

«Черный курильщик» Срединно-Атлантического хребта.
Фото с сайта <http://www.copah.info/articles/opinion/nazad-v-budushchee>

УДК 550.41:553.21:576.8:577.37



А.А. Маракушев



Н.А. Панеях



С.А. Маракушев

Маракушев А.А.*,
Панеях Н.А.**,
Маракушев С.А.***

Образование сульфидных руд и углеводородов в срединно-океанических хребтах¹

*Маракушев Алексей Александрович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, главный научный сотрудник Института экспериментальной минералогии РАН, академик РАН, почётный профессор МГУ имени М.В. Ломоносова

**Панеях Надежда Александровна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института экспериментальной минералогии РАН

E-mail: paneyah@yandex.ru

***Маракушев Сергей Алексеевич, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем химической физики РАН

E-mail: marak@cat.icp.ac.ru

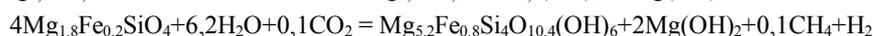
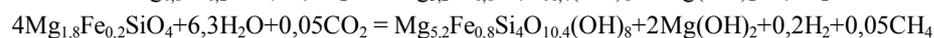
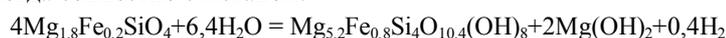
Грандиозные подводные поднятия в океанах (срединно-океанические хребты) формировались в связи со спредингом океанического дна, скорость которого достигала 16 см/год. С замедлением и прекращением спрединга в них развивались продольные и поперечные депрессии, которыми контролировалось развитие в них сульфидного Zn-Cu рудообразования. Генетически оно связывалось с развитием на глубине депрессионного магматизма со свойственной ему генерацией богатых железом дифференциатов (Fe_2SiO_4). Они подвергались флюидной сульфуризации с генерацией сульфидных расплавов. Вовлечение в этот процесс оксидов углерода (CO_2 , CO) порождает углеводороды: $3,5\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 14\text{H}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 = 7\text{FeS}_2 + 3,5\text{SiO}_2 + 11\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6$. Подобными процессами определяется наблюдаемая пространственная связь углеводородов и сульфидных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-3634.2010.5 и программы Президиума РАН (фундаментальных исследований № 25, подпрограмма 1).

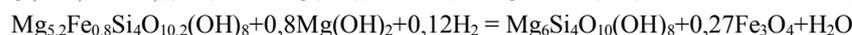
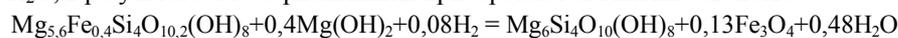
руд. Ими вносятся существенный вклад в углеводородную специализацию депрессионных структур срединно-океанических хребтов.

Ключевые слова: сульфиды, углеводороды, органические кислоты, нефти, битумы, срединно-океанические хребты, курильщики, гипербазиты, серпентинизация.

Срединные океанические хребты с давних времен¹ рассматриваются в качестве глобальных структур развития офиолитовых (серпентинитовых) формаций, аналогичных формациям основания эвгеосинклиналей. Их формирование связывается с развитием в хребтах продольных рифтовых долин. Серпентиниты образуются за счет дунитов и гарцбургитов и подразделяются на первичные (брусит-хризотилитовые) и вторичные (магнетит-антигоритовые). Образование первичных регионально распространенных серпентинитов сопровождается окислением железа, содержащегося в оливине (FeO) с образованием брусита (Mg(OH)₂) и выделением водорода 2FeO+H₂O = Fe₂O₃+H₂, иногда совместно с метаном.



Реакции рассчитаны, исходя из железистости гипербазитов, равной 10. Довольно обычна более низкая железистость гипербазитов, при которой эффект водородной дегазации при ранней серпентинизации еще более ничтожен: 4Mg_{1,9}Fe_{0,1}SiO₄+6,8H₂O = Mg_{5,6}Fe_{0,4}Si₄O_{10,8}(OH)₈+2Mg(OH)₂+0,8H₂. Первичная серпентинизация гипербазитов обусловлена гидратацией, сопровождаемой окислением входящего в серпентин железа в режиме монотонного понижения температуры. Ей противоположна по направленности вторичная серпентинизация, обусловленная дегидратацией первичных серпентинитов, сопровождаемая восстановлением железа с образованием магнетита 3Fe₂O₃+H₂=2Fe₃O₄+H₂O, в результате чего серпентиниты приобретают магнитные свойства:



В общей последовательности развития срединных океанических хребтов вторичная серпентинизация, в отличие от первичной, является наложенной, возникающей под воздействием внешних факторов прогрессивного характера, в том числе метаморфизма, распространяющегося вдоль продольных рифтовых долин. Вторичная серпентинизация относится к процессам, предшествующим образованию в них гидротермальных полей, создаваемых восходящими флюидными струями с температурой на выходе 300–400°C. Эти поля приурочены к наложенным на хребты депрессионным структурам, которые охватывают не только серпентиниты, но и базальты, образующие совместно с серпентинитами глобально распространенную офиолитовую формацию срединных хребтов, а также осадочные отложения рифтогенных депрессий. В состав приуроченных к ним флюидных диатрем (vents) входят обычно углеводороды, образующие также жидкие просачивания (seeps).

Разнообразные углеводороды описаны в депрессионных структурах на севере хребта Хуан де Фука в Тихом океане²: CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₆H₆ (бензол), C₇H₈ (толуол). Они находятся в ассоциации с H₂O и CO₂, что определяет характер окисления углеводородов при их поступлении на морское дно³. Этот процесс характеризуется фазовой диаграммой (рис. 1), построенной по константам веществ, рассчитанным применительно к водным растворам. Фации веществ, ограниченных на диаграмме сплошными линиями, отвечают высоким химическим потенциалам CO₂ и CO в водных растворах, так что окисление углеводородов происходит по реакциям типа C₂H₆+4H₂O = 2CO₂+7H₂. С понижением концентрации CO₂ в воде область устойчивости углеводородов расширяется и становится возможным образование при их окислении органических кислот (напр. C₂H₆+2H₂O = CH₃COOH+3H₂), что показано на диаграмме штрих пунктирными линиями. Содержание оксидов углерода в океанической воде подвержено широким колебаниям. Оно понижается, например, при осаждении карбонатов Ca(OH)₂+CO₂=CaCO₃+H₂O, что приводит к разнообразию органических кислот, образующихся в результате гидратации углеводородов.

В гидротермальных полях Срединно-Атлантического хребта (рис. 2) широко распространено образование карбонатов (кальцита, арагонита) и углеродные вещества представлены низкомолекулярными углеводородами (CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₄H₁₀)⁴, высокомолекулярными алифатическими (C₉–C₁₄) и ароматическими углеводородами (C₆–C₁₆) и разнообразными карбоксильными кислотами (C₁–C₁₈)⁵. Низкая степень изотопного фракционирования углерода в алканах (например, δ¹³C (PDB)∞ CH₄ = -11,9 (Лост Сити) и -17,7 (Рейнбоу), C₂H₆ = -13,5 (Лост Сити) и -13,7 (Рейнбоу), свидетельствует об их эндогенном происхождении в гидротермах. Эти органические вещества устанавливаются в серпентинитах и сульфидных месторождениях. Совместность углеводородных гидротермальных полей с сульфидными (цинково-медными) месторождениями характерна для океанических хребтов, в которых они приурочены к депрессионным структурам, секущим простирания хребтов почти под прямым углом, как показано на рис. 3 (размещением пояса черных курильщиков сульфидного месторождения Рейнбоу в Атлантическом океане).

Курильщики – это трубообразные залежи сульфидных руд на океаническом дне, представляющие каналы

¹ Hess H.H. Mid-oceanic Ridges and tectonics of the sea-floor // Submarine geology and geophysics. London, 1965.

² Cruse A.M., Seewald J.S. Chemistry of low-molecular weight hydrocarbons in hydrothermal fluid Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 2073–2092.

³ Маракушев С.А. Трансформация углеводородов в компонентах архаической автотрофной системы фиксации CO₂ // ДАН. 2008. Т. 418. № 3. С. 412–418.

⁴ Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S. et al. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field (Supporting Online Material: www.sciencemag.org/cgi/content/full/319/5863/604/DC1) // Science. 2008. V. 319. P. 604–607.

⁵ Lang S.Q., Butterfield D.A., Schulte M. et al. Elevated concentrations of formate, acetate and dissolved organic carbon found at the Lost City hydrothermal field // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010. V. 74. P. 941–952.

выхода в океан восходящих флюидов, фильтрующихся через сульфидные расплавы, которые еще не успели консолидироваться. Флюиды имеют на выходе температуру 300–400°C и рассеиваются, смешиваясь с морской водой, образуя подобие дыма, что и определило их название «курильщики».

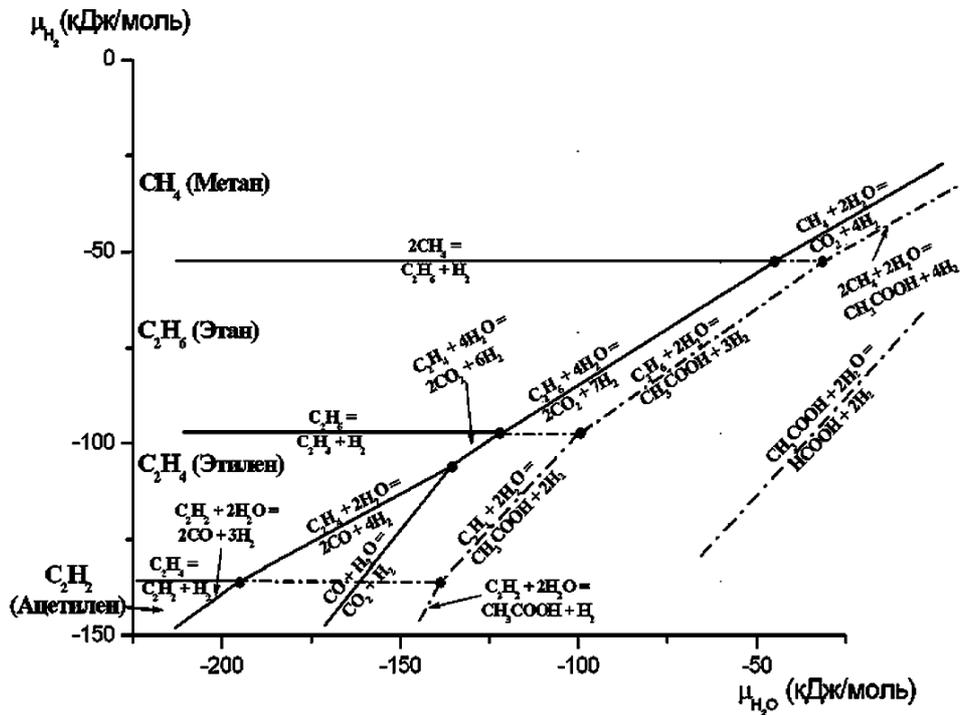


Рис. 1. Геохимические области термодинамической устойчивости углеродных веществ для стандартных условий (P=1 бар, T=298 К) применительно к водородным растворам, богатым оксидами углерода (сплошные линии) и бедным ими (штрих-пунктирные линии). CH₃COOH – уксусная кислота, HCOOH – муравьиная кислота. Используются значения свободной энергии образования Гиббса в водных растворах из работы¹.

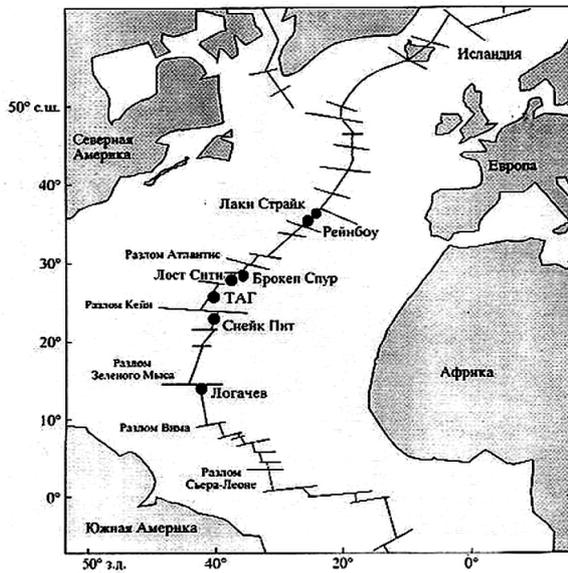


Рис. 2. Локализация активных гидротермальных участков (точки) вдоль Срединно-Атлантического хребта по данным².

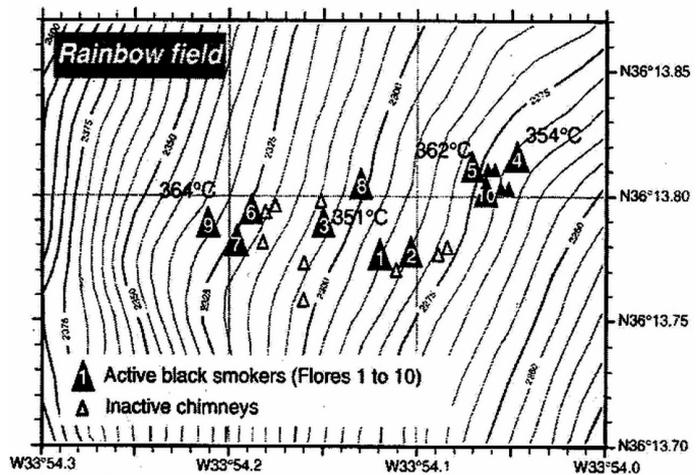


Рис. 3. Расположение черных курильщиков сульфидного месторождения Рейнбоу (Rainbow) (изолинии отвечают глубине восточного склона Срединно-Атлантического хребта). Цифрами 1-10 обозначены активные курильщики³.

¹ Amend J. P., Shock E. L. Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and Bacteria // FEMS Microbiol. Rev. 2001. V. 25. P. 175–243.

² Kelley D. S., Karson J. A., Blackman D. K. et al. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 308N // Nature. 2001. V. 412. P. 145–149.

³ Konn C., Charlou J.L., Donval J.P. et al. Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents // Chem. Geol. 2009. No 258. P. 299–314.

Сульфидные расплавы универсально расслаиваются на цинковые и железо-медные, дающие соответственно контрастную ассоциацию сфалеритовых и пирит-халькопиритовых руд, свойственную месторождениям на континентах, островных дугах и в океанах. Это в полной мере свойственно и рассматриваемым месторождениям океанических хребтов, как показано на рис. 4 и 5 на примере месторождения Снейк Пит в Срединно-Атлантическом хребте.

Активные и потухшие курильщики на нем образуют протяженную широтную зону в апикальных частях сульфидных залежей, прорывающих шаровые базальты и представленных контрастно различающимися пиритовыми, пирит (пирротин) – халькопиритовыми богатыми железом и сфалеритовыми бедными железом рудами. Это разделение руд отражает контрастное расщепление соответствующих им расплавов, флюидная фильтрация через которые, создают как черные дымы при фильтрации через богатые железом медные расплавы, так и светлые дымы при фильтрации через бедные железом цинковые расплавы. На рис. 6 наглядно показана различная геологическая позиция черных и светлых дымов на примере трубки Бихайв месторождения Снейк Пит, строение которой определяется вертикальной расслоенностью вокруг центрального канала и горизонтальной периферической ритмичной расслоенностью, создающей ее ребристость, и боковую фильтрацию флюидов создающих светлый дым в утолщениях.

Вдоль центрального канала происходит фильтрация флюидов, исходящих из глубинного магматического очага и создающих на выходе черный дым. В этом отношении трубка Бихайв аналогична трубкам месторождения Рейнбоу (см. рис. 3), которые уже утратили боковую инфильтрацию флюидов, создающих светлый дым. Светлый дым, исходящий из раздувов трубки Бихайв, создается ритмичной горизонтальной расслоенностью сульфидного расплава на тугоплавкие пирротиновые слои и легкоплавкие пирит-сфалеритовые слои. Пирротиновые слои раскристаллизовались примерно за 8 лет до их исследования, а пирит-цинковые слои оставались жидкими (имели в то время нулевой возраст), что и определило инфильтрацию через них флюидов, дающих светлый дым.

В эволюции трубчатых структур светлый дым исчезает значительно раньше черного, исходящего из центрального канала, что отражает более быструю консолидацию периферических частей магматических сульфидных систем по сравнению с их глубинным развитием. У трубок рудного поля Рейнбоу сохранились только черные дымы.

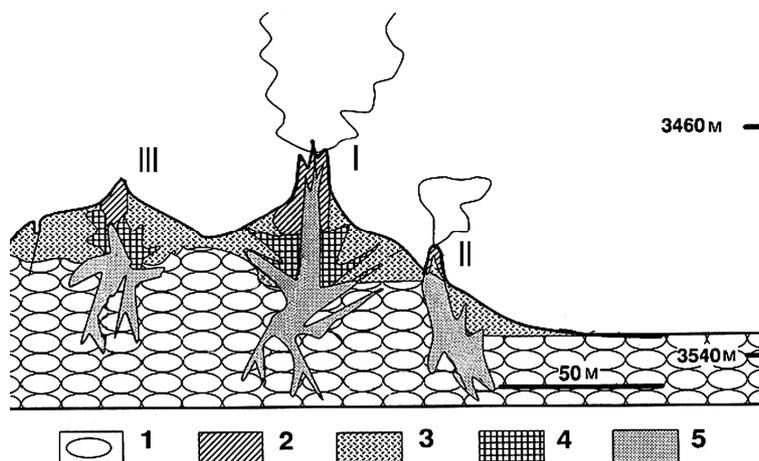


Рис. 4. Широтный геологический разрез через разрез сульфидного месторождения Снейк Пит (Snake Pit) в Срединно-Атлантическом хребте¹. 1 – подушечные базальты, 2 – сфалеритовая руда внешних частей курильщиков (I – Бихайв (Beehive), II – Мус (Moose), III – Файр Три (Fir Tree), активные показаны дымом), 3 – пиритовая руда, образующая линзы на подушечной лаве, 4-5 – медные руды, образующие штокверк (на глубине) и внутренние части курильщиков: пирит-халькопиритовые (4) и изокубанит-халькопиритовые (5).

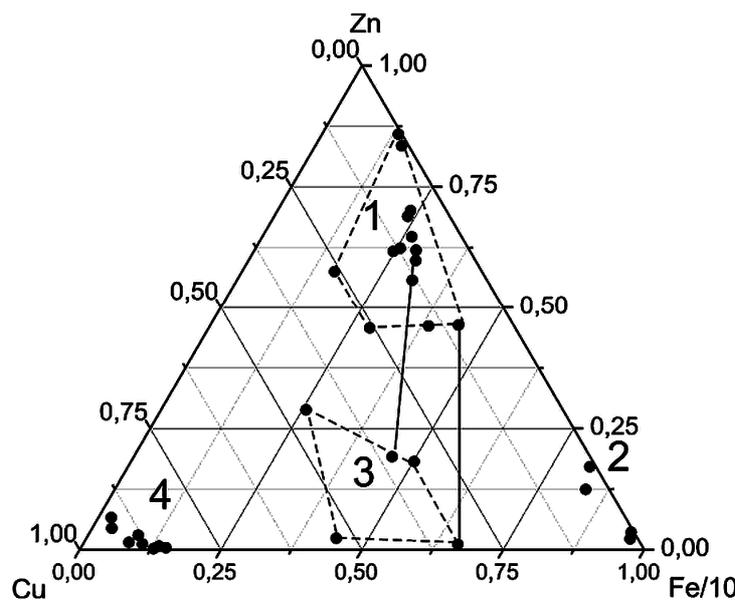


Рис. 5. Диаграмма состава сульфидных руд месторождения Снейк Пит, составленная с использованием аналитических данных². Цифры на графике: 1- сфалеритовые руды периферийных частей курильщиков, 2 – пиритовые руды линзообразных залежей, 3 – пирит-халькопиритовые руды, 4 – изокубанит-халькопиритовые руды центральных частей курильщиков. Коннодами соединены составы цинкового и железо-медного горизонтальных слоев в раздувах труб, генерирующих светлый дым, показанный на рис. 6.

¹ Fouquet Y., Wafik A., Mevel G et al. Tectonic setting and geochemical zonation in the Snake Pit sulfide deposit (Mid-Atlantic Ridge at 23°N) // Econ. Geol. 1993. V. 88. No. 8. P. 2018–2036.

² Ibid.

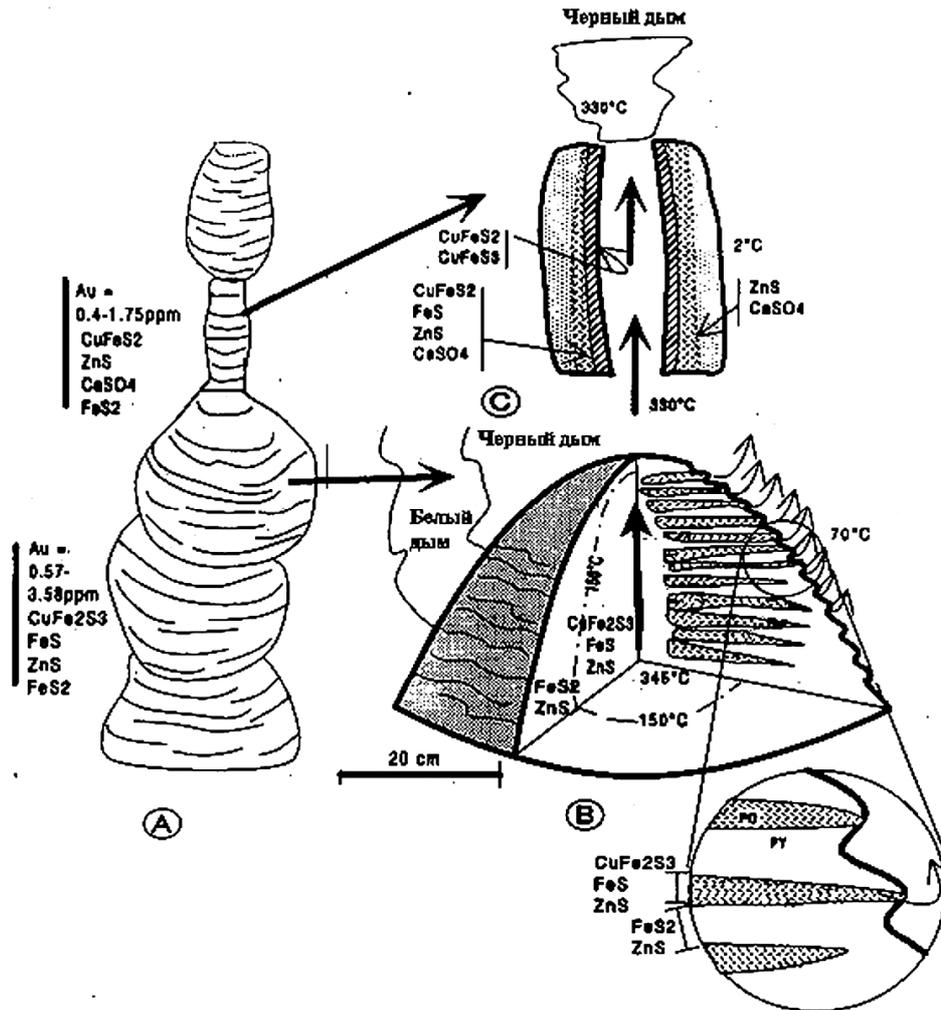


Рис. 6. Строение и направления флюидной миграции трубы курильщика, фиксируемые черным и светлым дымом, на сульфидном поднятии Бихайв (Beehive) месторождения Снейк Пит в Срединно-Атлантическом хребте¹. А – морфология трубки, состоящей из раздувов и тонкой трубы. Раздувы характеризуются горизонтальной ребристостью поверхности. В – строение одного из них (детализация в кружке), вертикально расслоенного на пирротиновые (Рo) и пирит-сфалеритовые (Рy) слои. Пирротиновые слои выделены штриховкой, видно их соответствие выступам поверхности, создающим ее ребристость. Тонкими стрелками обозначены флюидные струи, создающие светлый дым трубки. С – строение тонкой части трубки с концентрической зональностью (расслоенностью) центрального канала восходящей флюидной миграции, порождающей на выходе черный дым.

В генетическом плане образование сульфидных трубчатых структур аналогично образованию подводных вулканических риолитовых или дацитовых игл, сохраняющихся вследствие поверхностного остеклования. Сульфидные расплавы не дают стекловатой закали. Поэтому сульфидные «иглы» далеко не так совершенны, как риолитовые, они искажаются перетеканием сульфидных расплавов и образованием пережимов, утолщений, цокольных конусов (см. рис. 6). Поверхностное охлаждение под действием морской воды (2°C) и потеря флюидных компонентов приводят к усадке расплавов. Их думы являются наглядным выражением потери флюидными потоками рудогенерирующей способности вследствие разбавления морской водой. Тем не менее, с ними связан существенный привнос рудных металлов в океаническую воду. В дальнейшем металлы могут вовлекаться в осадкообразование осадочных пород депрессионных структур. Поступающие в них углеводороды подвергаются метановодородной дегазации и превращаются в битумы (асфальтиты и др.), способствующие образованию черных сланцев и их специализации на рудные металлы². По их парагенезисам черные сланцы прямо коррелируют с асфальтитам³. Особенно показательны их соответствие по содержанию ванадия. С давних времен нефть подразделяется на два типа: ванадиевый (V/Ni > 1) и никелевый (V/Ni < 1). Ванадиевые типы богаты примесями рудных

¹ Ibid.

² Маракушев А.А. Геохимия и генезис черных сланцев // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2009. № 7. С. 2–4; Маракушев А.А., Панеях Н.А., Русинов В.Л., Зотов И.А. Парагенезисы рудных металлов углеводородной специфика. Часть I: Оксифильные металлы // Известия ВУЗов, Геология и разведка. 2007. № 6. С. 33–40.

³ Маракушев А.А., Панеях Н.А., Русинов В.Л., Зотов И.А. Парагенезисы рудных металлов углеводородной специфика. Часть II. Сульфурофильные металлы // Известия ВУЗов, Геология и разведка. 2008. № 1. С. 15–22.

металлов, а никелевые типы бедны ими. Соответственно и углеродистые сланцы по данным¹ подразделяются на черные ($V = 205$, $Ni = 70$ г/т) и горючие ($V = 1,6$, $Ni = 1,0$ г/т). Черные сланцы контрастно отличаются от горючих существенно более высоким содержанием рудных металлов и металлогенической специализацией.

Хотя сульфидные месторождения океанических хребтов во многих случаях залегают на породах базит-гипербазитовой (офиолитовой) формации, они генетически с ней не связаны, отвечая более позднему этапу депрессионного развития срединно-океанических хребтов. С офиолитовыми формациями бывают связаны сульфидные месторождения совершенно иного (кипрского) типа. В ассоциацию с сульфидными месторождениями океанических хребтов входят дайки габбро и плагиогранитов, сходные друг с другом по отношению изотопов неодима (рис. 7). Возможно, они порождаются контрастно расслоенными глубинными материнскими очагами, аналогичными очагам депрессионных структур с которыми традиционно связываются цинково-медные колчеданные месторождения³. Депрессионные структуры хорошо выражены в Срединно-Атлантическом хребте принципиально отличном в этом отношении от Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) согласно⁴. Магматические очаги депрессионных структур дифференцируются с накоплением в магмах железа. Образующиеся в них ультражелезистые дифференциаты теряют устойчивость по отношению к трансмагматическим флюидам и подвергаются сульфуризации, порождающей сульфидные расплавы:

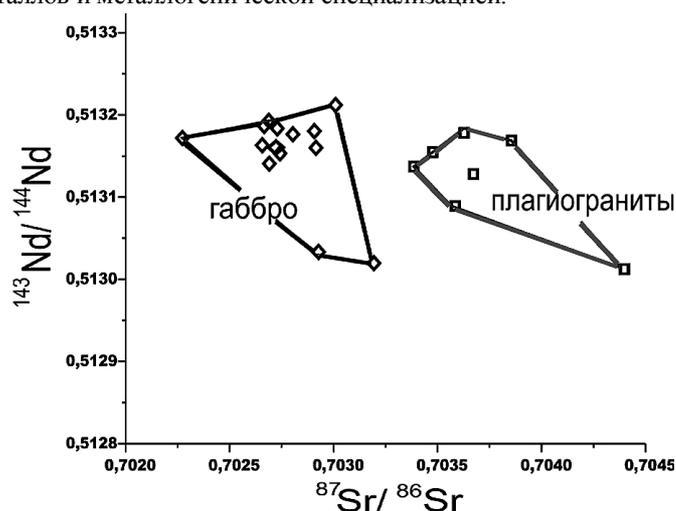
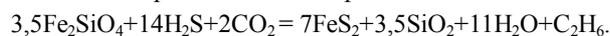


Рис. 7. Жильная габбро-плагиогранитная ассоциация колчеданосных районов Срединно-Атлантического хребта. По данным С.А. Силантьева².



При вовлечении в этот процесс CO_2 образование сульфидных расплавов сопровождается генерацией углеводорода, например, по реакции в символах нормативных минералов:



Это и объясняет углеводородное сопровождение колчеданного рудообразования, наглядно выраженное в океанических хребтах.

Сопряженность сульфидного рудообразования и генерации углеводородов имеет общее значение, определяя геохимию нефти, выделение ее никелевого и цинкового типов. Возможно, они связаны с развитием медно-никелевых и медно-цинковых сульфидных месторождений. Показательно в этой связи то обстоятельство, что рудными металлами особенно богаты тяжелые сернистые нефти и подчиненные им твердые битумы (асфальты, асфальтиты и др.). При фильтрации углеводородных флюидов через рудные расплавы их селективная способность экстрагировать рудные металлы должна возрастает с образованием органических кислот (рис. 1) и далее карбоксилатов металлов⁵. На этом основано и собственно возникновение металлогенической специализации нефти.

Глоссарий

Антигорит – минерал подкласса слоистых силикатов, группы серпентина, $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$.

Габбро (итал. gabbro) – магматическая интрузивная основная горная порода основного состава.

Гипербазиты (ультрабазиты, англ. ultrabasic rocks) – сокращённый термин, имеющий то же значение, что ультраосновные горные породы – магматические горные породы, бедные кремнекислотой (до 44% SiO_2) и обогащённые Mg. Состоят в основном из цветных минералов (оливин, пироксен и др.). Различают дуниты, гарцбургиты, перидотиты и другие ультраосновные горные породы.

Магнетит (магнитный железняк) – оксид железа ($FeO \cdot Fe_2O_3$) – минерал чёрного цвета, обладает сильными магнитными свойствами.

Метаморфизм (греч. metamorphoōmai – подвергаюсь превращению, преображаюсь) – процесс твердофазного минерального и структурного изменения горных пород под воздействием температуры и давления в присутствии флюида.

Пирит (греч. πυρίτης λίθος, буквально – камень, высекающий огонь), серный колчедан, железный колчедан –

¹ Шпирт М.Я., Пунанова С.А. Сопоставительная оценка содержаний и форм соединений микроэлементов в твердых горючих ископаемых и нефтях // Химия твердого топлива. 2006. № 5. С. 70; Шпирт М.Я., Пунанова С.А., Стрижакова Ю.А. Макроэлементы горючих и черных сланцев // Химия твердого топлива. 2007. № 2. С. 64–73.

² Силантьев С.А. Проблема происхождения гранитов срединно-океанических хребтов // Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: новые рубежи. М.: ООО "Центр информац. технол. в природопользовании". 2009. С. 371–374.

³ Заварицкий А.Н. Колчеданное месторождение Блява на Южном Урале и колчеданные залежи вообще // Тр. Геол. Ин-та АН СССР. 1936. № 5. С.26–66.

⁴ Маракушев А.А., Панеях Н.А., Русинов В.Л., Зотов И.А. Парагенезисы рудных металлов углеводородной специфики. Часть I, II.

⁵ Sverensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.G. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb // Geochim. Cosmochim. Acta, 1997. V. 61. P. 1359–1412; Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит. 2009. 400 с.

минерал, сульфид железа – FeS₂

Пирротин (др.-греч. πυρρότης – огненно-красный) – полиморфный минерал класса сульфидов, сульфид железа переменного состава – Fe_nS_{n+1}

Рифт – крупная линейная впадина в земной коре, образующаяся в месте разрыва коры в результате её растяжения или продольного движения

Серпентин (от лат. *serpens* – змея), змевик (устар.) – группа минералов, магнево-железистые гидросиликаты (не путать с горной породой серпентинит). Общая химическая формула минералов – X₂₋₃Si₂O₅(OH)₄, где X = Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Ni, Al, Zn, Mn.

Серпентинизация – широко распространенный процесс постмагматического изменения бесполовошпатовых ультрабазитовых существенно оливиновых пород, заключающийся в гидратации безводных силикатов магния и железа (оливина, ортопироксена) и образования вместо них минералов группы серпентина.

Синклиналь (от греч. συγκλίνω – наклоняюсь) – вид складчатых изгибов слоёв земной коры, характерный волнообразной формой, наклоном слоев к оси и залеганием более молодых слоёв в осевой части и более древних на крыльях.

Спрединг (от англ. spread – растягивать, расширять) – процесс образования новой океанической литосферы в срединно-океанических хребтах и раздвижения океанических плит.

Сфалерит (др.-греч. σφαλερός – обманчивый), цинковая обманка – минерал, сульфид цинка ZnS. Название связано с трудностью определения минерала.

Флюид – жидкие и газообразные легкоподвижные компоненты магмы или циркулирующие в земных глубинах, насыщенные газами растворы.

Халькопирит (от греч. χαλκός «медь» + пирит), устаревший син.: медный колчедан – минерал с формулой CuFeS₂

Эвгеосинклиналь – внутренняя, наиболее подвижная и насыщенная продуктами магматизма часть геосинклинальной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заварицкий А.Н. Колчеданное месторождение Блява на Южном Урале и колчеданные залежи вообще // Тр. Геол. Ин-та АН СССР. 1936. № 5. С. 26–66.
2. Маракушев А.А., Панях Н.А., Русинов В.Л., Зотов И.А. Парагенезисы рудных металлов углеводородной спецификации. Часть I: Оксифильные металлы // Известия ВУЗов. Геология и разведка. 2007. № 6. С. 33–40.
3. Маракушев А.А., Панях Н.А., Русинов В.Л., Зотов И.А. Парагенезисы рудных металлов углеводородной спецификации. Часть II. Сульфурофильные металлы // Известия ВУЗов. Геология и разведка. 2008. № 1. С. 15–22.
4. Маракушев С.А. Трансформация углеводородов в компоненты архаической автотрофной системы фиксации CO₂ // ДАН. 2008. Т. 418. № 3. С. 412–418.
5. Маракушев А.А. Геохимия и генезис черных сланцев // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2009. № 7. С. 2–4.
6. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит. 2009. 400 с.
7. Силантьев С.А. Проблема происхождения гранитов срединно-океанических хребтов // Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: новые рубежи. М.: ООО «Центр информац. технол. в природопользовании». 2009. С. 371–374.
8. Шпирт М.Я., Пуанова С.А. Сопоставительная оценка содержаний и форм соединений микроэлементов в твердых горючих ископаемых и нефтях // Химия твердого топлива. 2006. № 5. С. 70.
9. Шпирт М.Я., Пуанова С.А., Стрижакова Ю.А. Макроэлементы горючих и черных сланцев // Химия твердого топлива. 2007. № 2. С. 64–73.
10. Amend J. P., Shock E. L. Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and Bacteria // FEMS Microbiol. Rev. 2001. V. 25. P. 175–243.
11. Cruse A.M., Seewald J.S. Chemistry of low-molecular weight hydrocarbons in hydrothermal fluid Midle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 2073–2092.
12. Fouquet Y., Wafik A., Mevel G et al. Tectonic setting and geochemical zonation in the Snake Pit sulfide deposit (Mid-Atlantic Ridge at 23°N) // Econ. Geol. 1993. V. 88. No. 8. P. 2018–2036.
13. Hess H.H. Mid-oceanic Ridges and tectonics of the sea-floor // Submarine geology and geophysics. London, 1965.
14. Kelley D. S., Karson J. A., Blackman D. K. et al. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 308N // Nature, 2001, V. 412, P. 145–149.
15. Konn C., Charlou J.L., Donval J.P. et al. Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents // Chem. Geol. 2009. No 258. P. 299–314.
16. Lang S.Q., Butterfield D.A., Schulte M. et al. Elevated concentrations of formate, acetate and dissolved organic carbon found at the Lost City hydrothermal field // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010. V. 74. P. 941–952.
17. Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S. et al. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field (Supporting Online Material: www.sciencemag.org/cgi/content/full/319/5863/604/DC1) // Science. 2008. V. 319. P. 604–607.
18. Sverensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.G. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000° C and 5 kb // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. No 7. P. 1359–1412.