

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ И ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

И. К. Карпов, В. С. Зубков, А. Н. Степанов\*, В. А. Бычинский, М. В. Артименко

*Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, Фаворского, 1а, Россия  
\*ВНИГРИ РОСКОМНЕДРА РАН, 191104, Санкт-Петербург, Литейный просп., 39, Россия*

На основе термодинамического моделирования углеводородной системы С-Н с избытком твердого углерода установлено существование в верхней мантии узкой зоны перехода тяжелые углеводороды—метан (ТУ-СН<sub>4</sub>). На графике *T-P* она пересекается с линией фазового перехода алмаз—графит и „горячей“ геобаротермой океанической коры, отклоняясь от нее в сторону более высоких давлений в направлении „холодных“ континентальных геобаротерм. Ниже этой полосы ТУ находятся в термодинамически равновесном состоянии, а выше они термодинамически неустойчивы и превращаются в метан с небольшой примесью ближайших гомологов, водород плюс твердый углерод в виде алмаза и(или) графита. От поверхности Земли до зоны перехода ТУ могут существовать лишь в метастабильном состоянии.

В качестве количественной характеристики уровня метастабильности берется объемная энергетическая емкость  $\Delta U_{об}$ . Она рассчитывается как разность между внутренней энергией углеводородной системы в метастабильном и термодинамически равновесном состояниях, отнесенной к 1000 см<sup>3</sup> метастабильного вещества. У большинства устойчивых метастабильных веществ, в том числе и у ТУ, в *T-P* условиях поверхности Земли  $\Delta U_{об}$  не превышают 150—200 ккал. Если  $\Delta U_{об}$  больше 300—500 ккал, метастабильное состояние становится неустойчивым.

В интервале 7—120 км  $\Delta U_{об}$  ТУ превышает 300—500 ккал и может достигать на глубине 60—120 км величины 1000—2640 ккал. Последние цифры сопоставимы с энергетической емкостью взрывчатых веществ.

Нисходящий поток ТУ не может преодолеть верхнюю границу энергетического барьера, расположенного на глубине 7—10 км, поскольку скорость погружения осадочных пород в этих условиях меньше скорости превращения метастабильных ТУ в метан с примесью других газов и в твердый углеродистый респит. Восходящий поток мантийных ТУ, проходя через энергетический барьер, разлагается на термодинамически равновесные компоненты: метан с примесью ближайших гомологов, водород и твердый углерод — алмаз и(или) графит. По глубинным разломам мантийный поток подпитывает газовые резервуары в осадочных породах, которые перекрывают кристаллический фундамент.

Если по ходу своего подъема мантийный поток ТУ образует промежуточные очаги в виде временных неустойчивых метастабильных скоплений, то их последующая детонация может вызвать сейсмическую активность в зонах глубинных разломов.

Возможен вариант и быстрого прорыва мантийного потока ТУ через энергетический барьер по „холодному“ маршруту в осадочный чехол и в трещиноватые породы фундамента. В таких случаях происходит консервация метастабильных ТУ, если их скопления локализируются выше верхней границы энергетического барьера.

*Тяжелые углеводороды, метан, геобаротерма, объемная энергетическая емкость.*

### A THERMODYNAMIC CRITERION OF METASTABLE STATE OF HYDROCARBONS IN THE EARTH'S CRUST AND UPPER MANTLE

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

Thermodynamic modeling of the hydrocarbon system C-H with excess solid carbon permitted establishment of a narrow zone of heavy-hydrocarbons—methane (HH—СН<sub>4</sub>) conversion in the upper mantle. In the *T-P* plot it crosses the line of the diamond—graphite phase transition and the «hot» geobarotherm for oceanic crust, deviating from the latter toward high pressures in the direction of «cold» continental geobarotherms. Below this zone, HH are in thermodynamic equilibrium, and above it they are thermodynamically unstable and convert into methane (with some admixtures of its next homologues), hydrogen, and solid carbon in the form of diamond and/or graphite. From the Earth's surface to the conversion zone, HH can exist only in metastable state.

A volume energy capacity  $\Delta U_{vol}$  is used as a quantitative characteristics of a metastability level. It is calculated as the difference between the internal energies of hydrocarbon system in metastable and thermodynamically equilibrium states per 1000 cm<sup>3</sup> of the metastable matter. Most of metastable substances, including HH, have  $\Delta U_{vol}$  no greater than 150-200 kkal under the *T-P* conditions of the Earth's surface. When  $\Delta U_{vol}$  exceeds 300-500 kkal, the metastable state becomes unstable.

In the depth range of 7-120 km,  $\Delta U_{vol}$  of HH is greater than 300-500 kkal and can reach 1000-2640 kkal at a depth of 60-120 km. These values are close to the energy capacity of explosives.

The descending flow of HH cannot overcome the upper boundary of energy barrier localized at a depth of 7-10 km, because the rate of sedimentary-rock sinking under these conditions is lower than the rate of conversion of metastable HH into methane with admixtures of other gases and into solid carbon-bearing restite. The ascending flow of mantle HH, when passing through the energy barrier, decomposes into thermodynamically equilibrium components: methane (with admixtures of its next homologues), hydrogen, and solid carbon — diamond and/or graphite. When transferring along deep faults, the mantle flow feeds gas reservoirs in the sedimentary rocks which overlie the crystalline basement.

If the ascending mantle HH flow forms intermediate chambers in the form of temporary metastable accumulations, their subsequent detonation can cause seismic activity in zones of deep faults.

The mantle HH flow may also rapidly pass through the energy barrier, by the «cold» route, into the sedimentary cover and fractured basement rocks. In this case, metastable HH are conserved if their accumulations are localized above the upper boundary of the energy barrier.

*Heavy hydrocarbons, methane, geobarotherm, volume energy capacity*

## ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящей статьи — не продолжение полемики о биогенном и (или) абиогенном происхождении природных углеводородов. Еще одно критическое копье, сломенное в споре о том, что такое нефть и газ вряд ли сможет добавить чего-либо нового и существенного к тому, что было уже сказано и пересказано по этому поводу в последние три десятилетия [1—52]. Наша цель иная: найти те количественные термодинамические ограничения, которые управляют устойчивым (в масштабах геологического времени) метастабильным существованием природных углеводородов независимо от их происхождения в земной коре и верхней мантии.

В осадочном чехле земной коры скопления нефти и газоконденсата размещаются до глубины 3—6 км, а месторождения газа до глубины 8—10 км [24, 41, 53]. В масштабе геологического времени природные углеводороды претерпевают геохимические фиксируемые превращения, направленные к их конечным продуктам распада: метану и твердому углероду. По ориентировочным оценкам у нефтяных углеводородов период полураспада в интервале 170—230 °С составляет 220 млн лет [42, 44, 54]. Этот температурный интервал соответствует глубине 8—12 км, т. е. низам осадочного чехла земной коры. Скорость превращений резко возрастает с повышением температуры. В зоне перехода от земной коры к верхней мантии в диапазоне 300—500 °С период полураспада измеряется от суток до десятков тысяч лет [44], что делает невозможным длительное существование здесь очагов скопления тяжелых углеводородов. Таким образом, продолжительное, в масштабах геологического времени, сохранение или быстрый распад природных углеводородов контролируется кинетикой их превращения в термодинамически равновесные газообразные и твердые вещества: метан с примесью этана и бутана, водород, твердый углерод. Но кинетическая устойчивость углеводородных систем непосредственно связана с их термодинамическими свойствами — величинами энергетического перепада между данным метастабильным и конечным равновесным состояниями. Иначе говоря, термодинамические свойства накладывают жесткие ограничения на кинетические параметры, с помощью которых описывается химическое превращение во времени [55]. Распространенное мнение о том, что термодинамика указывает только направление процесса в сторону уменьшения или увеличения соответствующего термодинамического потенциала, но не накладывает ограничения на скорость процесса, с позиций современных представлений о связи макрокинетики с термодинамикой кажется нам слишком категоричным. Привлекая дополнительную информацию путем сопоставления эмпирических рядов устойчивости веществ с их термодинамическими характеристиками, можно прийти к обоснованным выводам и о пределах метастабильной сохранности метастабильных природных систем. Попросту говоря, можно дать ответ, почему одни метастабильные соединения в природе устойчивы в масштабах геологического времени, а другие нет. В настоящей статье мы попытались оценить уровень метастабильности углеводородов по профилю геобаротерм от поверхности земли до верхней мантии с помощью разработанного нами метода минимизации термодинамических потенциалов [56, 57].

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Чтобы не усложнять задачу, ограничимся рассмотрением системы С-Н. Несмотря на свою простоту, она тем не менее может отобразить наиболее характерные особенности превращения углеводородов в различных условиях их существования в природе.

Рабочий список веществ, потенциально возможных в равновесии, включает следующие газовые компоненты: алканы и изоалканы ( $C_1$ - $C_{20}$ ) — 20, алкены и изоалкены ( $C_2$ - $C_{16}$ ) — 15, алкадиены — 3, алкины — 5, нафтены — 18, арены — 13,  $C(r)$ ,  $H(r)$ ,  $H_2(r)$ , а также твердые фазы — графит и алмаз. Таким образом, всего 79 индивидуальных веществ (табл. 1). Дальнейшее расширение списка веществ, потенциально возможных в равновесии, с включением в него большего числа изомеров, алкенов не оказывает, как было установлено предварительными экспериментальными расчетами, влияния на результаты моделирования, поскольку их концентрация в равновесных решениях находится за пределами физически обнаруживаемых величин или в количествах значительно меньших, чем веществ базового списка.

Экстраполяция стандартных характеристик органических соединений за пределы температурных областей, в которых они известны в использованных нами базах исходных данных RPS [58] и

Таблица 1.

Список зависимых компонентов газовой фазы модели системы С-Н

Углеводороды (74)			
Алканы (20)			
$\text{CH}_4$	Метан	$\text{C}_5\text{H}_8$	1,4-пентадиен
$\text{C}_2\text{H}_6$	Этан	Алкины (5)	
$\text{C}_3\text{H}_8$	Пропан	$\text{C}_2\text{H}_2$	Ацетилен
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	Бутан	$\text{C}_3\text{H}_4$	Пропин
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	Пентан	$\text{C}_4\text{H}_6$	1-бутин
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	Гексан	$\text{C}_5\text{H}_8$	1-пентин
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	Гептан	$\text{C}_4\text{H}_4$	Винилацетилен
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	Октан	Циклоалканы и циклоалкены (18)	
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	Нонан	$\text{C}_3\text{H}_6$	Циклопропан
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан	$\text{C}_4\text{H}_8$	Циклобутан
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	Ундекан	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	Циклопентан
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Додекан	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	Метилциклопентан
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	Тридекан	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	Циклогексан
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	Тетрадекан	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	Циклогептан
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	Пентадекан	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	Этилциклопентан
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Гексадекан	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	Метилциклогексан
$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	Гептадекан	$\text{C}_8\text{H}_{16}$	Пропилциклопентан
$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	Октадекан	$\text{C}_8\text{H}_{16}$	Этилциклогексан
$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	Нонадекан	$\text{C}_8\text{H}_{16}$	1,2-диметилциклогексан
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Эйкозан	$\text{C}_9\text{H}_{18}$	Пропилциклогексан
Алкены (15)		$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	Бутилциклогексан
$\text{C}_2\text{H}_4$	Этилен	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	1-циклопентилгептан
$\text{C}_3\text{H}_6$	Пропен	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$	1-циклопентилдекан
$\text{C}_4\text{H}_8$	1-бутен	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	1-циклогексилдекан
$\text{C}_5\text{H}_{10}$	1-пентен	$\text{C}_5\text{H}_8$	Циклопентен
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	1-гексен	$\text{C}_6\text{H}_{10}$	Циклогексен
$\text{C}_7\text{H}_{14}$	1-гептен	Арены (13)	
$\text{C}_8\text{H}_{16}$	1-октен	$\text{C}_6\text{H}_6$	Бензол
$\text{C}_9\text{H}_{18}$	1-нонен	$\text{C}_7\text{H}_8$	Толуол
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	1-децен	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	Этилбензол
$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	1-ундецен	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	М-ксилол
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	1-додецен	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	О-ксилол
$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$	1-тридецен	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	П-ксилол
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	1-тетрадецен	$\text{C}_9\text{H}_{12}$	Пропилбензол
$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$	1-пентадецен	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	Нафталин
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	1-гексадецен	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	Бутилбензол
Алкадиены (3)		$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	1-метилнафталин
$\text{C}_3\text{H}_4$	Пропадиен	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	Дифенил
$\text{C}_4\text{H}_6$	1,2-бутадиен	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	Антрацен
		$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	Фенатрен
		Неорганические газы (3)	
$\text{H}_2$	Водород	$\text{H}$	Газ
		$\text{C}$	Газ

Примечание. В скобках — число соединений.

SWS [59], производилась по уравнению теплоемкости Роберта Бермана [60]. Термодинамические свойства графита и алмаза определялись по уравнению состояния Густафсона [61]. Изотермические изменения термодинамических свойств газов по давлению от стандартного состояния ( $P = 1$  бар) рассчитывались по таблицам Г. Бридвильда и Дж. Праусница [62], расширенных нами в область более высоких давлений по обобщенным данным В. И. Недоступа и др. [63]. Избыточные термодинамические функции углеводородных газов и жидкостей вне области действия уравнения состояния Ли-Кеслера [64] и табличных данных Г. Бридвильда и Дж. Праусница [62] и В. В. Недоступа и др. [63] рассчитывались по эмпирическим корреляциям в приведенных параметрах, эталонированных по термодинамическим свойствам воды [65]. Все эти корреляции включены в программный комплекс Селектор-С [66] в виде специального программного модуля FGL (Fluid — Gas — Liquid), с помощью которого рассчитываются термодинамические свойства газов и углеводородных жидкостей в широкой области температур и давлений. Все расчеты выполнены методом минимизации термодинамических потенциалов с помощью программного комплекса Селектор-С [56, 66] по модели идеальной смеси реальных газов.

В качестве меры термодинамической устойчивости возьмем разность  $\Delta U$  между внутренней энергией системы в метастабильном состоянии  $U_M$  и внутренней энергией этой же системы в равновесии  $U_0$ , считая, что температура и давление определяются профилем геобаротермы:

$$\Delta U = U_M - U_0, \quad (1)$$

где  $U_M$  и  $U_0$  — аддитивные функции внутренних энергий зависимых компонентов системы:

$$U_M = \sum_j u_j^M x_j^M, \quad j \in L, \quad (2)$$

$$U_0 = \sum_j u_j^0 x_j^0, \quad j \in L. \quad (3)$$

Здесь  $L$  — множество зависимых компонентов системы;  $x_j^M$  — мольное количество  $j$ -го зависимого компонента системы, находящейся в метастабильном состоянии;  $x_j^0$  — мольное количество  $j$ -го зависимого компонента системы, находящейся в равновесном состоянии;  $u_j^M$   $u_j^0$  — эмпирические функции внутренней энергии  $j$ -го зависимого компонента соответственно в метастабильном и равновесном состояниях.

Эмпирические функции внутренней энергии зависимых компонентов рассчитываются по их эмпирическим функциям — энтальпии и мольным объемам:

$$u_j^M = (\Delta H_{f, 298}^0)_j^M + (H_T^0 - H_{298}^0)_j^M + (H_{T, P} - H_T^0)_j^M - P v_j^M, \quad (4)$$

$$u_j^0 = (\Delta H_{f, 298}^0)_j^0 + (H_T^0 - H_{298}^0)_j^0 + (H_{T, P} - H_T^0)_j^0 - P v_j^0. \quad (5)$$

Здесь  $(\Delta H_{f, 298}^0)_j^M$  и  $(\Delta H_{f, 298}^0)_j^0$  — энтальпии образования 1 моля  $j$ -го зависимого компонента из термохимически простых веществ,  $T = 298,15$  К,  $P = 1$  бар;  $(H_T^0 - H_{298}^0)_j^M$  и  $(H_T^0 - H_{298}^0)_j^0$  — приращение энтальпии от 298,15 К до  $T$  К,  $P = 1$  бар  $j$ -го зависимого компонента;  $(H_{T, P} - H_T^0)_j^M$  и  $(H_{T, P} - H_T^0)_j^0$  — изотермическое приращение энтальпии от 1 до  $P$  бар  $j$ -го зависимого компонента;  $v_j^M$  и  $v_j^0$  — объем одного моля  $j$ -го зависимого компонента;  $P$  — давление.

Величина  $\Delta U$ , отнесенная к объему системы в метастабильном состоянии, дает наиболее полное представление об энергетическом запасе, поскольку, кроме химической энергии — энергии Гиббса, включает в себя „термическую“ (произведение  $TS$ ) и „механическую“ ( $PV$  с отрицательным знаком) энергетические составляющие системы [67].

Разность  $\Delta U$  будем относить к  $1000 \text{ см}^3$  (1 литр) метастабильной системы. Обозначим ее через  $\Delta U_{об}$  и назовем объемной энергетической емкостью метастабильной системы. Может возникнуть вопрос, почему в качестве меры термодинамической устойчивости выбрана разность именно внутренней энергии между метастабильным и равновесным состоянием системы? Почему не энергия Гиббса или Гельмгольца? Следует иметь в виду, что переход от метастабильности к равновесию может происходить так быстро, что вся энергия, заключенная в детонирующем веществе, высвобождается до того, как произойдет какое-либо заметное его расширение, т. е. процесс проходит в изохорических условиях, которые определяются первоначальным объемом метастабильной системы. Нас интересует та энергия, которая заключена в данном объеме метастабильной системы относительно того равновесного состояния, которое определяется температурой и давлением в каждой конкретной точке геобаротермы. А это не только химическая энергия, но также „термическая“ и „внутренняя механическая“ энергии, которые соответствуют произведению  $TS$  (температура и энтропия) и  $PV$  с отрицательным знаком [67]. Другие термодинамические функции не дают столь полного представления об энергетическом запасе метастабильных систем.

Нашей целью не является детальный анализ уровней перепада внутренней энергии от метастабильного к равновесному состоянию системы С-Н по различным геобаротермам в зависимости от изменения соотношения независимых компонентов С и Н. Это тема отдельного исследования. В настоящей статье решается более простая задача. Сделаем ориентировочную оценку возможных уровней энергетического перепада по низкой, средней и высокой геобаротермам, считая, что система С-Н в метастабильном состоянии по профилям всех трех геобаротерм представлена одним соединением — нормальным эйкозаном ( $C_{20}H_{42}$ )\*.

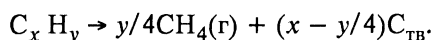
Таким образом, атомное отношение независимых компонентов С и Н равно 1 : 2,1. Критическая температура эйкозана равна 468 °С [58], т. е. теоретически в конденсированном состоянии эйкозан

\* Профили геотерм получены комбинированием нескольких источников [22, 44, 68, 69].

может существовать в зоне перехода от земной коры к верхней мантии. Выбор эйкозана продиктован еще и тем, что в системе С-Н с избытком твердого углерода (графита или алмаза) в условиях верхней мантии состав флюидной фазы приближается к эйкозановому соотношению С и Н, равному 1 : 2,1.

### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Вначале нами было изучено фазовое равновесие системы С-Н с эйкозановым соотношением С и Н по трем геобаротермам (табл. 2). В результате проведенных вычислительных экспериментов установлено существование сравнительно узкой зоны превращения тяжелых углеводородов в метан и твердый углерод (алмаз и графит) по схеме:



Здесь  $x$  и  $y$  — мольные количества углерода и водорода в брутто-формуле алканов. Зона превращения на рис. 1 изображена в виде полосы Б, верхняя и нижняя границы которой ограничены изоконцентрациями эйкозана соответственно в 1 и 80 % мас. ед. На этом же рисунке проведена линия фазового перехода „графит—алмаз“. Она имеет более крутой наклон в направлении повышения температуры и расположена выше зоны превращения метан—тяжелые углеводороды, сближаясь с ней на пересечении с высокой геобаротермой. Выше полосы превращения устойчив метан в равновесии с твердым углеродом (алмазом или графитом), ниже — тяжелые углеводороды. Таким образом, модель системы С-Н демонстрирует сходство термической устойчивости алмаза и тяжелых углеводородов в области высоких температур и давлений недр Земли. В отчетливом виде положение о подобии условий термодинамически равновесного существования алмаза и тяжелых углеводородов впервые

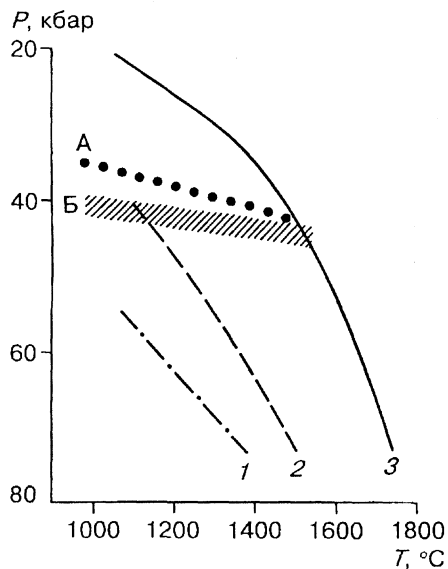
Таблица 2. Зависимость между глубиной, давлением и температурой в трех геобаротермах

Номер точки	Глубина, км	Давление, кбар	Температура, °С		
			№ 1 низкая геобаротерма	№ 2 средняя геобаротерма	№ 3 высокая геобаротерма
1	0	0,001	0	15	15
2	0,8	0,2	9	59	94
3	1,7	0,4	36	94	172
4	2,6	0,6	56	125	200
5	3,5	0,8	76	156	225
6	4,3	1,0	94	173	245
7	5,1	1,5	115	200	275
8	6,0	2,0	130	215	300
9	7,5	2,5	145	230	315
10	9,0	3,0	160	240	335
11	12,0	4,0	180	260	375
12	15,0	5,0	200	285	420
13	18,0	6,0	220	310	460
14	21,0	7,0	240	330	500
15	24,0	8,0	260	355	540
16	27,0	9,0	280	380	580
17	30,0	10,0	300	405	620
18	33,0	11,0	320	430	660
19	36,0	12,0	340	455	705
20	39,0	13,0	360	480	745
21	42,0	14,0	380	500	790
22	45,0	15,0	400	530	825
23	51,0	17,0	440	590	900
24	62,0	20,7	507	700	1050
25	86,0	29,1	630	900	1280
26	118,0	40,5	825	1100	1478
27	157,0	54,5	1070	1300	1607
28	208,0	72,6	1370	1500	1740
29	293,0	97,8	1415	1600	1900
30	404,0	137,0	1535	1720	1952
31	470,0	164,0	1618	1800	2007
32	581,0	206,5	1720	1900	2087
33	690,0	250,0	1890	2060	2175
34	800,0	300,0	2160	2270	2350

Примечание. Геобаротермы: низкая — Восточная-Сибирь, средняя — Предкавказье, высокая — океаническая кора.

Рис. 1. Переход метан—тяжелые углеводороды в системе С-Н с мольным соотношением 1 : 2,1.

А — фазовый переход графит—алмаз; Б — зона перехода метан—тяжелые углеводороды: верхняя граница заштрихованной полосы проведена по изоконцентрате содержания (мас.%) эйкозана ( $C_{20}H_{42}$ ) в 1 %, нижняя — 80 %. Геобаротермы: 1 — низкая, 2 — средняя, 3 — высокая.



было сформулировано Э. Б. Чекалюком. Он считал, что ..., в термохимических свойствах углеводородных систем сохраняются основные черты термодинамических свойств алмаза [46]. Как и алмаз, тяжелые углеводороды неустойчивы, если давление небольшое, а температура высокая. Но повышенные давление и температура по профилю геобаротерм способствует термодинамически равновесному существованию алмаза с тяжелыми углеводородами в верхней мантии. В условиях атмосферного давления алмаз и тяжелые углеводороды могут сохраняться, если температура не превышает пороговых значений:  $<700\text{ }^\circ\text{C}$  у тяжелых углеводородов и  $<1200\text{ }^\circ\text{C}$  у алмаза. Низкая температура и низкое давление затормаживают процесс превращения алмаза в графит, а тяжелых углеводородов в метан и графит.

На рис. 2 показано изменение  $\Delta U_{об}$  системы С-Н по трем геобаротермам по глубине. Напомним, что метастабильное состояние представлено одним соединением — эйкозаном. Величина  $U_M$  (см. формулу 1), таким образом, представляет внутреннюю энергию эйкозана в условиях температуры и давления, задаваемых профилем соответствующей геобаротермы. Объем метастабильной системы также равен объему эйкозана по геобаротермам. Значение  $U_0$  рассчитывалось минимизацией энергии Гиббса системы С-Н в рамках списка соединений потенциально возможных в равновесии, который представлен в табл. 1.

Чтобы наглядно показать термодинамическое подобие алмаза и тяжелых углеводородов, на рис. 3 представлен график изменения  $\Delta U_{об}$ , рассчитанный относительно  $U_M$  алмаза и  $U_0$  графита. Объемная энергетическая емкость эйкозана и алмаза, как видно из рис. 1 и 2, изменяется по профилю геобаротерм с отчетливо выраженным максимумом в интервале глубины 60—120 км. В экстремальных точках геобаротерм  $\Delta U_{об}$  у эйкозана равна приблизительно 1000, 1200 и 2640 ккал соответственно у высокой, средней и низкой геобаротерм. У алмаза, как видно на рис. 3, в экстремальных точках  $\Delta U_{об}$  достигает 785—1300 ккал.

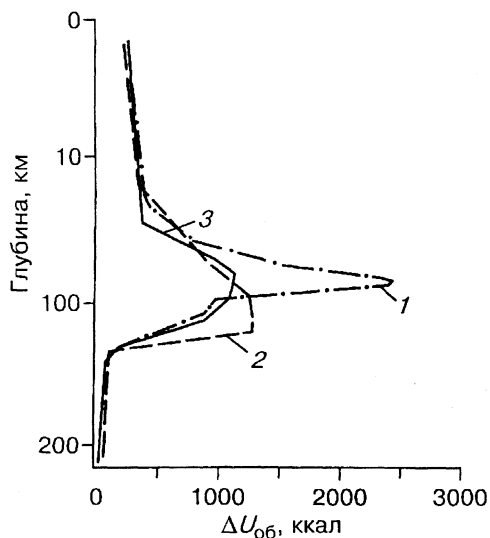


Рис. 2. Изменение  $\Delta U_{об}$  (ккал) метастабильной системы (эйкозан).

Геобаротермы: 1 — низкая, 2 — средняя, 3 — высокая.

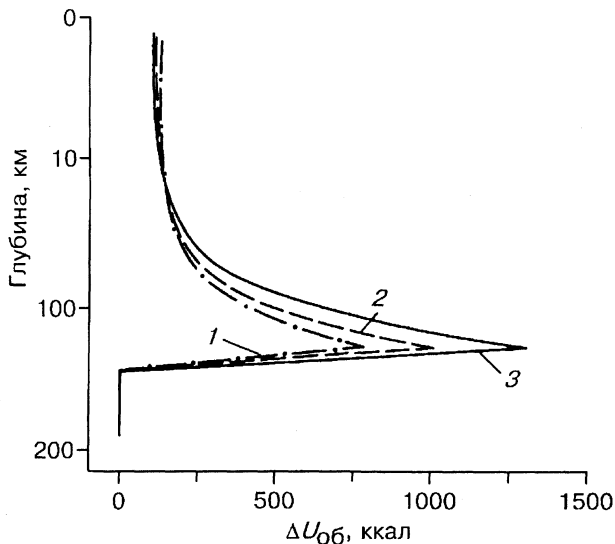


Рис. 3. Изменение  $\Delta U_{об}$  (ккал) метастабильной системы (алмаз—графит).

Геобаротермы: 1 — низкая, 2 — средняя, 3 — высокая.

Таблица 3.

Объемная энергетическая емкость некоторых метастабильных веществ

Вещество	T, °C	P, бар	$\Delta U_{об}$ , ккал на 1000 см <sup>3</sup>
SiO <sub>2</sub> , коэсит	25	1	33,5
SiO <sub>2</sub> , стекло	25	1	80,0
SiO <sub>2</sub> , стишовит	25	1	843,0
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , стекло альбита	25	1	129,0
C, алмаз	25	1	133,0
То же	630	29100	785,0
»	900	29100	1009,0
»	1280	29100	1307,0
»	1400	1	843,0
Дымный порох	25	1	630,0**
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> , эйкозан	25	1	158,0
То же	59	200	176,6
»	380	9000	518,0
»	500	13900	736,0
»	700	20700	1017,0
»	440	15000	2640,0
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> , нонан	335	3000	256,0
То же	400	15000	436,0
»	25	1	142,0
Тринитротолуол	25	1	2134,0*
»	25	1	1550,0**
Нитроглицерин	25	1	2400,0**

\* [70], \*\* [71].

В табл. 3 приведены  $\Delta U_{об}$  ряда метастабильных веществ в сопоставлении с  $\Delta U_{об}$  эйкозана и алмаза в различных *PT*-условиях. Сравнение ряда цифр приводит нас к выводу о существовании пороговых значений  $\Delta U_{об}$ , выше которых вещество в естественных условиях не может сохраняться в метастабильном состоянии продолжительное время. Если, исходя из геологических данных, принять, что максимальная глубина возможного присутствия в осадочном чехле земной коры жидких углеводородов не превышает 7 км, то пороговое значение  $\Delta U_{об}$  будет находиться в пределах 300—500 ккал и соответствующее пороговое значение температуры будет равно 100—275 °C.

Вещества с  $\Delta U_{об} > 500$  ккал во временном диапазоне нескольких десятков и сотен миллионов лет неустойчивы, но они, очевидно, могут — если не было сильных внешних воздействий — сохраняться в течение тысяч, сотен тысяч и первых миллионов лет. У большинства природных метастабильных веществ, находящихся на поверхности Земли и в зоне гипергенеза,  $U_{об}$  меньше 150—200 ккал. Во временном интервале антропогена они устойчивы, если не взаимодействуют с водой, внешней атмосферой, сырой почвой, не подвергаются нагреванию и охлаждению с большим перепадом температур. Если  $\Delta U_{об}$  больше 500 ккал, то метастабильные вещества неустойчивы.

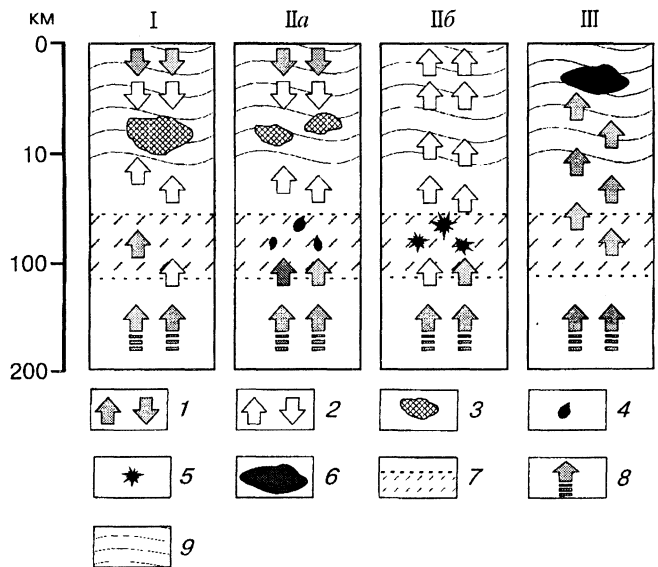
Редкие находки плотной модификации SiO<sub>2</sub> — стишовита в кратерах, образующихся в результате ударов метеоритов и болидов, обусловлены именно его неустойчивостью в метастабильном состоянии, поскольку объемная энергетическая емкость стишовита достигает рекордной величины — 843 ккал. Больше, чем у дымного пороха (630 ккал [71]).

Результаты моделирования приводят нас к выводу о существовании энергетического порога на глубине 7—120 км, который препятствует прохождению через него как восходящих, так и нисходящих потоков метастабильных углеводородов. На глубинах 60—120 км энергетический порог достигает максимальной величины. На этом интервале энергетическая емкость метастабильных углеводородов может достигать значений, сопоставимых с энергетической емкостью взрывчатых веществ — тринитротолуола и нитроглицерина. Можно предположить несколько умозрительных моделей прохода через энергетический барьер нисходящих и восходящих потоков природных углеводородов (рис. 4).

В первой модели „спокойного“, медленно восходящего потока тяжелых углеводородов (см. рис. 4, I) они проходят энергетический барьер, разлагаясь на метан (с небольшой примесью этана, пропана и бутана) и графит. Проникая по разломам в осадочный чехол, метан с примесью первых гомологов, подпитывает газонасыщенные резервуары, начиная от подошвы осадочного чехла и выше. Осадочные породы выполняют роль флюидоприемников. По этому сценарию могут образовываться мощные газовые месторождения мантийного генезиса. Метастабильный поток тяжелых углеводоро-

**Рис. 4. Модели прохождения через энергетический барьер нисходящих и восходящих потоков углеводородов в зонах глубинных разломов.**

I, IIa, IIб, III — различные модели восходящих и нисходящих потоков ТУ и метана. 1 — восходящие и нисходящие потоки ТУ; 2 — восходящие и нисходящие потоки метана; 3 — скопления углеводородных газов, главным образом метана, образованные восходящими и нисходящими потоками; 4 — скопления метастабильных ТУ с высокой объемной энергетической емкостью; 5 — очаги детонации ТУ; 6 — скопление мантийных ТУ в земной коре; 7 — зона энергетического барьера; 8 — подток мантийных ТУ; 9 — осадочные породы.



дов биогенного происхождения не может опуститься на глубину более 7 км. На энергетическом барьере происходит его превращение в газовую смесь из метана, углекислоты, азота, сероводорода и твердого остаточного углеродного вещества. Два

встречных потока, восходящий и нисходящий, насыщают осадочные породы, обладающие высокой газовой емкостью, и образуют смешанные типы газовых месторождений, в которых присутствуют как биогенная, так и абиогенная составляющие двух источников: биосферы и мантии.

Вторая модель (см. рис. 4, IIa и IIб) — относительно быстрый подъем мантийных углеводородов с образованием временных очагов их метастабильных скоплений в высокоэнергетической зоне. Под влиянием внешних воздействий, таких как внедрение магматических расплавов, атомные взрывы, тектонические подвижки, всплывание метастабильных скоплений к пиковым значениям  $\Delta U_{06}$ , эти временные, промежуточные очаги могут детонировать, вызывая землетрясения [72].

Возможен и сквозной проход тяжелых углеводородов по относительно холодному маршруту: от верхней мантии к поверхности Земли. Вторгаясь в осадочную толщу, мантийные углеводороды снижают свою энергетическую емкость ниже критических величин с  $\Delta U_{06} < 500$  ккал и в таком замороженном состоянии могут сохраняться длительное время (см. рис. 4, III).

В вулканических системах с прогретыми каналами и промежуточными магматическими очагами потоки тяжелых углеводородов быстро разлагаются и, взаимодействуя с породами земной коры, окисляются, превращаясь в  $H_2O$  и  $CO_2$ . Возможны, конечно, и комбинированные варианты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе термодинамического моделирования углеводородной системы С-Н с избытком твердого углерода установлено существование в верхней мантии узкой зоны перехода тяжелые углеводороды—метан ( $ТУ-CH_4$ ). На графике  $T-P$  она пересекается с линией фазового перехода алмаз—графит и „горячей“ геобаротермой (океаническая кора), отклоняясь от нее в сторону более высоких давлений в направлении „холодных“ континентальных геобаротерм.

2. Ниже этой полосы тяжелые углеводороды находятся в термодинамически равновесном состоянии, а выше они термодинамически неустойчивы и превращаются в метан с небольшой примесью ближайших гомологов плюс твердый углерод — алмаз или графит. От поверхности земли до зоны перехода тяжелые углеводороды могут существовать лишь в метастабильном состоянии. Но уровень метастабильности существенно изменяется по профилю геобаротермы. В качестве количественной характеристики уровня метастабильности наиболее показательной является величина объемной энергетической емкости  $\Delta U_{06}$ , которая определяется как разность внутренней энергии между метастабильным и термодинамически равновесным состояниями, приведенной к  $1000\text{ см}^3$  метастабильного вещества в данной точке геобаротермы.

3.  $\Delta U_{06}$  эйкозана, взятого в качестве модельного вещества, представляющего тяжелые углеводороды системы С-Н с избытком твердого углерода, изменяется с отчетливо выраженными максимумами на низкой, средней и высокой геобаротермах соответственно в 1000, 1200 и 2640 ккал. Эти максимумы располагаются на глубине 60—120 км. В осадочном чехле в интервале 100—275 °С  $\Delta U_{06}$  эйкозана составляет 300—500 ккал. В „комнатных“ условиях (25 °С, 1 бар)  $\Delta U_{06}$  эйкозана равно 158 ккал и нонана ( $C_9H_{20}$ ) — 142 ккал. У большинства природных метастабильных веществ



в условиях 25 °С и 1 бар  $\Delta U_{06}$  меньше 200 ккал. В масштабе исторического времени они устойчивы, если не подвергаются внешним химическим и физическим воздействиям.

4. На глубине 7—120 км существует энергетический барьер относительно нисходящих и восходящих потоков тяжелых углеводородов. В интервале 60—120 км этот барьер достигает максимальных значений. Здесь объемная энергетическая емкость метастабильных тяжелых углеводородов сопоставима с энергетической емкостью мощных взрывчатых веществ: тринитротолуола и нитроглицерина. Нисходящий поток тяжелых углеводородов в погружающейся толще осадочных пород не может преодолеть верхнюю границу энергетического барьера в 300—500 ккал. Скорость превращения тяжелых углеводородов в метан с примесью других газов плюс твердый углеродистый рестит оказывается больше скорости погружения осадочных пород. Поэтому ниже 7—10 км нисходящий поток состоит в основном из метана с сосуществующими газовыми примесями и твердого остаточного углеродистого вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 97-05-96414 и 97-05-65796).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бакиров А. А. Закономерности связи размещения скоплений нефти и газа в земной коре в связи с изучением их генезиса // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., Недра, 1972, с. 101—122.
2. Бескровный Н. С. Специфика углеводородов активных геодинамических поясов и их связь с крупнейшими скоплениями нефти // Дегазация Земли и геотектоника. М., Недра, 1980, с. 235—244.
3. Бескровный Н. С. Нафтометаллогения: единство нефте- и рудообразования // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1986, т. 31, № 5, с. 569(89)—574(94).
4. Валяев Б. М. Ретроспективный анализ развития теории абиогенного происхождения нефти и газа // Там же, с. 503(23)—511(31).
5. Вассоевич Н. Б. Исходное вещество для нефти и газа // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., Недра, 1972, с. 39—70.
6. Вассоевич Н. Б. Избранные труды: геохимия органического вещества и происхождение нефти. М., Наука, 1986, 368 с.
7. Вассоевич Н. Б., Амосов Г. А. Геологические и геохимические улики образования нефти за счет живого вещества // Генезис нефти и газа. М., Наука, 1967, с. 5—22.
8. Голд Т. Происхождение природного газа и нефти // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1986, т. 31, № 5, с. 547(67)—555(75).
9. Гринберг И. В. Процессы формирования углеродно- и водородосодержащих флюидов в различных геозонах и проблема глубинного синтеза углеводородов // Дегазация Земли и геотектоника. М., Наука, 1980, с. 224—234.
10. Двали М. Ф. Направление теоретических исследований по геологии и геохимии нефти // Тр. ВНИГРИ, вып. 174: геохимический сб., 7. Л., Гостоптехиздат, 1961, с. 6—16.
11. Двали М. Ф. О значении теоретических исследований (и их программ) в повышении эффективности поисково-разведочных работ на нефть и газ // Тр. ВНИГРИ, вып. 190: геологический сб. 7. Л., Гостоптехиздат, 1962, с. 7—25.
12. Двали М. Ф. О гипотезах неорганического происхождения нефти и об оценке перспектив нефтегазоносности с позиций этих гипотез // Тр. ВНИГРИ, вып. 267. М., Недра, 1968, 49 с.
13. Двали М. Ф. Выступление в прениях // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., Недра, 1972, с. 292—295.
14. Доленко Г. Н. Закономерности формирования и размещения нефтегазоносных провинций в свете минеральной теории происхождения нефти // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1986, т. 31, № 5, с. 578(81)—581(101).
15. Доленко Г. Н. Геология и геохимия нефти и газа. Киев, Наук. думка, 1990, 256 с.
16. Кудрявцев Н. А. Глубинные разломы и нефтяные месторождения. Л., Гостоптехиздат, 1963, 220 с.
17. Кудрявцев Н. А. Состояние вопроса о генезисе нефти на 1966 г. // Генезис нефти и газа. М., Недра, 1967, с. 262—292.
18. Кудрявцев Н. А. О спорных вопросах образования нефти и газа // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., Недра, 1972, с. 70—83.
19. Кудрявцев Н. А. Об опубликованном докладе В. А. Соколова „Органическое и неорганическое образование углеводородов в природе“ // Там же, с. 83—86.
20. Калинин М. К. Выступление в прениях // Там же, с. 289—292.

21. Капченко Л. Н. Расчет влияния высокого давления на синтез и стабильность нефтяных углеводородов при высоких температурах недр // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 6, с. 93—105.
22. Капченко Л. Н. Гидрологические основы теории нефтегазоаккумуляции. Л., Недра, 1983, 264 с.
23. Кравцов А. И. Геохимическая схема образования метана и жидких углеводородов при магматических процессах и основные критерии поисков газонефтяных залежей // Генезис нефти и газа. М., Недра, 1967, с. 314—325.
24. Краюшкин В. А. Месторождения нефти и газа глубинного генезиса // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1986, т. 31, № 5, с. 581(101)—586(106).
25. Кропоткин П. Н. Гипотеза Д. И. Менделеева о неорганическом происхождении нефти и ее развитие современной наукой // Там же, с. 482(2)—485(5).
26. Кропоткин П. Н. Дегазация Земли и генезис углеводородов // Там же, с. 540(60)—547(67).
27. Лапуть В. А. Выступление в прениях // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., Наука, 1972, с. 282—284.
28. Лопатин Н. В. Образование горючих ископаемых. М., Недра, 1983, 192 с.
29. Неручев С. Г. Взаимосвязь между стадийностью нефтеобразования и размещением нефти и газа в бассейнах // Осадочно-миграционная теория образования нефти и газа. М., Наука, 1978, с. 65—76.
30. Никонов В. М. О связи газоносности, нефтеносности и свойств нефтей и газов с глубинным строением земной коры // Генезис нефти и газа. М., Недра, 1967, с. 326—333.
31. О современном состоянии теории происхождения нефти и задачах дальнейших исследований. М., Гостоптехиздат, 1958, 60 с.
32. Петерсилье И. А., Павлова М. А., Малашкина В. Т., Петерсилье М. Д. Органическое вещество в изверженных и метаморфических горных породах // Генезис нефти и газа. М., Недра, 1967, с. 342—350.
33. Петров А. А. Выступление в прениях // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., Недра, 1972, с. 281—282.
34. Порфирьев В. Б. Современное состояние проблемы нефтегазообразования // Генезис нефти и газа. М., Недра, 1967, с. 292—314.
35. Порфирьев В. Б. Геологические аспекты проблемы миграции углеводородных флюидов верхней мантии // Дегазация Земли и геотектоника. М., Наука, 1980, с. 142—153.
36. Пиковский Ю. И. Две концепции происхождения нефти: нерешенные проблемы // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1986, т. 31, № 5, с. 489(9)—498(18).
37. Резников А. Н. Выступление в прениях // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., Недра, 1972, с. 278—281.
38. Рогозина Е. А., Неручев С. Г., Успенский В. А. О месте и условиях проявления главной фазы газообразования в процессе погружения // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 9, с. 124—132.
39. Руденко А. П., Кулакова И. И. Физико-химическая модель абиогенного синтеза углеводородов в природных условиях // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1986, т. 31, № 5, с. 518(38)—526(46).
40. Серебровская К. Б. Возможная роль абиогенной нефти в возникновении жизни на Земле // Там же, с. 512(32)—517(33).
41. Соколов Б. А. Флюидодинамическая модель нефтегазообразования // Вест. Моск. ун-та. Сер. 4, геология, 1996, № 4, с. 28—36.
42. Соколов В. А. Процессы образования нефти и газа // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., Недра, 1972, с. 16—39.
43. Табер А. М. Выступление в прениях // Там же, с. 286—287.
44. Чекалюк Э. Б. Нефть верхней мантии Земли. Киев, Наук. думка, 1967, 254 с.
45. Чекалюк Э. Б. Теория минерального происхождения нефти // Происхождение и миграция нефти и газа. Киев, Наук. думка, 1978, с. 14—24.
46. Чекалюк Э. Б. Термодинамическая устойчивость углеводородных систем в геотермодинамических условиях // Дегазация Земли и геотектоника. М., Наука, 1980, с. 267—274.
47. Чекалюк Э. Б. К проблеме синтеза нефти и газа на больших глубинах // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1986, т. 31, № 5, с. 556(76)—562(82).
48. Чепиков К. Р. Миграция нефти и газа // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., Недра, 1972, с. 86—102.
49. Эйгенсон А. С. Количественные исследования некоторых представлений о катагенезе — главной стадии биогенного нефтегазообразования // Химия и технология топлив и масел, 1996, № 6, с. 31—36.
50. Evans W. C. A gold mine of methane // Nature, 1996, v. 381, p. 114—115.

51. Kenney J. F. Comment on „Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic?“ // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, № 18, p. 3857—3858.
52. Sudisaki R., Mimura K. Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic? // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 2527—2542.
53. Barker C., Takach N. E. Prediction of natural gas composition ultradeep sandstone reservoirs // *AAPG Bulletin*, 1992, v. 76, № 12, p. 1859—1873.
54. Соколов В. А. Процессы образования и миграции нефти и газа. М., Недра, 1965, 276 с.
55. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М., Мир, 1971, 308 с.
56. Карпов И. К., Chudnenko K. V., Kulik D. A. Minimization of thermodynamic potentials in geochemical modelling: State of the art // *Proc. of 8th Inter. Symp. on Water-Rock Interaction-WRI-8 (Vladivostok, Russia) 15—19 August 1995. Water-Rock Interaction, Rotterdam, 1995, p. 733—735.*
57. Карпов И. К., Чудненко К. В., Бычинский В. А. и др. Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий // *Геология и геофизика*, 1995, т. 36, с. 3—21.
58. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие. Л., Химия, 1982, 592 с.
59. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., Мир, 1971, 807 с.
60. 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.
61. Gustafson P. An evolution of thermodynamic properties and the P,T phase diagram of carbon // *Carbon*, 1986, v. 24, № 2, p. 169—176.
62. 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.
63. Недоступ В. И., Галькевич Е. П., Каминский Е. С. Термодинамические свойства газов при высоких температурах и давлениях. Киев, Наук. думка, 1990, 196 с.
64. Lee B. I., Kesler M. G. Generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding // *AIChE J.*, 1975, v. 21, p. 510—527.
65. Delany J. M., Helgeson H. C. Calculation of the thermodynamic consequences of dehydration in subducting oceanic crust to 100 kb and  $>800^\circ\text{C}$  // *Amer. J. Sci.*, 1978, v. 278, № 5, p. 638—686.
66. Chudnenko K. V., Карпов И. К., Бычинский В. А., Kulik D. A. Current status of the SELEKTOR software package // *Proc. of 8th Inter. Symp. on Water-Rock Interaction - WRI-8 (Vladivostok, Russia) 15—19 August 1995. Water-Rock Interaction, Rotterdam, 1995, p. 725—727.*
67. Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957, 184 с.
68. Добрецов Н. Л., Кирдяшкин А. Г. Глубинная геодинамика. Новосибирск, Наука, 1994, 299 с.
69. Ransom B., Helgeson H. C. A chemical and thermodynamic model of dioctahedral 2:1 layer clay mineral in diagenetic processes: Dehydration of dioctahedral aluminous smectite as a function of temperature and depth in sedimentary basins // *Amer. J. Sci.*, 1995, v. 295, p. 245—281.
70. 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.
71. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1960, 595 с.
72. Карпов И. К., Зубков В. С., Бычинский В. А., Артименко М. В. Детонация в мантийных потоках тяжелых углеводородов // *Геология и геофизика*, 1998, т. 39, № 6, с. 754—762.

*Рекомендована к печати 7 апреля 1998 г.  
В. Н. Шарповым*

*Поступила в редакцию  
29 августа 1997 г.*