Записки Ленинградского горного института имени Г.В.Плеханова.
Т.128. Л., 1991

УДК 550.4

А.И.КОРОТКОВ,
В.И.МЕЛЬНИЧУК

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СУЛЬФАТРЕДУКЦИИ В СИСТЕМЕ ВОДА – ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД – ПОРОДА (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ)

Сульфатредукция является одним из глобальных процессов, активно протекающих как в приповерхностных условиях, так и в глубоких недрах. Этому способствует удивительная жизнеспособность сульфатвосстанавливающих бактерий, функционирующих в пределах температур до 104 °С, давлений до 100 МПа и минерализации до 300 г/л [8]. Интерес к этому процессу чрезвычайно велик и связан как с общими вопросами осадочного литогенеза и формирования подземных вод, так и с конкретными задачами поисков месторождений сульфидных руд, серы, нефти, газов, лечебных вод.

Органическое вещество, участвующее в реакциях, условно индексируем как $C_{орг}$. Воздействие $C_{орг}$ на химическое равновесия в природных водах обычно описывается одной из следующих схем:

$$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2C_{орг} = H_2S + 2CO_2 \; ; \qquad (1)$$

$$2CaSO_4 + 4C_{орг} + 2H_2O = Ca(HCO_3)_2 + Ca(HS)_2 + 2CO_2 \; : \qquad (2)$$

$$SO_4^{2-} + 2C_{орг} + H_2O = 2HCO_3^- + H_2S \; . \qquad (3)$$

Используется и более сложная реакция с участием карбонатных минералов:

$$CaSO_4 + CaCO_3 + MgCl_2 + 2C_{орг} + H_2O = CaMg(CO_3)_2 + CaCl_2 + CO_2 + H_2S \; . \qquad (4)$$

Попытка более реального описания стехиометрии, подвергшегося распаду органического вещества (ОВ), дала следующие реакции [Richards , 1970]:

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 53 \cdot SO_4^{2-} = 106HCO_3^- + 53H_2S + 16NH_3 + H_3PO_4 \; ; \qquad (5)$$

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 138O_2 = 106CO_2 + 16NO_3^- + HPO_4^{2-} + 19H^+ + 122H_2O \; . \qquad (6)$$

Для описания поведения железа в процессе сульфатредукции обычно применяется схема

$$2Fe_2O_3 + 8H_2SO_4 + 15C_{орг} = 4FeS_2 + 15CO_2 + 8H_2O \; . \qquad (7)$$

Краткий обзор используемых в настоящее время реакций для описания распада ОВ указывает на отсутствие четких критериев при выборе конечных форм нахождения углерода и серы в природных водах. Растворенные газы CO_2^0 и H_2S^0, а также ионы HCO_3^- и HS^- присутствуют в правых частях уравнений (I)-(6) практически во всех сочетаниях.

В то же время современные возможности физико-химического моделирования позволяют однозначно определять равновесный состав природных вод, в том числе концентрации бикарбонатных и сульфидных ионов, если известны p-T - условия и валовый состав системы вода - органическое вещество - порода.

Основная цель предлагаемой работы - определение форм нахождения углерода и серы в растворе на различных стадиях сульфатредукции. Естественно ожидать, что при распаде ОВ может нарушаться равновесие между водой и породой, приводящее к аутигенному минералообразованию. Выявить принципиальную возможность и предсказать масштабы аутигенного минералообразования и его влияние на концентрации железа в природных водах - вторая цель предлагаемой работы.

Распад ОВ - процесс необратимый, поэтому применимость равновесной термодинамики для подобных систем должна быть достаточно обоснована. Система вода - органическое вещество может рассматриваться как равновесная на различных стадиях сульфатредукции, поскольку распад ОВ происходит в течение многих тысяч лет, а новое равновесие между ионами устанавливается в течение нескольких секунд. Система, в которой время релаксации переходных процессов существенно меньше характерного времени внешних возмущений, может рассматриваться как равновесная.

Менее очевидна применимость подобного подхода к системе вода - органическое вещество - порода, так как аутигенное образование минералов - столь же медленный процесс, что и разложение ОВ. Характерное время образования аутигенных карбонатов и сульфидов, по-видимому, меньше характерного времени распада ОВ. Известно, что наименьшие скорости образования характерны для силикатных и алюмосиликатных пород, поэтому можно ожидать, что эти минералы часто не образуются в тех условиях, где они могут отлагаться. Это обстоятельство не должно препятствовать попыткам предсказания принципиальной возможности аутигенного минералообразования. При этом равновесная концентрация железа и других рудных элементов может рассматриваться как достаточно грубая оценка из-за возможности длительного пребывания системы в неравновесных условиях и отсутствия термодинамической информации по всем гидросульфидным и силикатным комплексам железа.

Процессы обмена компонентами в системе вода - органическое вещество - порода чрезвычайно сложны, поэтому даже при использовании современных методов расчета сложных водно-минеральных равновесий приходится вводить различные допущения. Так, не будем учитывать поступление в раствор азота и фосфора и рассмотрим распад простейшего органического соединения CH_2O. Углерод, входящий в состав подобного ОВ, служит источником растворенного CO_2^0 и бикарбонат-ионов, а также способствует переводу сульфата

в сульфидные формы. В диагенетических реакциях принимает участие реакционноспособная часть ОВ, а в осадках остается консервативная часть. Кроме того, растворенное в природных водах ОВ образует комплексы с железом, учесть которые в настоящее время не представляется возможным.

Так как разложение ОВ - это чаще всего реакция первого порядка, можно считать, что при постоянстве константы скорости большему значению $C_{орг}$ в породе соответствует большая масса израсходованного CH_2O. Это предположение может быть принято только в рамках предельно упрощенной модели.

Учитывая возможность аутигенного минералообразования система вода - органическое вещество - порода должна при моделировании рассматриваться как сульфатно-карбонатно-силикатная. Корректное исследование подобных систем возможно методом термодинамического моделирования с использованием программы «Селектор» [2, 3] или «Гиббс» [7, 8]. Метод основан на определении равновесного фазового и компонентного состава жидкой, газообразной и твердых фаз путем минимизации энергии Гиббса всей системы [3]. Кроме p-T - условий и общего химического состава задается совокупность фаз и составляющих их компонентов, которые могут находиться в равновесии друг с другом. В процессе минимизации определяется, какие именно фазы и составляющие их компоненты из этой совокупности и в каких количествах будут представлять равновесный состав. Буферные смеси в таком случае не фиксируются заранее, а получаются [3].

П о с т а н о в к а з а д а ч и. В отличие от широкоизвестных диаграмм pH-Eh [1] количество прореагировавшего с водой ОВ используется нами в качестве независимой переменной, что отражает истинную картину причинно-следственных связей в природной системе. Неоднократно подчеркивалось, что не pH определяет равновесный состав растворов и твердых фаз, а наоборот, p-T-условия и общий химический состав системы определяет концентрации всех ее компонентов, в том числе pH и Eh [3].

В предлагаемой работе с использованием программы «Гиббс» [7, 8] исследовалось поведение железа в процессе сульфатредукции. В качестве объекта исследований были выбраны подземные воды дельты Северной Двины [4], в которых происходил интенсивный распад ОВ. Описываемый район относится к Северодвинской впадине, представляющей собой плоскую равнину с абсолютными отметками от 0 до 20-30 м, вытянутую вдоль нижнего течения Северной Двины и неоднократно заливавшуюся на протяжении четвертичного периода морем. Впадина заполнена глинистыми морскими осадками микулинского межледниковья мощностью до 50-70 м, залегающими на 10-15-метровом слое валунных суглинков московской морены. Ниже залегает мощная толща песчано-глинистых терригенных осадков венда.

С тальвегом впадины совпадает долина Северной Двины, ширина которой изменяется от 15 км в устье до 2 км в наиболее узких частях. Долина, врезающая местами до подошвы толщу микулинских глин, заполнена песчано-глинистыми аллювиально-морскими отложениями мощностью до 40-50 м.

Характерной особенностью отложений микулинской трансгрессии и современных аллювиально-морских осадков является высокая насыщенность захороненным ОВ как тонкорассеянным, так и залегающим в виде линз и пропластков захороненных водорослей и торфяников.

С отложениями речной долины связан безнапорный водоносный комплекс грунтовых вод. Водоносный комплекс терригенных отложений нижнего карбона и венда содержит напорные воды; пьезометрический уровень достигает 10-15 м выше уреза воды в Северной Двине. Гидрогеохимическая обстановка в обоих водоносных комплексах достаточно сложная и формируется в результате смешения трех потоков вод: пресных инфильтрационных гидрокарбонатного кальциевого состава, соленых седиментогенных и соленых современных морских. Независимо от минерализации подземных вод, достигающей 20 г/л, повсеместно проявляются восстановительные процессы, о чем свидетельствуют резкое снижение по сравнению с исходной морской и глубинной водой концентрации сульфатов (от исходных 2,2-2,3 г/л до полного исчезновения), появление двухвалентного железа (до 70 мг/л), повышенная концентрация гидрокарбонат-иона (до 1-1,5 г/л). На активную роль захороненного ОВ в формировании подземных вод указывает также высокое содержание йода, достигающее 20-30 мг/л. Процессы сульфатредукции наиболее ярко прослеживаются в водах «языка» современной морской воды в прибрежных отложениях, в котором сохраняется характерное для морской воды соотношение катионов, а сульфаты полностью восстанавливаются (табл. I).

Таблица 1

Химический состав воды дельты Северной Двины и „языка" соленых вод в аллювиально-морских отложениях

Место отбора проб	Содержание									Сухой остаток	pH
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	NH_4^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^- + CO_3^{2-}		
Дельта реки	8,5 76,9	0,30 1,6	1,1 16,4	0,30 3,1	Нет -	0,005 -	15,6 90,1	2,2 9,4	0,14 0,5	28,0	7,8
„Язык" соленых вод	6,3 78,0	0,14 1,0	0,71 16,8	0,19 2,7	0,014 0,1	0,09 1,4	12,0 93,3	Следы	1,5 6,7	26,3	8,0

Примечание. В числителе - в граммах на литр, в знаменателе - в эквивалент-процентах.

Из табл.I видно, что восстановительные процессы в толще аллювиально-морских отложений приводят к полному восстановлению сульфатов и появлению высоких для грунтовых вод концентраций аммония, образующегося из продуктов распада органических соединений. Образующийся в процессе сульфатредукции сероводород соединяется с железом, в результате чего отложения обогащаются гидротроилитом, черные примазки которого часто встречаются

в песчано-глинистых отложениях. Обращает на себя внимание высокое содержание гидрокарбонат-иона в подземных водах; легко, однако, подсчитать [по реакциям (3) или (5)], что его содержание при полном восстановлении сульфатов должно быть еще большим и достигать 2,8 г/л. Следовательно, одновременно протекают и реакции с образованием углекислого газа. Возможно также, что часть гидрокарбонат-иона выпадает в осадок с образованием карбонатов кальция и магния, однако заметной карбонатной цементации пород не наблюдается.

Проанализируем протекающие процессы методом физико-химического моделирования. В исследуемой системе были выбраны следующие независимые компоненты: H, O, K, Na, Ca, Mg, C, S, Cl, Al, Fe, Si. Потенциальный список всех зависимых компонентов мультисистемы насчитывает 50 веществ, из них девять минералов: $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, $FeCO_3$, Fe_2O_3, Fe_3O_4, SiO_2, FeS_2, $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ и $Fe_4Si_2Al_4O_{10}(OH)_8$.

В водной фазе предполагается присутствие следующих соединений: H^+, OH^-, Na^+, $NaHCO_3^0$, $NaCO_3^-$, $NaSO_4^-$, K^+, $KHCO_3^0$, KCO_3^-, KSO_4^-, Ca^{2+}, $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^0$, $CaSO_4^0$, Mg^{2+}, $MgHCO_3^+$, $MgCO_3^0$, $MgSO_4^0$, $H_2CO_3^0$, HCO_3^-, CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-}, HS^-, H_2S^0, $H_4SiO_4^0$, $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$, Fe^{2+}, $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_2^0$, $Fe(OH)_3^-$, $Fe(HS)_2^0$, $Fe(HS)^-$, $FeSO_4^0$, Fe^{3+}, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3^0$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe(OH)^{2+}$, $FeSO_4^+$.

Исходная термодинамическая информация: энергия Гиббса образования веществ при температуре $t = 25\ ^\circ C$ и давлении $p = 1$ атм - заимствована из ряда источников [5, 8]. Данные для температуры, характерной для подземных вод (5 °С), были получены экстраполяцией.

Воздействие сульфатредукции имитировалось добавлением в систему реакционноспособного CH_2O, приводящего к сдвигу ионных равновесий. Учитывая, что вторичных карбонатов Fe, Ca и Mg в этих водах не образуется, что объясняется генерированием CO_2, можно предполагать, что процесс происходит в относительно закрытой по отношению к CO_2 и H_2S системе. Это подтверждается присутствием в воде повышенных содержаний двухвалентного железа, что свидетельствует об отсутствии доступа воздуха в систему.

Результаты моделирования. В первой строке табл.2 приведен равновесный состав подземной воды при отсутствии CH_2O, причем учитывался только ион SO_4^{2-}, составляющий, как показала модель, 50 % от валовой концентрации сульфатов в подземных водах.

Физико-химическое моделирование, как и натурные наблюдения, зафиксировало отсутствие пересыщения по отношению к $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$, хотя pH в табл.2 меньше, чем показал химический анализ (7,1 и 8,0 соответственно). Возможное объяснение этого несоответствия состоит в том, что химический анализ производился в условиях открытой к атмосферному углекислому газу системы. А это и должно было привести к уменьшению $CO_{2(aq)}$ и росту pH, так как атмосферное давление P_{CO_2} по крайней мере в 10 раз меньше, чем P_{CO_2} подземных вод.

Необходимо обратить внимание на комплексообразование в подземных водах. Моделирование, как и расчет по схеме Гаррелса и Крайста [1], показало,

Таблица 2

Влияние CH_2O на химическое равновесие между компонентами подземной воды дельты Северной Двины при $t = 5\ ^{\circ}C$, $p = 1$ атм

CH_2O	pH	$CO_2^0(aq)$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	HS^-	$H_2S(aq)$	$CaCO_3$
0	7,14	$2,1\cdot10^{-4}$	$1,7\cdot10^{-3}$	$1,1\cdot10^{-2}$	-	-	-
0,001	6,97	$4,2\cdot10^{-4}$	$2,3\cdot10^{-3}$	$1,1\cdot10^{-2}$	$2,1\cdot10^{-4}$	$2,9\cdot10^{-4}$	-
0,005	6,88	$1,3\cdot10^{-3}$	$4,8\cdot10^{-3}$	$9,7\cdot10^{-3}$	$8,2\cdot10^{-4}$	$1,7\cdot10^{-3}$	$2,7\cdot10^{-4}$
0,01	6,66	$2,6\cdot10^{-3}$	$7,2\cdot10^{-3}$	$8,5\cdot10^{-3}$	$1,3\cdot10^{-3}$	$3,7\cdot10^{-3}$	$3,4\cdot10^{-4}$
0,02	6,57	$5,4\cdot10^{-3}$	$1,2\cdot10^{-2}$	$6,0\cdot10^{-3}$	$2,3\cdot10^{-3}$	$7,7\cdot10^{-3}$	$1,4\cdot10^{-3}$
0,025	6,55	$6,7\cdot10^{-3}$	$1,4\cdot10^{-2}$	$4,8\cdot10^{-3}$	$2,8\cdot10^{-3}$	$9,7\cdot10^{-3}$	$3,7\cdot10^{-3}$
0,028	6,55	$7,4\cdot10^{-3}$	$1,6\cdot10^{-2}$	$4,0\cdot10^{-3}$	$3,1\cdot10^{-3}$	$1,1\cdot10^{-2}$	$4,2\cdot10^{-3}$
0,04	6,57	$1,0\cdot10^{-2}$	$2,3\cdot10^{-2}$	$1,0\cdot10^{-3}$	$4,6\cdot10^{-3}$	$1,5\cdot10^{-2}$	$5,5\cdot10^{-3}$
0,043	6,58	$1,1\cdot10^{2}$	$2,4\cdot10^{-2}$	$2,5\cdot10^{-4}$	$5,0\cdot10^{-3}$	$1,7\cdot10^{-2}$	$5,7\cdot10^{-3}$
0,044	6,5 1	$1,11\cdot10^{-2}$	$2,5\cdot10^{-2}$	-	$5,1\cdot10^{-3}$	$1,7\cdot10^{-3}$	$5,8\cdot10^{-3}$

Примечание. Концентрация компонентов раствора в молях на килограмм воды, содержание твердой фазы в молях.

что в подземных водах степень закомплексованности сульфатов ниже, чем у стандартной морской воды, что связано с более низким значением pH. При уменьшении температуры «степень закомплексованности" уменьшается.

В результате моделирования выяснилось, что, несмотря на понижение pH, при добавлении в систему CH_2O, с какого-то момента может начаться образование $CaCO_{3(тв)}$. Под воздействием CH_2O в термодинамической модели увеличивалось концентрация всех четырех основных компонентов карбонатно-сульфатной системы, но опережающие темпы были характерны для $CO_2(aq)$ по сравнению с HCO_3^- и для $H_2S(aq)$ по сравнению с HS^- (табл.2). В системе, открытой к углекислому газу и сероводороду, соотношение должно быть иным. Реальные природные системы не являются строго открытыми или закрытыми, а занимают промежуточное положение.

На втором этапе моделирования была исследована более сложная схема сульфатредукции. При изучении природных гидрогеохимических систем приходиться учитывать обмен компонентами между подземными водами и осадочными породами. Особенно это сказывается на оценках растворимости рудных компонентов, например Fe_2O_3.

Табл.3 показывает, что значения Fe^{2+} в растворе могут достигать 10–15 мг/кг воды. Эти значения можно считать завышенными, так как в простейшей модели не предусмотрен переход Fe в твердую фазу.

126698

ГЛАВНАЯ БИБЛИОТЕКА

Таблица 3

Влияние Fe_2O_3 на равновесный состав системы подземная вода дельты Северной Двины – 10^{-3} моля CH_2O на 1 кг воды при $t = 5$ °С

Fe_2O_3	pH	Fe^{2+}	$CO^0_{2(aq)}$	HCO_3^-	$H_2S^0_{aq}+HS^-$	$CaCO_3$	Fe_3O_4	FeS_2
–	6,97	–	$4,2\cdot10^{-4}$	$2,3\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-4}$	–	–	–
10^{-3}	7,14	$2,3\cdot10^{-4}$	$2,6\cdot10^{-4}$	$2,2\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-10}$	$4\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$

Примечание. См. примечание к табл. 2.

Известно, что преобразование оксидов железа в сульфиды может приводить к повышению pH раствора, так как из воды в осадки уходят сульфидные ионы. Результаты моделирования (табл.3) дают оценку эффективности этого процесса и указывают на возможность аутигенного карбонатонакопления только за счет преобразования оксидов железа в сульфиды. Как уже отмечалось, заметной карбонатной цементации пород не наблюдается и термодинамическая возможность выпадения 40 мг $CaCO_3$ из 1 кг раствора не реализуется. Одна из возможных причин подобного несоответствия заключается в устойчивом состоянии пересыщенного $CaCO_3$ раствора в течение длительного времени, вторая причина, возможно, состоит в относительно слабой переработке терригенной взвеси, содержащей Fe_2O_3 на стадии раннего диагенеза.

Можно ожидать, что образование аутигенных алюмосиликатов железа, таких как шамозит, существенно повлияет на растворимость Fe_2O_3. Можно предположить, что шамозит мог образоваться просто за счет каолинита без дополнительного привноса кремнезема или Al_2O_3 по схеме

$$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 + 5,6\,Fe^{2+} + 7,2H_2O = 1,4\,Fe_4Al_{2,86}Si_{2,86}O_{10}(OH)_8 + 11,2\,H^+ \quad (8)$$

В табл.4 показана переработка каолинита и оксида железа в шамозит. Следует отметить непрерывное увеличение доли пирита в осадках и существование ярко выраженного максимума в накоплении шамозита в осадках. Вычисленное по отношению Fe^{3+}/Fe^{2+} значение Eh достигало –0,1 В при концентрации CH_2O, равной 0,01 моля/кг воды.

Растворимость Fe_2O_3 в рассматриваемой модели уменьшалась и при увеличении CH_2O от 10^{-2} до $4\cdot10^{-2}$ моль/кг воды снизилась почти на порядок.

Таким образом, численные эксперименты с использованием программы „Гибос" [7, 8] показали, что растворимость железа в подземных водах зависит не только от количества подвергшегося распаду ОВ, но и от участия компонентов терригенной взвеси в диагенетических реакциях. Ранее применявшуюся качественную схему поведения железа в ходе сульфатредукции [6] мы пытались дополнить количественными оценками.

Таблица 4

Изменение равновесной ассоциации минералов в системе подземная вода дельты Северной Двины – 0,01 моля Fe_2O_3 – 0,01 моля $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ в зависимости от концентрации CH_2O при t = 5 °С

CH_2O	$CaCO_3$	Fe_2O_3	SiO_2	Каолинит	Шамозит	Пирит
10^{-3}	–	8 (40)	1,9 (9)	9,0 (45)	1,0 (5)	–
10^{-2}	–	–	9,2 (44,5)	5,4 (26)	4,6 (22,5)	1,4 (7)
$3\cdot10^{-2}$	5,3 (18)	–	6,2 (21)	6,9 (24)	3,1 (11)	7,8 (26)
$3,6\cdot10^{-2}$	6,1 (20)	–	5,5 (18)	7,2 (23,7)	2,8 (9)	8,9 (29)
$4,1\cdot10^{-2}$	6,7 (21)	–	4,7 (15)	7,6 (24)	2,4 (7,7)	10,3 (32,5)

Примечание. Содержания минералов даны в 10^{-3} моль и процентах (в скобках).

Выводы

1. Необратимый процесс распада ОВ может быть представлен в виде последовательности равновесных состояний системы вода – органическое вещество, учитывая, что время установления ионных равновесий намного меньше характерного времени распада ОВ.

2. Применение современных методов моделирования водно-минеральных равновесий позволяет выявить некоторые особенности процесса сульфатредукции в природных водах, например, соотношение форм углерода и серы в растворе, изменение pH и др.

3. Существующие алгоритмы и программы дают принципиальную возможность прогнозирования аутигенного минералообразования, однако применимость равновесной термодинамики к системе вода – органическое вещество – порода должна быть обоснована путем сопоставления характерного времени распада ОВ и осаждения аутигенных минералов.

4. Оценка степени подвижности отдельных компонентов по изменению растворимости может быть использована при изучении вопросов формирования ореолов рассеяния рудных компонентов и генезиса минеральных вод.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.

2. Казьмин Л.А., Халиуллина О.А., Карпов И.К. Расчет химических равновесий гетерогенных систем, когда число фаз превышает число независимых в исходных условиях, мето-

дом минимизации свободной энергии. Программа „Селектор" // Алгоритмы и программы: Информ. бюл. № 3 / Всес. научн.-техн. информ. центр. М., 1975. С. 18-19.

3. Карпов И.К. *Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии*. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.

4. Коротков А.И., Малов А.И. Формирование подземных вод в дельтах северных европейской части СССР // Советская геология. 1981. № 5. С. 108-117.

5. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 238 с.

6. Страхов Н.М. К познанию диагенеза // Вопросы минералогии осадочных образований: Сб. статей. Кн. 3-4 / Под ред. Е.К.Лазаренко. Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1956. С. 7-26.

7. Шваров Ю.В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 5. С. 1224-1226.

8. Шваров Ю.В. Критерий минимальности свободной энергии химической системы // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 5. С. 1221-1225.