

УДК 577.37: 553.492: 576.8

## РТ-ФАЦИИ ПРОСТЫХ, УГЛЕВОДОРОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ СИСТЕМЫ С–Н–О

© 2006 г. Академик А. А. Маракушев, С. А. Маракушев

Поступило 08.09.2005 г.

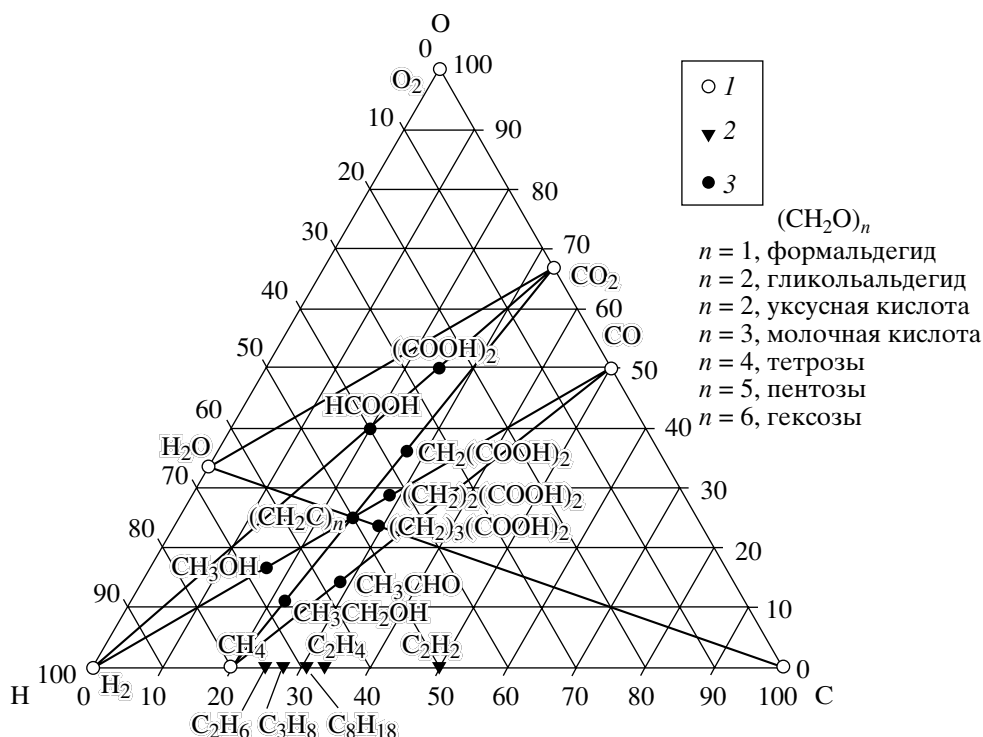
Вещества системы С–Н–О подразделяются на простые ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $C$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) и сложные, к которым относятся углеводороды и органические соединения (рис. 1). Составы сложных соединений закономерно вписываются в систему простых веществ, располагаясь на коннодах, связывающих их составы. Благодаря этому трехкомпонентная система С–Н–О разделяется на двухкомпонентные подсистемы, в каждой из которых происходит автономное образование углеводородных и органических соединений из простых веществ. Составы некоторых органических веществ располагаются на пересечении коннод, что определяет принадлежность их к двум ( $HCOOH$ ), и даже к трем ( $CH_2O$ ), подсистемам. Центральную позицию среди органических соединений рассматриваемой системы занимает формальдегид ( $CH_2O$ ) и ряд его стехиометрических полимеров, перечисленный на рис. 1.

В табл. 1 представлены реакции между простыми веществами и их свободные энергии ( $\Delta G_T^0$ ), рассчитанные по справочнику [1]. Они уравниваются при каждой данной температуре суммой относительных химических потенциалов ( $\mu^p = RT \ln P$ ) веществ, участвующих в реакциях. При допущении идеального состояния газов эти потенциалы могут суммироваться, что определяет значение избыточного химического потенциала, уравнивающего свободную энергию реакций, например в реакции  $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ ,  $\Delta G_T^0 = \mu_{CO} + 3\mu_{H_2} - \mu_{CH_4} - \mu_{H_2O} = 2\mu^p = 2RT \ln P$ . В результате определяется логарифм соответствующего равновесного давления  $\ln P = \Delta G_T^0 / 2RT$ . По реакциям, сведенным в табл. 1, рассчитаны фации простых веществ (рис. 2) для принятого в термодинамике

их газового стандартного состояния и свободного углерода в виде графита в дисперсном состоянии в газовых смесях. Объем атомов углерода неизмеримо мал по сравнению с молекулами газов. Парагенезисы простых веществ на рис. 2, показанные на треугольных схемах для каждой фации, разделяются на два семейства, координирующиеся инвариантными точками, отвечающими температурам 1097 и 1340 К. По доминирующему в них парагенезису простых веществ первую из них можно назвать водно-углекислой, а вторую водно-метановой. Эти семейства возникали в геологической истории в результате неодинакового диспропорционирования компонентов водородных флюидов ( $H_2 + CO$ ), исходящих из расплавленного земного ядра [2], но в различной геодинамической обстановке.

Генерации водно-углекислых флюидов способствовала обстановка растяжения земной коры, снижавшая флюидное давление благодаря селективной миграции из флюидов в атмосферу водорода, как наиболее подвижного компонента. В результате кислородные компоненты в них становились доминирующими над водородом, так что диспропорционирование компонентов приводило к генерации углекислых водных флюидов согласно реакции между компонентами  $H_2 + 2CO = H_2O + 0.5CO_2 + 1.5C$ , отвечающей инвариантной точке 1097 К на рис. 2. Углекислые водные флюиды агрессивны по отношению к сиалическому (гранитному) субстрату земной коры, который выщелачивался под их воздействием, что и приводило к формированию платформенных или шельфовых депрессий, заполняемых осадочными или вулканогенно-осадочными породами. Одновременно на глубине происходило флюидное плавление мантийного субстрата. Возникавшие при этом первичные расплавы подвергались базит-гипербазитовому расслоению, дававшему излияния толеит-базальтовых дифференциатов в депрессии, тогда как гипербазитовые магмы внедрялись в основание коры, вызывая типичное для депрессий вздымание подстилающей мантии (поверхности Мохоровича). Это в совокупности известно как образование “обращенности рельефа”

Институт экспериментальной минералогии  
Российской Академии наук,  
Черноголовка Московской обл.  
Институт проблем химической физики  
Российской Академии наук,  
Черноголовка Московской обл.



**Рис. 1.** Диаграмма состава веществ системы C–H–O. 1 – простые вещества, 2 – углеводороды:  $C_2H_6$ –этан,  $C_3H_8$ –пропан,  $C_8H_{18}$  – октан,  $C_2H_4$ –этилен,  $C_2H_2$ –ацетилен и 3 – органические вещества системы C–H–O:  $CH_3OH$ –метанол,  $CH_2O$ –формальдегид,  $HCOOH$ –муравьиная кислота,  $CH_3CH_2OH$ –этанол,  $CH_3CHO$ –ацетальдегид,  $(COOH)_2$ –щавелевая,  $CH_2(COOH)_2$ –малоновая,  $(CH_2)_2(COOH)_2$ –янтарная,  $(CH_2)_3(COOH)_2$ –глутаровая кислоты. Перечислены полиморфы формальдегида  $(CH_2O)_n$ , находящиеся на пересечении трех коннод, связывающих простые соединения.

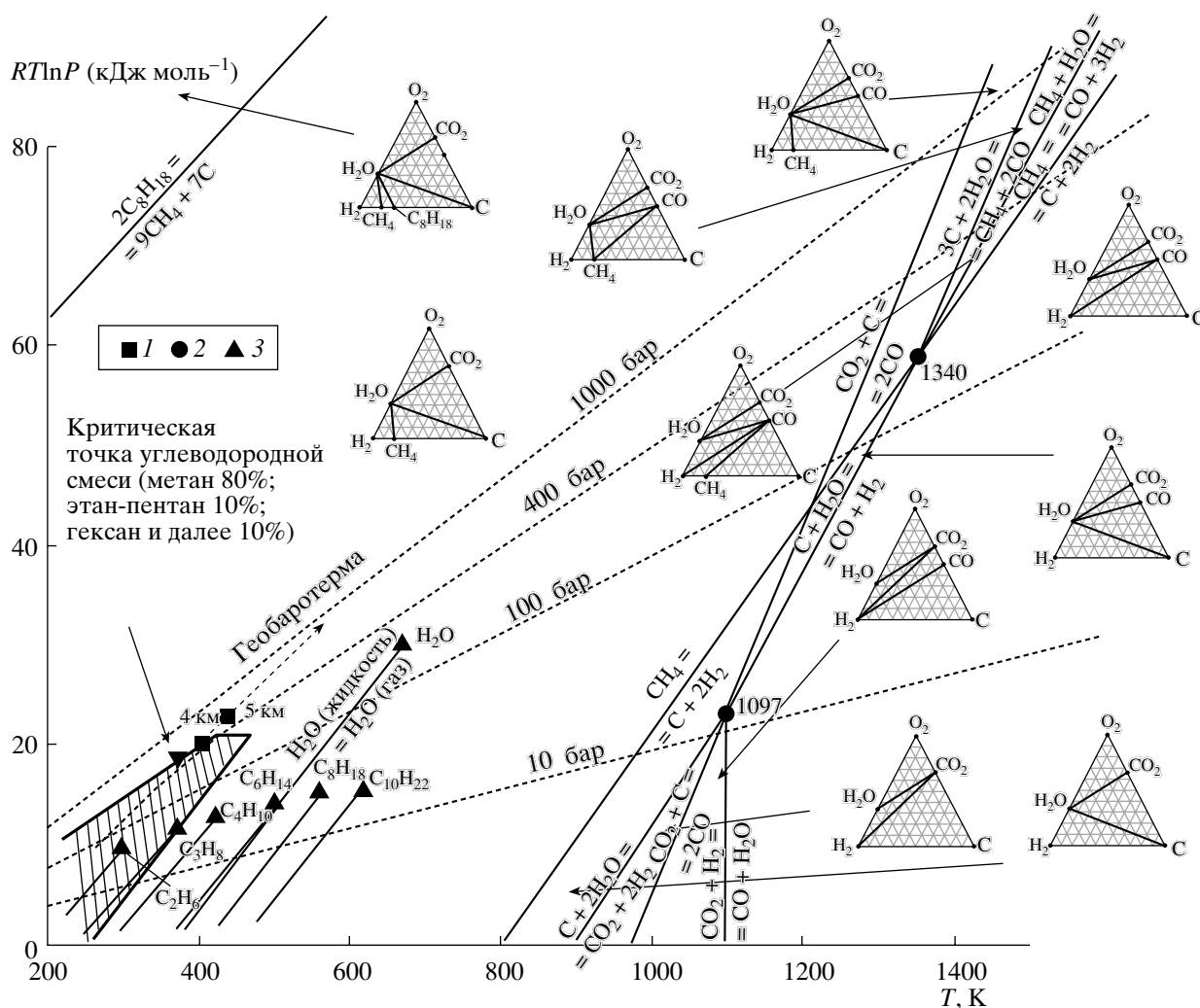
депрессий, создающее утонение под ними кристаллической земной коры.

Прекращение толеит-базальтовых излияний в депрессиях систематически сменялось накоплением в них углеродистых осадочных отложений. За ними следовало развитие щелочного эксплозивного вулканизма, сопровождаемое образованием поднятий и взбросов кристаллического фундамента депрессий. Все это отражает обстановка режима сжатия земной коры, препятствовавшая

миграции водорода из восходящих флюидных потоков, в результате чего восстанавливалось его исходное преобладание над кислородными компонентами, радикально изменявшее реакцию диспропорционирования компонентов  $4H_2 + 2CO = 2H_2O + CH_4 + C$  с объединением в ней совокупности простых веществ, отвечающих на диаграмме (рис. 2) неинвариантной точке 1340 К. В результате определяется эволюция флюидного режима вулканизма, фиксируемая фациями, объединен-

**Таблица 1.** Значения  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta G_T^\circ$  (кДж) реакций простых веществ в газовой фазе

Реакция	$\Delta H_{298}^\circ$	$\Delta G_T^\circ$				
		298 К	600 К	900 К	1200 К	1500 К
$C + 2H_2 = CH_4$	–74.81	–50.71	–22.80	8.72	41.64	75.05
$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$	–206.09	–142.16	–72.3	2.06	78.04	154.40
$CH_4 + 2CO = 3C + 2H_2O$	–187.80	–132.09	–76.22	–22.04	31.16	83.66
$CO_2 + 2H_2 = C + 2H_2O$	–90.12	–62.76	–32.81	–0.39	33.28	67.56
$2CO = CO_2 + C$	–172.45	–120.03	–66.20	–12.92	39.51	91.12
$CO + H_2 = C + H_2O$	–131.28	–90.86	–49.51	–6.66	36.40	79.35
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	–41.17	–28.63	–16.69	–6.27	3.11	11.77
$CH_4 + CO_2 = 2C + 2H_2O$	–15.31	–12.06	–10.01	–9.11	–8.35	–7.46



**Рис. 2.** Фазии простых веществ системы C–H–O и н-октана ( $C_8H_{18}$ ). Штриховкой выделена область обычного залегания газо-нефтяных залежей в земной коре [11]. 1 – глубины земной коры по геобаротерме; 2 – невариантные равновесия; 3 – критические точки углеводородов [4] и воды. Изобары обозначены штриховыми линиями.

ными на диаграмме (рис. 2) невариантными точками  $1097 \rightarrow 1340$  К.

Эта эволюция находит отражение и в интрузивном магматизме депрессий, локализующихся в осадочных толщах, разделяющих нижние толеит-базальтовые и верхние толеит-базальтовые проявления вулканизма. Интрузии щелочных пород, завершающие геологические циклы развития депрессий, отличаются от других изверженных пород, обычно содержащих включения водно-углекислых флюидов, обилием флюидных включений, содержащих метан и более тяжелые углеводороды. В вулканических щелочных породах и базальтах, в том числе в древнейших с возрастом 3.8 млрд. лет, метан образует миндалины [3]. Изобары 100–1000 бар на диаграмме (рис. 2) намечают обширную область условий изменения парагенезисов флюидных потоков при понижении температуры с

переходом от их первичного высокотемпературного к более низкотемпературному парагенезису  $CH_4 + H_2O$  семейства метановых фаций, сопряженных с невариантным равновесием при 1340 К.

Этот парагенезис  $CH_4 + H_2O$  свойствен и газо-нефтяным залежам, формировавшимся в земной коре при РТ-параметрах ниже критических, в основном в области, выделенной на диаграмме (рис. 2) штриховкой. В этих залежах, как и во всех других концентрациях метана в земной коре, в ассоциацию с ним входят тяжелые углеводороды, генетические взаимоотношения которых с метаном представляют важную проблему. Из их числа на рис. 2 показана область устойчивости октана (н- $C_8H_{18}$ ), ограничивающего парагенезис метана с углеродом при высоком давлении, далеко за пределами его критического давления. Взаимоотношение в этом аспекте метана с этаном, пропаном и эти-

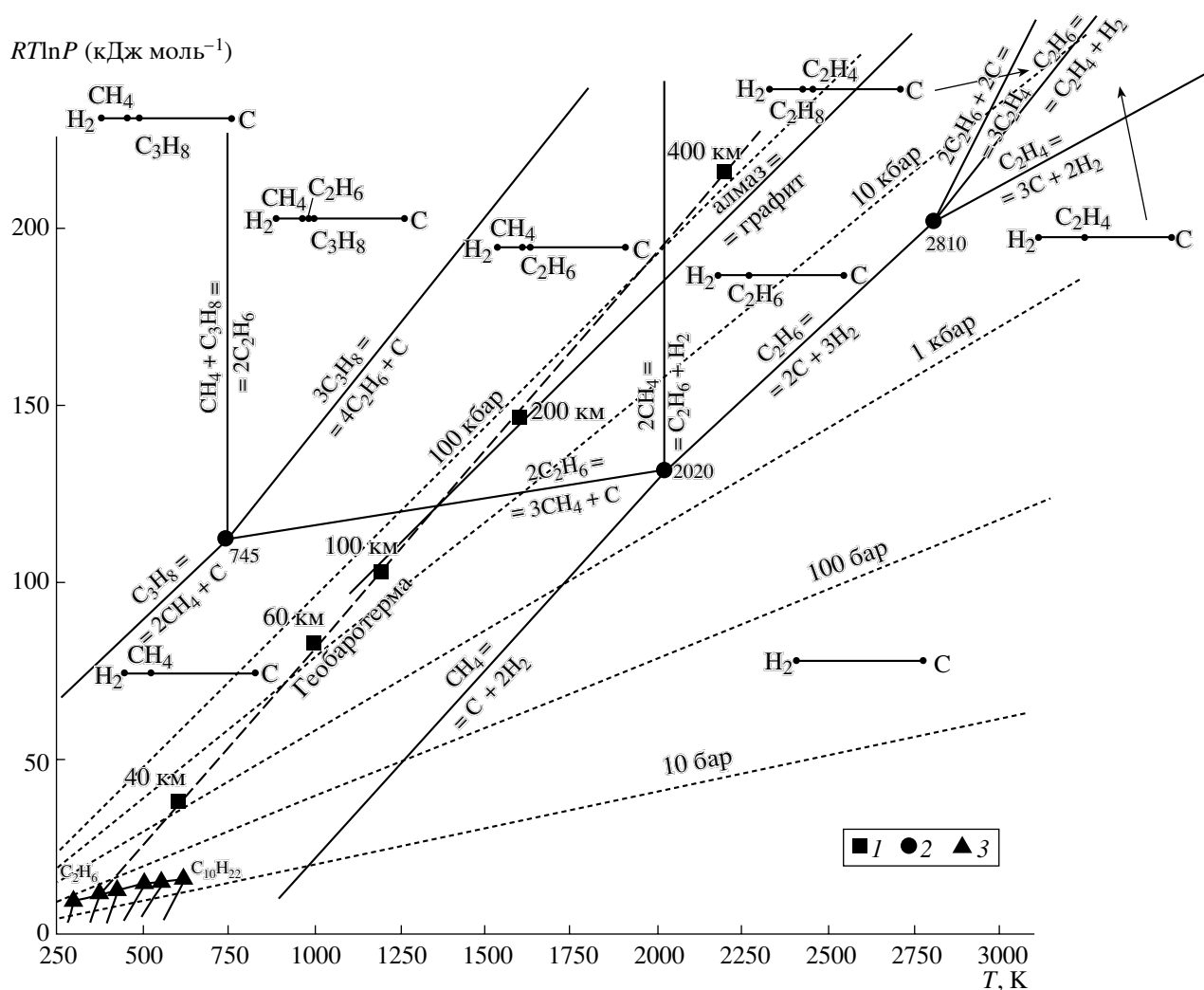


Рис. 3. Диаграмма фаций углеводородов двухкомпонентной системы C–H.  $\text{CH}_4$  – метан,  $\text{C}_2\text{H}_4$  – этилен,  $\text{C}_2\text{H}_6$  – пропан. 1 – глубины Земли по геобаротерме [9]; 2 – невариантные равновесия; 3 – критические точки углеводородов  $\text{C}_2\text{H}_6$  –  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  [4]. Изобары обозначены штриховыми линиями.

лением представлены на диаграмме (рис. 3), построенной для двухкомпонентной системы C–H. Реакции, отвечающие ее моновариантным равновесиям, представлены в табл. 2 совместно с другими реакциями, рассчитанными применительно к рассматриваемому в дальнейшем рис. 4. Свободные энергии реакций ( $\Delta G_T^0$ ) и их энтальпии ( $\Delta H_{298}^0$ ) определены по данным [4, 5].

Диаграмма (рис. 3) отражает глубинное происхождение тяжелых углеводородов, фации которых в значительной части совмещаются с областью устойчивости алмаза, сменяющего графит на глубине около 150 км (по геобаротерме). Глубинное происхождение тяжелых углеводородов подтверждается также их нахождением в метановых включениях в алмазе [6] и в ультраосновных породах, генетически связанных с мантийными оча-

гами [7]. Связь тяжелых углеводородов с глубинным мантийным магматизмом рассматривалась в работах [5, 8, 9]. “Повышение стабильности тяжелых углеводородов с давлением и разложение их с образованием  $\text{CH}_4$  при понижении давления, когда магмы интродуцируют земную кору” подчеркивалось в работе [10, стр. 252].

Несмотря на то, что согласно фациальной схеме (рис. 3) тяжелые углеводороды стабильны только при высоких давлениях, вытесняясь с их понижением метаном, они входят в состав газонефтяных залежей, формирующихся ниже критических параметров в верхней части земной коры (рис. 2). Эти соотношения отражают привнос тяжелых углеводородов флюидами из очагов их глубинной генерации в метастабильном состоянии. По термодинамическим свойствам углеводороды образуют закономерные последовательнос-

**Таблица 2.** Значения  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta G_T^{\circ}$  (кДж) реакций простых веществ с углеводородами (этан –  $C_2H_6$ , пропан –  $C_3H_8$ , *n*-октан –  $C_8H_{18}$ , этилен –  $C_2H_4$ ) и органическим соединением - уксусной кислотой ( $CH_3COOH$ ) в газовой фазе

Реакция	$\Delta H_{298}^{\circ}$	$\Delta G_T^{\circ}$				
		298 K	900 K	1200 K	1500 K	1800 K
$2C + 3H_2 = C_2H_6$	–84.52	–32.96	71.20	123.10	175.01	226.92
$3CH_4 + C = 2C_2H_6$	55.39	86.21	116.24	121.28	124.87	128.13
$2CH_4 + C = C_3H_8$	44.47	76.79	120.59	135.81	150.05	164.07
$4C_2H_6 + C = 3C_3H_8$	22.63	57.95	129.29	164.87	200.41	235.95
$2C_2H_6 = CH_4 + C_3H_8$	–10.92	–20.34	4.35	14.53	25.18	37.14
$C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$	–65.10	–68.46	–53.76	–39.82	–24.91	–9.08
$10C_2H_6 + CO_2 = 7C_3H_8 + 2H_2O$	19.03	94.43	253.82	335.91	418.54	501.49
$5C + 4H_2O = C_3H_8 + 2CO_2$	75.09	100.90	138.81	152.53	164.97	176.78
$7C + 6H_2O = 2C_2H_6 + 3CO_2$	101.47	122.59	144.51	147.67	148.97	151.29
$C_2H_6 + 3CO = 5C + 3H_2O$	–309.33	–241.34	–91.64	–14.57	62.05	138.43
$7CO + 3H_2O = C_2H_6 + 5CO_2$	–552.97	–358.93	54.55	211.46	394.12	571.81
$5CH_4 + CO = 3C_2H_6 + H_2O$	16.21	63.27	163.34	197.5	229.13	263.08
$7C_2H_6 = 6CH_4 + C_8H_{18}$	–65.52	–56.34	26.66	87.89	152.00	216.76
$3C_2H_6 + 2C = C_8H_{18}$	45.26	116.08	259.14	330.45	401.74	473.02
$9CH_4 + 7C = 2C_8H_{18}$	256.69	490.77	867.02	1024.7	1178.1	1330.43
$2C + 2H_2 = C_2H_4$	52.42	69.12	100.07	116.02	131.96	147.91
$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	–136.94	–102.08	–28.87	7.08	43.14	79.01
$3C_2H_4 = 2C_2H_6 + 2C$	–326.30	–273.28	–157.8	–100.5	–44.18	12.13
$2C + 2H_2O = CH_3COOH$	49.75	81.36	137.67	162.82	187.20	211.12
$C_3H_8 + 2CO_2 = 2CH_3COOH + C$	24.41	61.82	136.54	173.13	209.43	245.47
$2C_2H_6 + CO_2 = CH_3COOH + C_3H_8$	23.52	59.88	133.91	169.00	204.92	240.65
$4CO_2 + 2C_3H_8 + 2H_2O = 5CH_3COOH$	98.57	205.00	410.75	509.09	606.06	702.06
$6CO_2 + 4C_2H_6 + 2H_2O = 7CH_3COOH$	145.61	324.33	671.49	844.45	1012.65	1179.45
$CH_3COOH + 8C_2H_6 = 6C_3H_8 + 2H_2O$	–4.49	34.54	120.91	166.91	213.62	260.78

Примечание: реакции отвечают нулевому или отрицательному объемному эффекту.

ти (Hegelson et. al., 1998 г.). Наиболее распространенные насыщенные углеводороды в порядке возрастания свободной энергии ( $\Delta G_{298}^{\circ}$ ) и понижения энтальпии ( $\Delta H_{298}^{\circ}$ ) образования (кДж) располагаются в ряду: метан  $CH_4$  (–50.71; –74.81), этан  $C_2H_6$  (–32.96; –84.52), пропан  $C_3H_8$  (–24.63; –105.15), *n*-бутан (–16.26; –125.78), *n*-пентан  $C_5H_{12}$  (–7.81; –146.48), *n*-гексан  $C_6H_{14}$  (+0.47; –167.04), *n*-гептан  $C_7H_{16}$  (+6.84; –187.67), *n*-октан  $C_8H_{18}$  (+17.2; –208.30). Этот ряд отражает последовательность расположения реакций их образования из элементов ( $C + 2H_2 = CH_4 \rightarrow 8C + 9H_2 = C_8H_{18}$ ) в порядке понижения температуры и возрастания давления. Ненасыщенные углеводороды обладают положительными значениями этих характеристик [5], например этилен  $C_2H_4$  (68.07; 52.23) и ацетилен  $C_2H_2$  (208.97; 226.51), по которым рас-

считываются крайне высокие температуры их образования:  $C_2H_4$  – см. рис. 3. На рис. 3 фации углеводородов характеризуются следующими их сочетаниями: метана и углерода, метана и этана, метана и пропана, этана и пропана, водорода и этана, этана и этилена, водорода и этилена. Парагенезисы этих углеводородов наряду с парагенезисами других тяжелых углеводородов возникали из простых веществ в водородных флюидных потоках, импульсивно восходящих из расплавленного ядра.

Флюидными потоками осуществлялся и вынос углеводородов в земную кору в метастабильном состоянии из глубинных областей их генерации. В обширной метан-углеродной фации в земной коре тяжелые углеводороды сохраняются только как реликтовые, далеко за пределами областей их термодинамической устойчивости (фаций). Ниже критических значений температуры и дав-

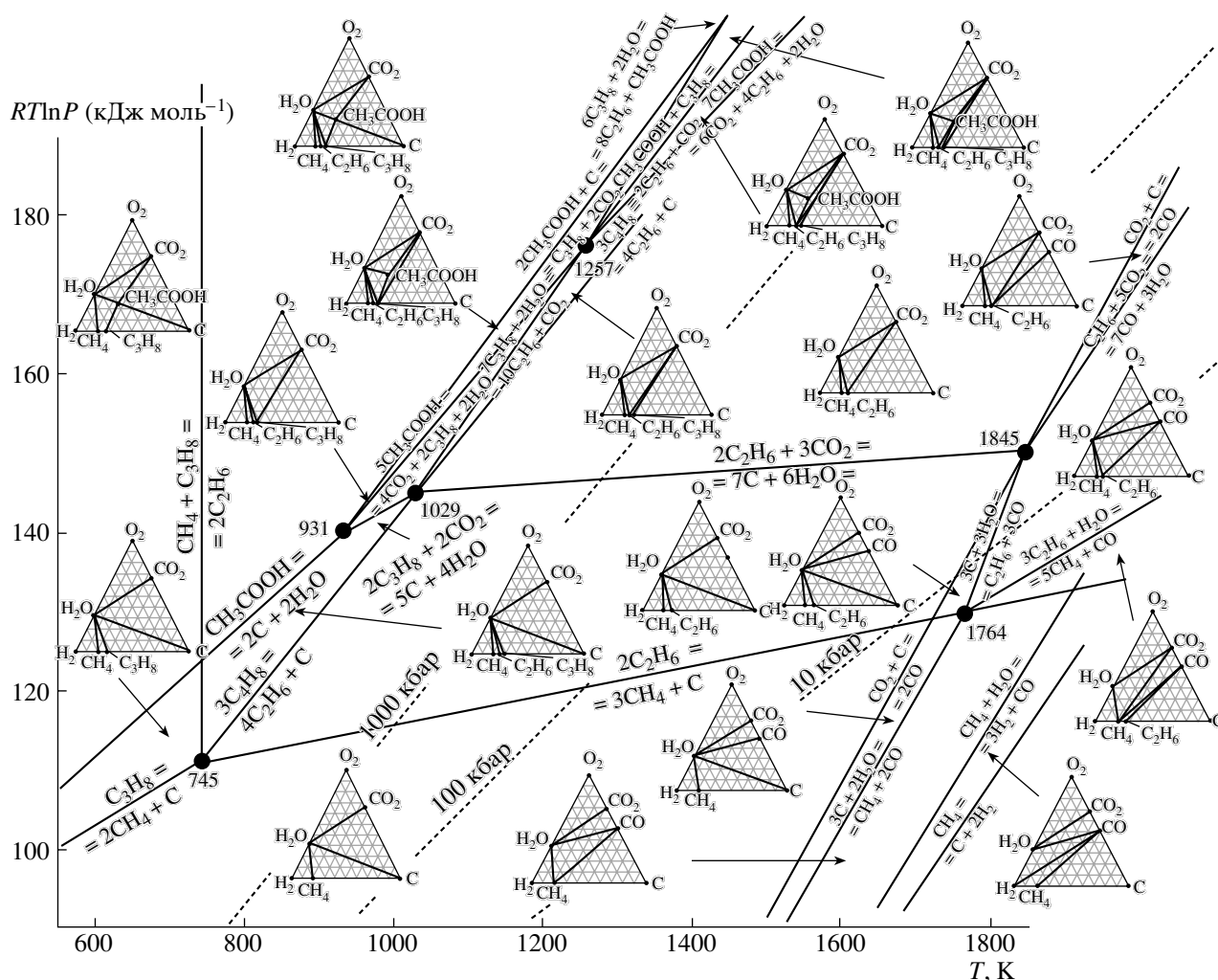


Рис. 4. Диаграмма фаций простых веществ, углеводородов и органического соединения – уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Условные обозначения те же, что и на рис. 2.

ления метастабильные флюидные смеси углеводородов разделяются на газовую и жидкую фазы (рис. 2), что и приводит к образованию залежей в различной мере дегазированной нефти и вышерасположенных залежей более миграционного газа [11, 12]. Флюидный привнос углеводородов в земную кору, приводящий к образованию газовых и нефтяных залежей, в геологической истории периодически усиливался в ограниченные интервалы времени, относящиеся к раннепротерозойской, позднепротерозойской, палеозойской и кайнозойской эпохам [13]. Нефтеобразование продолжается и в настоящее время, проявляясь компенсацией нефтяных залежей, истощаемых при эксплуатации [12]. Согласно [14] метастабильные скопления тяжелых углеводородов порождают очаги землетрясений в земной коре и мантии. Нефтеобразование возникало в истории геологии в результате импульсов дегазации жидкого земного

ядра и вписывалось в дискретность развития эндогенной активности Земли [2].

Нефтяные и газовые месторождения залегают в депрессиях платформенной и шельфовой континентальной складчатой коры и нефтеобразование в них относится к завершающим стадиям, которым свойственны поднятия и взбросы кристаллического фундамента. Многочисленные примеры контроля этими структурами размещения нефтяных месторождений в депрессиях шельфа Южного Вьетнама приводятся в монографии [12]. Например, в олигоцен-плейстоценовой впадине Хуэ на этом шельфе фундамент представлен девонскими известняками, к взбросу которых приурочено месторождение нефти и газа Белый Фазан. Можно полагать, что первоначальная фильтрация агрессивного высокотемпературного надкритического выщелачивающего известняки флюида (см. рис. 2 и 3) создавала в этой структуре камеры, которые при понижении температуры флюида ниже кри-

тической, стали заполняться нефтью, формируя их залежи во взброшенных известняках, тогда как газ мигрировал выше и формировал залежи в перекрывающих олигоценых глинах. В бассейне Кылулонг, южный Коншон, кристаллический фундамент представлен гранитами, глубинными взбросами которых контролировалось размещение залежей нефти, залегающих в основном в осадочных породах и только отчасти распространяясь на глубине во взброшенные граниты. В этом отношении принципиально отлично месторождение Белый Тигр, гигантские залежи нефти которого в основном залегают в самом ступенчатом взбросе гранитов, прослеживаясь в нем на глубину 1.5 км, и только отчасти распространяясь в окружающие и перекрывающие его слоистые толщи [12]. В этом случае предшествовавшее нефтеобразованию воздействие углекислых водных надкритических высокотемпературных флюидов проявлялось в гранитах и создало огромные камеры выщелачивания, заполняемые нефтью при падении температуры углеводородных флюидов ниже критической. В эти процессы вплетались взрывные явления, создававшие брекчии гранитов, цементированные загустелой нефтью и способствовавшие образованию взбросов кристаллического фундамента депрессий.

Генерация тяжелых углеводородов в глубинных зонах Земли сопрягалась с образованием органических соединений, определяя совмещенность их фаций, показанную на примере газообразной уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\Delta H_{298}^0 = -433.88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta G_{298}^0 = -375.78 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) на диаграмме (рис. 4), построенной по равновесиям, отвечающим реакциям в табл. 2. Образование тяжелых углеводородов (в данном случае  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) стабилизирует органические соединения, расширяет поля их устойчивости. В рассматриваемой схеме газообразная уксусная кислота образуется в результате реакций с их участием:  $2\text{C}_3\text{H}_8 + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $4\text{C}_2\text{H}_6 + 6\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 7\text{CH}_3\text{COOH}$ . Прямое ее образование из простых веществ по реакции  $2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH}$  более затруднено. Тем не менее эта реакция отражает закономерное положение в рассматриваемой системе С–Н–О не только уксусной кислоты, но и других органических соединений, составы которых располагаются на коннодах связывающих составы простых веществ (рис. 1). Их образование вносит в С–Н–О систему дополнительную упорядоченность, снижают ее энтропию, представляя тем самым ступень развития вещества с приближением его к жизни согласно термодинамическому принципу Шредингера, определяющего жизнь, как порядок из беспорядка. Совмещенность фаций газообразных органических соединений с углеводородными фациями (рис. 4) позволяет предположить и сходство их генезиса, которому благоприятство-

вали импульсы дегазации земного ядра, фиксируемые в истории Земли максимумами образования нефтяных и газовых залежей [13]. Вынос органических соединений на поверхность должен был способствовать возникновению жизни в узком температурном диапазоне существования жидкой воды (рис. 2). Такой режим поддерживался на Земле так называемым карбонатно-силикатным циклом, обеспеченным взаимодействием гидросферы и атмосферы. В этом смысле Земля является уникальной планетой – единственной колыбелью жизни в Солнечной системе, обеспеченной ее оптимальным положением относительно Солнца (в так называемой непрерывно обитаемой зоне). Как уже отмечалось [15], попытки обосновать существование жизни в космосе бесперспективны, несмотря на широкое распространение в нем абиогенного органического вещества.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic Properties Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and Higher Temperatures. US Geological Survey Bulletin, Wash., 1995. 465 p.
2. Маракушев А.А. Происхождение Земли и природа ее эндогенной активности. М.: Наука, 1999. 253 с.
3. Touret J.L.R. // Precamb. Res. 2003. V. 126. P. 219–233.
4. Hegelson H. C., Owens C. E., Knox A.M., Richard L. // Geochim. et cosmochim. acta. 1998. V. 62. № 6. P. 985–1081.
5. Zubkov B.C. Термодинамическое моделирование системы С–Н–N–O–S в РТ-условиях верхней мантии. Иркутск: Иркут. ун-т, 2005. 180 с.
6. Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И. Элементоорганические соединения в проблеме миграции рудного вещества. М.: Наука, 1983. 152 с.
7. Tingle T.N., Hochella M.F. // Geochim. et cosmochim. acta. 1993. V. 57. P. 3245–3249.
8. Sugisaki R., Mimura K. // Geochim. et cosmochim. acta. 1994. V. 58. № 11. P. 2527–2542.
9. Kenney J.F., Kutcherov V.A., Bendelian N.A., Alexeev V.A. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2002. V. 99. № 17. P. 10976–10981.
10. Denies P. // Earth-Sci. Rev. 2002. V. 58. № 3/4. P. 247–278.
11. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992.
12. Арешиев Е. Г. Нефтегазоносные бассейны Тихоокеанского подвижного пояса. М.: Аванти, 2004. 287 с.
13. Канторович А.Э., Вышемирский В.С. // ДАН. 1997. Т. 356. № 6. С. 794–797.
14. Карпов И.К., Zubkov B.C., Бычинский В.А., Артименко М.В. // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 3. С. 754–762.
15. Маракушев А.А. // Вестн. РАН. 2000. Т. 70. С. 223–226.