литосфере, относимых по общепринятым классификациям к мелкофокусным.

Определим входные данные, начальные условия и ограничения физико-химической задачи. Прежде всего назовем вещество своим именем. Среди вероятного списка соединений, способных в условиях высоких температур и давлений концентрировать в малом объеме значительный запас химической энергии, особого внимания заслуживают тяжелые углеводороды. Решающее значение в этом выборе имеют работы Э. Б. Чекалюка [5]. С помощью термодинамических расчетов он установил, что в системе $C-H$ с избытком углерода в условиях верхней мантии в термодинамически равновесном состоянии должны находиться тяжелые углеводороды, которые в литосфере сменяются метаном и твердым углеродом. Переход от тяжелых углеводородов к метану резкий. Это сравнительно узкая зона по глубине. Вывод Э. Б. Чекалюка был перепроверен и подтвержден исследованием системы $C-H$ методами минимизации свободной энергии [6]. Тяжелые углеводороды в процессе их медленного квазиравновесного подъема будут постепенно разлагаться на метан, водород и твердый углерод, большей частью не проникая в самые верхние горизонты земной коры. Мы допускаем, что отдельные, „меньшей частью“, проходы метастабильных тяжелых углеводородов (МТУ) из глубинных источников на поверхность вполне возможны. Об этом свидетельствуют прямые геологические наблюдения в рифтовых зонах (оз. Байкал) и в районах современного вулканизма (п-ов Камчатка). По крайней мере, нет убедительных оснований категорически, „с порога“, отрицать связь этих выходов МТУ с глубинными источниками, находящимися вне осадочного чехла земной коры. Однако можно, вслед за Э. Б. Чекалюком, представить и другой сценарий эмиграции флюидов снизу вверх. В проводящих каналах, дренирующих верхнюю мантию, эпизодически реализуются условия интенсивного пропуска тяжелых углеводородов с образованием в литосфере их временных метастабильных скоплений.

Задача состоит в количественной оценке энергетических эффектов мгновенного провала этих метастабильных скоплений в равновесное состояние. Решение этой задачи будем искать в рамках системы $C-H$. Несмотря на свою простоту, она тем не менее отображает существенные особенности превращений углеводородов в различных термодинамических условиях их существования. Химические анализы газовой фазы неизменных ультраосновных пород определенно указывают на доминирование в их составе только двух элементов — C и H [7, 8]. Эти данные могут служить дополнительным доводом о возможности модельного представления системой $C-H$ флюидной фазы ультраосновных пород в верхней мантии.

МОДЕЛЬ ДЕТОНАЦИИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДОВ

Рабочий список веществ, потенциально возможных в равновесии в модели детонации углеводородных флюидов, включает следующие зависимые компоненты (всего 79): алканы (C_1-C_{20}) — 20, алкены (C_2-C_{16}) — 15, алкадиены — 3, алкины — 5, нафтены — 18, арены — 13, С (г), Н, H_2 , а также твердые фазы: графит и алмаз.

Более обширный список веществ в первой модели системы С-Н у Э. Б. Чекалюка [5], насчитывающий 220 соединений, объясняется тем, что Э. Б. Чекалюк включил в него большое число изомеров алканов, а также значительно расширил список алкенов. Но все эти вещества, как установлено предварительными расчетами, не оказывали влияния на результаты моделирования, поскольку их равновесные концентрации находятся или за пределами физически обнаруживаемых количеств, или в количествах значительно меньших, чем их нормальные аналоги.

Термодинамические свойства газовых компонентов взяты из уточненных баз RPS [9] и SWS [10]. RPS и SWS послужили основой создания специальной базы термодинамических данных, ориентированной на изучение взрывных процессов в земной коре и верхней мантии [11]. Экстраполяция стандартных термодинамических характеристик соединений за пределы температурной области, в которой они известны в базах RPS и SWS, производилась по уравнению теплоемкости Бермана [12]. Термодинамические свойства графита и алмаза определялись с помощью уравнения состояния по П. Густафсону [13]. Изотермические изменения термодинамических свойств газов по давлению от стандартного состояния рассчитывались по таблицам Бридвелда, Прауснитца [14] и Недоступа и др. [15]. Флюидная фаза рассматривалась как идеальная смесь реальных газов.

Все исследования выполнены с помощью программного комплекса Селектор-С [16]. Изобарно-изотермическое равновесие системы С-Н рассчитывалось минимизацией свободной энергии Гиббса в 13 точках геобаротермы (табл. 1), принятой Э. Б. Чекалюком. До глубины 230 км она соответствует геобаротерме докембрийских щитов, а ниже отклоняется в сторону высокой (по давлению) геобаротермы Н. Л. Добрецова, А. Г. Кирдяшкина [17], выходя за ее пределы ниже 460 км. Состав системы по независимым компонентам С и Н стехиометрически соответствует брутто-формуле $C_1H_{2,1}$. Выбор исходного состава $C_1H_{2,1}$ объясняется тем, что в системе С-Н, с избытком твердого углерода (графита или алмаза) флюидная фаза имеет атомное соотношение С-Н, близкое к 1 : 2,1. Определение температуры и давления детонации, состава продуктов распада, а также других термодинамических характеристик, проводились минимизацией минус энтропии системы С-Н в изохорических условиях и фиксированной внутренней энергией U .

Величина U — аддитивная функция внутренних энергий зависимых компонентов системы:

$$U = \sum_j x_j u_j, \quad j \in L,$$

где L — множество зависимых компонентов системы, x_j — мольное количество j -го зависимого компонента, u_j — эмпирическая функция внутренней энергии j -го зависимого компонента.

Энергетическая емкость МТУ определялась как разность между внутренней энергией на верхнем метастабильном уровне U_M и внутренней энергией в изобарно-изотермических условиях по геобаротерме в точке U_0 :

$$\Delta U = U_M - U_0.$$

На рис. 1 изображены графики изменения U в килокалориях на 1000 см³ (1 литр) МТУ, изотермически и неизотермически поднимающихся с глубин 624 км (точка 12 геобаротермы), 309 км (точка 9) и 141 км (точка 6). Потенциальная объемная энергетическая емкость МТУ — обозначим ее ΔU_{06} — достигает наибольшего значения на вполне определенной глубине независимо от глубины источника флюида.

В нашей модели инверсионный интервал соответствует примерно 30—90 км с максимумом в районе 62 км. Следует обратить внимание на крутое повышение снизу вверх и падение ΔU_{06} с резко

Таблица 1. Температура и глубина в тринадцати точках геобаротермы [5]

Номер точки	Глубина, км	Давление P , кбар	Температура T , °С	Номер точки	Глубина, км	Давление P , кбар	Температура T , °С
0	0	0,001	25	7	187	61	1327
1	3,3	1,0	127	8	237	80	1527
2	15	4,8	327	9	309	103	1727
3	34	10,5	527	10	390	133	1927
4	62	19,5	727	11	490	173	2127
5	99	31,0	927	12	624	228	2327
6	141	45,0	1127				

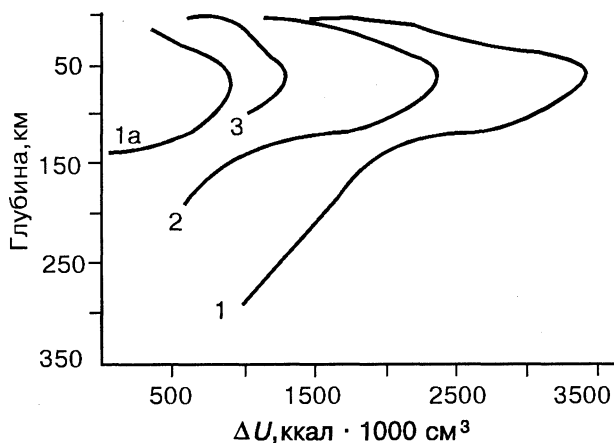


Рис. 1. Изменение объемной энергетической емкости мантийных тяжелых углеводородов, проникающих вверх из источников.

На глубине (км): 624 (1 — изотермический и 1а — неизотермический подъем); 309 и 141 (2 и 3 — изотермический подъем).

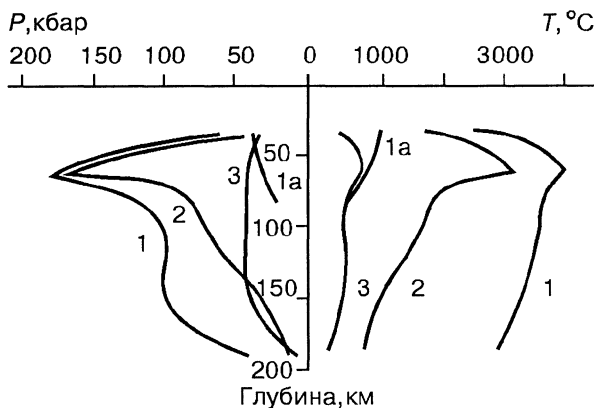


Рис. 2. Повышение температуры и давления относительно геобаротермы в результате детонации мантийных тяжелых углеводородов, восходящих из глубин (км):

624 (1 — изотермический подъем, 1а — неизотермический подъем); 309 и 141 (2 и 3 — изотермический подъем).

выраженным максимумом. Сама же величина $\Delta U_{об}$ определяется глубиной и режимом подъема флюида — изотермическим и неизотермическим. Чем глубже источник, тем больше $\Delta U_{об}$ на интервале пиковой концентрации химической энергии. В условиях неизотермического подъема флюида $\Delta U_{об}$ понижается.

На рис. 2 показаны величины относительного увеличения температуры и давления в очагах детонации МТУ, восходящих с глубин 624 км (точка 12), 309 и 141 км (точки 9 и 6). Температура, давление и продукты детонации в вышерасположенных точках рассчитывались в состоянии Чепмена-Жуге [18]. Изохорические условия определялись объемом метастабильной системы состава $C_1H_{2,1}$. За нулевой уровень отсчета графиков рис. 2 приняты температура и давление геобаротермы, представленной в табл. 1. В изотермическом подъеме МТУ сохраняют температуру в исходящих точках, в неизотермическом подъеме — каждая вышерасположенная точка имеет температуру по геобаротерме. В реальных условиях, наиболее вероятно промежуточные маршруты восходящих флюидов между верхним и нижним ограничениями по температуре.

В табл. 2 приведены основные параметры детонации МТУ на глубине 62 км (см. табл. 1, точка 4). С целью сравнения в этой же таблице даны параметры детонации стандартного ВВ — тринитротолуола.

В целом в количественном выражении энергетическая емкость МТУ на глубине инверсионного пика сопоставима с эталонным ВВ — тринитротолуолом. Избыточные температуры и давления в центре детонации очагов МТУ относительно их равновесных значений по геобаротерме также находятся в пределах тех цифр, которыми характеризуется детонация бризантных ВВ.

Наши оценки позволяют рассматривать детонацию МТУ в качестве одного из возможных механизмов землетрясений в литосфере в зонах глубинных разломов. Гипотетическая схема детонации МТУ, температура и давление в гипоцентрах землетрясений изображены на рис. 3. Радиусы

Таблица 2. Параметры детонации МТУ состава $C_1H_{2,1}$ на глубине 62 км и ТНТ

Параметры детонации	МТУ из глубины, км				ТНТ*
	624		309	141	
	I	II	I	I	
T, °C	4800	1400	4000	1500	3500
P, кбар	210	67	190	46	220
ΔU , ккал на 1 кг	2420	670	1707	927	1308
ΔU , ккал на 1000 см ³	3384	895	2437	1303	2134
Объем 1 кг в см ³	743	743	729	750	613

Примечание. Подъем: I — изотермический, II — неизотермический.

* Данные по [18].

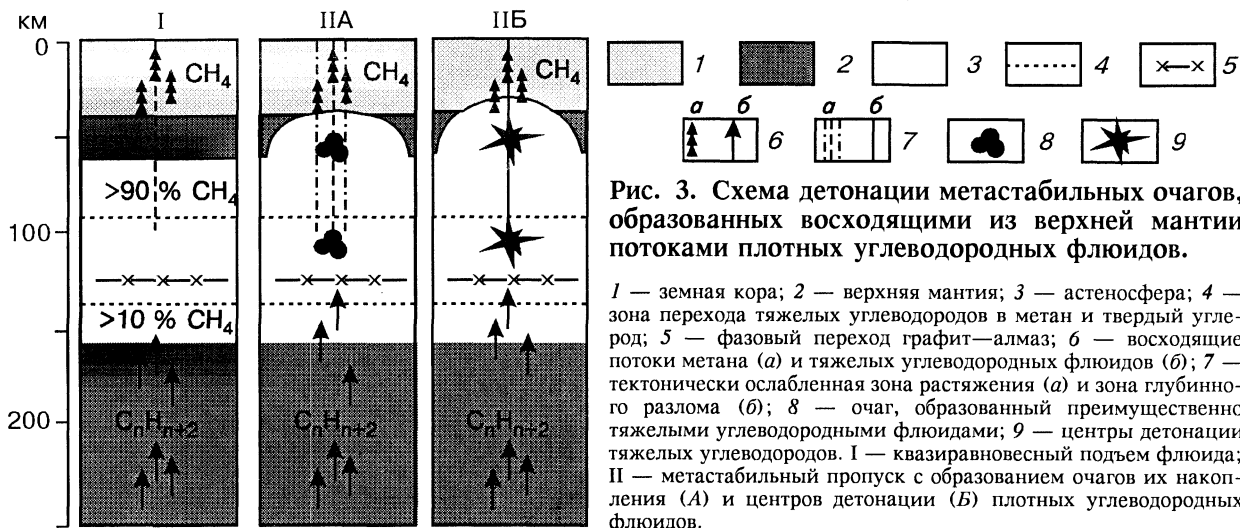


Рис. 3. Схема детонации метастабильных очагов, образованных восходящими из верхней мантии потоками плотных углеводородных флюидов.

1 — земная кора; 2 — верхняя мантия; 3 — астеносфера; 4 — зона перехода тяжелых углеводородов в метан и твердый углерод; 5 — фазовый переход графит—алмаз; 6 — восходящие потоки метана (а) и тяжелых углеводородных флюидов (б); 7 — тектонически ослабленная зона растяжения (а) и зона глубинного разлома (б); 8 — очаг, образованный преимущественно тяжелыми углеводородными флюидами; 9 — центры детонации тяжелых углеводородов. I — квазиравновесный подъем флюида; II — метастабильный пропуск с образованием очагов их накопления (А) и центров детонации (Б) плотных углеводородных флюидов.

и вес шаровых скопления МТУ, детонация которых могла бы высвободить энергию землетрясений с магнитудой 4,0; 5,39 и 6,78 единиц по формуле Ботты [19], приведены в табл. 3.

В настоящем сообщении мы ограничились рассмотрением только одного варианта модели детонации МТУ. Ясно, что энергетический потенциал очагов МТУ зависит от ряда факторов: исходного соотношения С и Н во флюиде; содержания других элементов, главным образом кислорода, азота и серы; глубины источника; величины перепада глубин между источником и вышерасположенным скоплением МТУ; режима подъема и степени метастабильной закалки МТУ в их скоплениях; профиля геобаротермы. Выявление характера и степени влияния этих факторов на параметры детонации МТУ — отдельная задача, которую еще предстоит решить. Тем не менее результаты по системе С—Н отражают существенные особенности процесса накопления и высвобождения энергии в верхней мантии и литосфере, связанные с восходящими потоками МТУ. Модель системы С—Н намечает контур, направление дальнейших исследований в более сложных системах.

Выбрав в качестве геохимических ВВ — тяжелые углеводороды, мы, конечно, не исключаем в перспективе проверку на „взрывчатость“ других веществ из потенциального списка предполагаемых составов и их композиций. Но как бы то ни было все эти вероятные петрологические объекты, так же как и тяжелые углеводороды, должны будут пройти тщательную термодинамическую проверку с помощью Селектора-С [16].

О ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В последнее десятилетие отмечен значительный прогресс в изучении термодинамических свойств газов в области высоких температур и давлений методами статических и ударно-волновых экспериментов, теоретическими расчетами и обобщениями [14, 15, 20—27]. Показано, что экспериментальные данные и расчетные оценки состава газовых смесей достаточно хорошо совпадают между собой в интервале *PT*-параметров земной коры и верхней мантии [28, 29].

Таким образом, сейчас к проблеме достоверности термодинамических моделей газовых систем в геобаротермических условиях земной коры и верхней мантии можно подойти количественно, если

Таблица 3. Вес и радиусы шаровых скопления МТУ и ТНТ, высвобождающих в процессе их детонации энергию в 10^{18} , 10^{20} и 10^{22} эрг

ΔU , эрг	1		1a		2		3		ТНТ	
	R	m	R	m	R	m	R	m	R	m
10^{18}	1,4	9,5	2,2	36	1,6	13,4	2,0	22,5	1,7	18,3
10^{20}	6,7	950	10,4	3600	7,5	1345	9,2	2246	7,8	1830
10^{22}	31,0	95 000	48,3	360 000	34,6	134 500	42,5	224 650	36,1	183 000

Примечание. Источник МТУ на глубине: 1 — 624 км, изотермический подъем; 1a — 624 км, неизотермический подъем; 2 — 309 км, изотермический подъем; 3 — 141 км, изотермический подъем флюидов. Детонация на глубине 62 км. R — радиус, м; m — масса, т.

вместо фиксированных значений входных термодинамических параметров задать интервалы их возможных значений. Эти интервалы могут определяться из существующих оценок, объективно характеризующих реальную точность входных термодинамических параметров.

Поэтому, чтобы оценить надежность результатов моделирования в системе С—Н, специально изучено влияние на точность расчетов возможных ошибок исходных термодинамических данных: изобарно-изотермических потенциалов образования газовых компонентов, а также графита и алмаза в стандартных условиях ($\Delta G_{f_{298}}^{\circ}$) и коэффициентов фугитивности газов (γ).

Именно неопределенность этих двух параметров вносит основной вклад в погрешность эмпирических значений химических потенциалов зависимых компонентов (v), от которой зависит неопределенность выходных параметров термодинамических моделей [30, 31].

Условимся далее оценку относительной средней квадратичной ошибки среднего арифметического называть просто относительной погрешностью или относительной ошибкой среднего. Индивидуальные относительные погрешности каждого r -го входного параметра определяются по формуле

$$S_r = \Delta_r / y_r, \quad r = 1, \dots, n(k),$$

где S_r — относительная погрешность r -го параметра; $n(k)$ — общее число входных параметров, заданных в недетерминированном виде, т. е. интервалами их возможных значений; y_r — величина r -го параметра; Δ_r — погрешность r -го параметра.

Принято, что термодинамические параметры характеризуются погрешностью, которая определяется формулой:

$$\Delta r = 2 \cdot \frac{S_r}{\sqrt{m}},$$

где S_r — оценка квадратичного отклонения r -го параметра из выборки, состоящей из m определений (измерений). Если конкретное значение S_r неизвестно, то Δ_r может задаваться „в среднем“, исходя из эмпирического опыта, например, по статистической выборке погрешностей в базе термодинамических данных.

Величина относительной погрешности изобарно-изотермических потенциалов образования газовых компонентов в стандартных условиях ($\Delta G_{f_{298}}^{\circ}$) в согласованных базах не превышает 1 %. В области высоких температур погрешность эмпирических функций химических потенциалов зависимых компонентов — величина v — увеличивается как за счет ограниченных аппроксимирующих возможностей уравнений теплоемкостей, так и из-за их неточной экстраполяции выше той верхней температурной границы, которая дана в базах RPS и SWS. Но даже с учетом этого вклада, относительная ошибка v не будет превышать 3 % в температурном интервале 1000—2000 °С. В области низких температур и давлений вклад в общую погрешность функции v ошибок коэффициентов фугитивности меньше вклада погрешностей $\Delta G_{f_{298}}^{\circ}$ и уравнений теплоемкостей, с помощью которых рассчитывается приращение энергии Гиббса по температуре. Но в области высоких температур и давлений удельный вес погрешностей γ сопоставим с ошибкой $\Delta G_{f_{298}}^{\circ}$ и уравнениями теплоемкости и может даже превышать их. Рассмотрим этот вопрос немного подробнее.

Неопределенность коэффициентов фугитивности газов зависит от метода их расчета по уравнениям состояния и от принятой модели смешения компонентов газовой фазы. Относительная погрешность расчета коэффициентов фугитивности индивидуальных газов в области 1000 бар по рекомендованным уравнениям состояния не превышает 3 % у неполярных газов и 5—10 % у полярных. В области высоких давлений относительная погрешность у полярных газов может достигать 20 % [9, 32].

По оценке Бридвельда и Прауснитца [14], относительная погрешность определения коэффициентов фугитивности газов по их таблицам, охватывающих область в пределах T_r от 1 до 50 ($T_r = T/T_c$, где T_r — приведенная температура, T — температура в К, T_c — критическая температура) и P_r от 1 до 2000 ($P_r = P/P_c$, где P_r — приведенное давление, P — давление, P_c — критическое давление), составляет 4—12 %.

Конечно, желательно иметь более точную модель неидеальной смеси реальных газов. К сожалению, результаты исследований по разработке надежных моделей неидеальных смесей реальных газов в области высоких температур и давлений не дают пока оснований для принятия их в качестве рабочих методов расчета коэффициентов фугитивности многокомпонентных газовых смесей.

Какова же будет относительная погрешность расчета коэффициентов фугитивности газов, если не учитывать поправки на неидеальность смешения, т. е. если принять модель идеальной газовой смеси? Воспользуемся сопоставлением экспериментально определенных концентраций шести газов

в их смеси с расчетом по различным уравнениям состояния и различным моделям смешения в интервале 900—1150 °С и 5—15 кбар [28]. Пересчитав данные, представленные этими авторами, на вариацию относительных погрешностей коэффициентов фугитивности (принимая, что отсчетное состояние — экспериментальные результаты) по 64 точкам, получаем относительную погрешность в $21 \pm 2 \%$.

Сопоставление результатов экспериментов [28] по определению концентраций шести газов (H_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_6 , CO и CO_2) в их смесях в интервале 900—1150 °С и 5—15 кбар с расчетами по моделям идеальной смеси реальных газов и модели неидеальной смеси на основе уравнений состояния Ридлиха—Квонга показало, что последняя модель не приводит к улучшению воспроизводимости экспериментальных результатов. Более того, в целом модели идеальной смеси реальных газов лучше согласуются с экспериментами по сравнению с моделью неидеальной смеси по уравнению состояния Ридлиха—Квонга.

Недавно опубликовано уравнение состояния DMW [27] смеси девяти газов $H_2O—CO_2—CH_4—N_2—CO—H_2—O_2—H_2S—Ar$, охватывающее область до 2800 К и 300 кбар. Воспользовавшись этим уравнением, мы сделали оценку относительной погрешности коэффициентов фугитивности газов по модели идеальной смеси реальных газов без учета поправок на эффект смешения в парных смесях $H_2O—CO_2$, $CO_2—N_2$, $CH_4—CO_2$ и в тройной смеси $CO_2—N_2—CH_4$. Расчеты по уравнению DMW показывают, что относительная погрешность γ составляет в среднем не более 10 %, если принять за отсчетный уровень величину коэффициента фугитивности чистого газа. Еще один пример. Модель смеси реальных газов в системе $C—H—O—S$ с учетом их бинарных взаимодействий [25] в области до 2000 °С и 20 кбар также нуждается в тщательной перепроверке.

Можно сказать, что если в области низких и умеренных температур и давлений (до $T_r \leq 4$ и $P_r \leq 10$) существуют апробированные методы учета неидеальности газовых смесей [9, 33], то в области высоких температур и сверхвысоких давлений ($1000 \leq T \text{ °С} \leq 5000$ и $10 \leq P \text{ кбар} \leq 400$) такие методы еще только предстоит разработать. Поэтому в настоящее время модель идеальной смеси реальных газов в применении к PT -условиям земной коры и верхней мантии является предпочтительной.

Чтобы определить влияние неопределенности входных данных на результаты моделирования, расчеты проводились с 79 недетерминированными $\Delta G_{f_{298}}^\circ$ и 77 их коэффициентами фугитивности газов. У графита и алмаза принято $\gamma = 1$. Все 156 элементов неопределенности рассматривались как независимые друг от друга величины. До 30 кбар у $\Delta G_{f_{298}}^\circ$ относительная погрешность принята равной 3 %, а у натуральных логарифмов коэффициентов фугитивности ($\ln \gamma$) 25 %. Свыше 30 кбар — соответственно 5 и 30 %. Эти диапазоны с большим запасом перекрывают возможные погрешности $\Delta G_{f_{298}}^\circ$ с учетом приращения изобарно-изотермического потенциала по температуре и погрешности коэффициентов фугитивности, даже если принимать во внимание те ошибки, которые могут быть связаны с принятой нами моделью идеальной смеси реальных газов, в которой не вводятся поправки на эффект смешения. То есть мы исходили из самых осторожных и неблагоприятных предположений о диапазоне неопределенности входных данных. Сама процедура исследования робастности модели системы $C—H$ проводилась методом равномерного сканирования зоны неопределенности по схеме Л. С. Беляева [34], адаптированной к задачам термодинамического моделирования. Компьютерные эксперименты показали, что систематически устойчивые результаты на выходе можно получить, используя 127 сканирующих точек в 157-мерном единичном гиперкубе по алгоритму Б. И. Белова [35].

Расчеты были осуществлены во всех точках геобаротермы (см. табл. 1). Относительная погрешность определения внутренней энергии до глубины 34 км (см. табл.1, точка 3) не превышает 1 %. С увеличением глубины погрешность увеличивается, но не превышает 2 %. Удвоенная относительная погрешность определения внутренней энергии составит 4 %. С такой ошибкой точность расчета температуры и давления детонации МТУ в табл. 2 не превысит соответственно $\pm 25 \text{ °С}$ и $\pm 6 \text{ кбар}$. Увеличение погрешности определения внутренней энергии до 10 %, что является предельной величиной погрешности внутренней энергии, взятой „с запасом“, увеличивает ошибку расчета температуры и давления детонации МТУ (см. табл. 2) до $\pm 50 \text{ °С}$ и $\pm 12 \text{ кбар}$. Таким образом, даже в предположении об очень широком диапазоне неопределенности $\Delta G_{f_{298}}^\circ$ и γ , за пределы которого заведомо не выходят значения химических потенциалов зависимых компонентов системы $C—H$, мы получаем достаточно надежную оценку внутренней энергии системы $C—H$ в равновесном и метастабильном состоянии, а также параметров детонации МТУ. Это уровень хороших инженерных расчетов. Исследуя систему $C—H$ в режиме недетерминированного задания входных термодинамических данных, мы приходим к выводу, что та точность $\Delta G_{f_{298}}^\circ$ и γ , с которой они могут

определяться в настоящее время, не оказывает принципиального влияния на результаты термодинамического моделирования. Но этот вывод относится к конкретной задаче — определению параметров детонации МТУ в системе С—Н. Чтобы сделать аналогичный вывод применительно к другим задачам, необходимо использование специального режима моделирования с недетерминированным заданием входных термодинамических данных, с анализом влияния неопределенности входной информации на неопределенность искомой.

В нашем случае — модели системы С—Н — решающее значение имеют как раз не погрешности $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ и γ , а полнота списка исходных веществ системы С—Н. К сожалению, после Э. Б. Чекалюка в моделях системы С—Н и С—Н—О список задавался сокращенным — без введения тяжелых углеводородов [6]. Это та самая деталь, которая мешала воспроизведению результатов Э. Б. Чекалюка другими исследователями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Энергетическая емкость восходящих потоков метастабильных углеводородных флюидов характеризуется отчетливо выраженным максимумом по профилю геобаротермы в интервале глубин 20—90 км. В зависимости от режима подъема — изотермического или неизотермического — и величины перепада глубин между источником и вышерасположенным очагом скопления метастабильных тяжелых углеводородов, их объемная энергетическая емкость может достигать уровня стандартного взрывчатого вещества — тринитротолуола. Бескислородная детонация таких метастабильных очагов углеводородов также сопоставима по мощности и параметрам Чепмена—Жуге с энергетическими характеристиками землетрясений.

Таким образом, восходящий поток метастабильно заторможенного углеводородного флюида это не только „рабочее тело“ технической термодинамики, но и вероятный концентратор химической энергии в понятиях химической термодинамики, высвобождение которой даст дополнительный источник энергии в каналах флюидопроводников, соединяющих земную кору с верхней мантией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 97-05-65796 и 97-05-96414).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаров В. И. Тектоническое землетрясение как неравновесный термодинамический процесс разрушения горных пород (к проблеме смены парадигмы сейсмологии) // Физика Земли, 1992, № 5, с. 121—127.
2. Семененко Н. П. Кислородно-водородная модель Земли. Киев, Наук. думка, 1990, 248 с.
3. Zubkov V. S., Karpov I. K. Impulse sources of energy in hot fields // L. P. Zonenshain Mem. Conf. Plate Tecton., Moscow, Nov. 17—20, 1993: Prog. and Abstr. M., Kiel, 1993, p. 167—168.
4. Маракушев А. А., Богатырев О. С., Феногенов А. Д. и др. Импактогенез и вулканизм // Петрология, 1993, т. 1, № 6, с. 571—595.
5. Чекалюк Э. Б. Нефть верхней мантии. Киев, Наук. думка, 1967, 254 с.
6. Карпов И. К., Зубков В. С., Степанов А. Н., Бычинский В. А. Римейк термодинамической модели системы С—Н Э. Б. Чекалюка // Докл. РАН, 1998, т. 358, № 2, с. 222—225.
7. Петерсилье И. А. Органическое вещество в изверженных и метаморфических горных породах Кольского полуострова // Химия земной коры. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 48—62.
8. Abrajano T. A., Sturchio N. C., Kennedy B. M. et al. Geochemistry of reduced gas related of serpentinization of Zambales ophiolite, Philippines // Appl. Geochem., 1990, v. 5, p. 625—630.
9. Рид Р., Прауснитц Дж., Шервуд Д. Свойства газов и жидкостей. Л., Химия. 1982, 591 с.
10. Сталл Д., Вестрем Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., Мир, 1971, 807 с.
11. Зубков В. С., Карпов И. К. Формирование термодинамической базы данных системы Н—С—Н—О с целью моделирования взрывных процессов в мантии и земной коре // Российский фонд фундаментальных исследований в Сибирском регионе: Земная кора и мантия: Тез. докл. Т. 2. Иркутск, 1995, с. 48—49.
12. Berman R. G. Internally — consistent thermodynamic data for mineral in the system $\text{Na}_2\text{O}—\text{K}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{MgO}—\text{FeO}—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2—\text{TiO}_2—\text{H}_2\text{O}—\text{CO}_2$ // J. Petrol., 1988, v. 29, № 2, p. 455—522.
13. Gustafson P. An evolution of the thermodynamic properties and the P, T phase diagram of carbon // Carbon, 1986, v. 24, № 2, p. 169—176.
14. Breedveld G. J. E., Prausnitz J. M. Thermodynamic properties of supercritical fluids and their mixtures at very high pressures // AIChE J., 1973, v. 19, № 4, p. 783—796.

15. Недоступ В. И., Галькевич Е. П., Каминский Е. С. Термодинамические свойства газов при высоких температурах и давлениях. Киев, Наук. думка, 1990, 196 с.
16. Chudnenko K. V., Karpov I. K., Vychinski V. A., Kulik D. A. Current status of the Selektor software package // Proc. of the 8-th Inter. Symp. on Water-Rock Interaction -WRI-8 /Vladivostok (Russia) 15—19 August 1995. Rotterdam, 1995, p. 725—727.
17. Добрецов Н. Л., Кирдяшкин А. Г. Глубинная геодинамика. Новосибирск, ОИГГМ РАН, 1994, 299 с.
18. Фингер М., Ли Е., Хелм Ф. и др. Влияние элементарного состава на детонационные свойства ВВ // Детонация и взрывчатые вещества. М., Мир, 1981, с. 52—75.
19. Ботт М. Внутреннее строение Земли. М., Мир, 1974, 373 с.
20. Saxena S. K., Fei Y. High pressure and high temperature fluid fugacities // Geochim. Cosmochim. Acta, 1986, v. 51, № 4, p. 783—791.
21. Saxena S. K., Fei Y. The pressure-volume-temperature equation of hydrogen // Geochim. Cosmochim. Acta, 1988, v. 52, p. 1195—1196.
22. Belonoshko A., Saxena S. K. A molecular dynamics study of the pressure-volume-temperature properties of supercritical fluids: II. CO, CH₄, CO₂, O₂ and H₂ // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, v. 55, p. 3191—3208.
23. Mader U. K., Berman R. G. An equation of state for carbon dioxide to high pressure and temperature // Amer. Miner., 1991, v. 76, p. 1547—1559.
24. Holland T., Powell R. A Compensated-Redlich-Kwong equation (CORK) for volumes and fugacities of CO₂ and H₂O in the range 1 bar to 50 kbar and 100—1600 °C // Contrib. Mineral. Petrol., 1991, v. 109, p. 265—273.
25. Shi P., Saxena S. K. Thermodynamic modeling of the C—H—O—S fluid sistem // Amer. Miner., 1992, v. 77, p. 1038—1049.
26. Sterner-Kenneth S. M., Pitzer S. An equation of state for carbon dioxide valid from zero to extreme pressures // Contrib. Mineral. Petrol., 1994, v. 117, p. 362—374.
27. Duan Z., Moller N., Weare J. H. A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties // Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, v. 60, № 7, p. 1209—1216.
28. Jakobsson S., Oskarsson N. Experimental determination of fluid composition in the system C—O—H at high *P* and *T* and low *f*_{O₂} // Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, v. 54, p. 355—362.
29. Федоров И. И., Чепуров А. И., Осоргин Н. Ю. и др. Моделирование компонентного состава флюида С—О—Н в равновесии с графитом и алмазом при высоких температурах и давлениях // Геология и геофизика, 1992, № 4, с. 72—79.
30. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск, Наука, 1981, 248 с.
31. Karpov I. K., Chudnenko K. V., Kulik D. A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms // Amer. J. Sci., 1997, v. 297, № 8, p. 767—806.
32. Мельник Ю. П. Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса // Киев, Наук. думка, 1978, 151 с.
33. Plocker U., Knapp H., Prausnitz J. M. Calculation of high-pressure-vapor-liquid equilibria from a corresponding-states correlation with emphases on asymmetric mixtures // Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 1978, v. 17, № 3, p. 324—332.
34. Беляев Л. С. Решение сложных оптимизационных задач в условиях неопределенности. Новосибирск, Наука, 1978, 128 с.
35. Белов Б. И., Беляев Л. С., Логачев В. Н., Сандимиров В. П. Отбор заданного числа точек, равномерно расположенных в *n*-мерном кубе // Вопросы построения АИСУ развитием ЭЭС. Вып. 1. Учет неопределенности исходной информации. Иркутск, Изд-во Сибирского энергетич. ин-та, 1973, с. 78—83.

Рекомендована к печати 15 октября 1997 г.
В. Н. Шарповым

Поступила в редакцию 14 апреля 1997 г.,
после доработки — 21 августа 1997 г.