

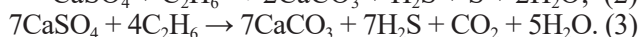
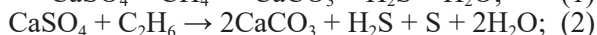
КАРБОНАТНЫЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КОСЬВИНСКОГО КАМНЯ (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ): ПРОДУКТЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ СУЛЬФАТРЕДУКЦИИ АНГИДРИТА

© 2018 г. С. В. Прибавкин, Е. А. Панкрушина*, А. В. Михеева, И. А. Готтман

При интерпретации происхождения уникальных карбонатных гидротермально-метасоматических пород в Кытлымском дунит-клинопироксенит-габбровом массиве использован механизм термохимической сульфатредукции ангидрита. Этот механизм позволил объяснить наблюдаемое в дайке плагиоклазита, секущим дуниты массива, явление растворения ангидрита и отложение на его месте кальцита с некоторым количеством пренита, пумпеллиита, пектолита, натролита и других минералов. Это явление сопровождалось выделением значительных объемов сероводорода, вызывающим частичное растворение плагиоклаза и сульфидизацию вмещающих пород. В составе флюидных включений установлен метан, являющийся главной движущей силой процесса сульфатредукции и образующийся при серпентинизации вмещающих ультраосновных пород.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс abiогенной термохимической сульфатредукции (ТСР) ангидрита легкими углеводородами наблюдается во многих нефтегазоносных полях мира [Амурский и др., 1977, 1980; Анисимов, 1978; Heydari and Moore, 1989; Worden et al., 1995, 1996; Machel, 2001; Cai et al., 2004; Nao et al., 2008; Иванников, 2011; Соловьев и др., 2016; и др.]. Он протекает на глубине 4000–7000 м при температуре от 116–220°C, сопровождаясь осаждением карбоната и выделением больших объемов H₂S, влияющих на качество углеводородного сырья в соответствии со следующими реакциями:



Детальное исследование процессов минералообразования при ТСР выполнено в работе [Scholle et al., 1992], согласно которой кальцитизация сульфатов может быть многостадийным процессом, начинающимся с гидратации ангидрита или гипса, продолжающимся их растворением (этот этап может сопровождаться образованием коллапсовых брекчий), заканчивающимся осаждением кальцита часто совместно с самородной серой, целестином, баритом, ангидритом, кварцем, сульфидами железа в свободных пространствах и порах, возникающих после выщелачивания сульфатов. Дополнительным признаком ТСР ангидрита углеводородами служит легкий изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ кальцита, маркируемый величинами от максимума, соответствующего морской воде вмещающих пород до значений исходных углеводородных газов [Worden

et al., 1996; Horita, Berndt, 1999; и др.]. Таким образом, процесс ТСР может быть надежно диагностирован, исходя из минеральных ассоциаций, состава включений минералообразующей среды (легких углеводородов) и изотопного состава углерода.

На примере образцов керна, любезно предоставленных О.К. Ивановым, мы используем явление сульфатредукции для интерпретации уникальных гидротермально-метасоматических образований, ранее описываемых как карбонатиты Косьвинского камня [Иванов и др., 2009].

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Кытлымский массив – это типичный представитель дунит-клинопироксенит-габбровых массивов Урало-Аляскинского типа, образующих Платиноносный пояс Урала. В его составе выделяются несколько структурных блоков, одним из которых является косьвинская структура с центром в районе Косьвинского камня. По данным многолетних работ [Ефимов, Ефимова, 1967; Иванов, 1997], эта структура имеет треугольную форму размером 11.0 × 11.5 км, состоящую из двух дунитовых ядер, окруженных меланогоаббро-клинопироксенитовой оболочкой, и залегающую среди основных вулканитов O–S₂ Тагильской зоны. Слагающие ее дуниты, а иногда и клинопироксениты, секутся редкими дайками плагиогранитов и их десилицированных [Ефимов, Потапова, 2002] разновидностей – плагиоклазитов. Одна из таких даек имеет асимметрично-зональное строение и сложена по периферии средне- и крупнозернистыми плагиоклазитами, переходящими в осевой части в плагиоклазит-

* Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

пегматиты. В ее центре установлены скопления ангидрита и гипса, а в всячем боку – кальцитовые гидротермально-метасоматические образования видимой мощностью до 15 м, описываемые ранее как карбонатиты [Иванов и др., 2009]. С последними связан широкий, достигающий 30 м, ореол сульфидизации вмещающих пород.

Кальцитовые гидротермально-метасоматические образования по керну скважины (глубина около 500 м) представлены брекчиеподобными породами и коллапсовыми брекчиями (рис. 1). В них встречаются, а местами и доминируют, сульфидизированные обломки плагиоклаза, амфибола, частично или полностью замещенные вторичными

минералами, а также обломки ангидрита, замещенные кальцитом. Заполняющий материал брекчий имеет светлую окраску и состоит из находящихся в разных количественных отношениях пренита и кальцита. Последний часто выполняет остаточные полости и имеет вид крупнокристаллического друзового агрегата.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование состава минералов и флюидных включений выполнено в Центре коллективного пользования УрО РАН “Геоаналитик”. Газовый состав флюида в кальците определен с использовани-



Рис. 1. Образцы керна гидротермально-метасоматических пород.

а – светло-серый апоангидритовый мелкозернистый агрегат пренита и кальцита, включающий черные фрагменты частично растворенного и сульфидизированного плагиоклаза; б – брекчия обрушения, состоящая из обломков карбонатизированного ангидрита и сульфидизированного плагиоклаза; в – брекчия, состоящая из черных обломков сульфидизированного плагиоклаза и амфибола с интерстициальным светло-серым пренит-кальцитовым агрегатом и остаточными полостями, выполненными крупнозернистым белоснежным кальцитом.

ем спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) Horiba LabRam HR800 Evolution (дифракционная решетка 1800 шт/мм), оборудованного микроскопом Olympus BX-FM. Спектры возбуждались Ar-лазером 633 нм (мощность лазера за объективом порядка 3 мВт) в режиме конфокальной съемки с пространственным латеральным разрешением 1–3 мкм и по глубине порядка 2–3 мкм. Аналитический сигнал собирался объективом микроскопа в геометрии 180° (объективы Olympus 100× (NA = 0.9) и 50× (NA = 0.7)). Калибровка осуществлялась при помощи неоновой лампы.

Химический анализ минералов получен на рентгеновском микроанализаторе SX-100 фирмы Самеса при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе электронного зонда 20 нА, а также ЭДС приставке INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments при ускоряющем напряжении 20 кВ. Микрофотографии в обратнорассеянных электронах выполнены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6990LV фирмы Jeol.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Ранее в серии работ О.К. Иванова, В.И. Силаева [Силаев и др., 2013 и ссылки в ней], посвященных карбонатным гидротермально-метасоматическим образованиям Косьвинского камня, детально рассмотрен минеральный состав этих уникальных образований, насчитывающий более 25 минеральных видов. Новые данные лишь уточняют последовательность выделения минералов, согласно которым формированию главной стадии гидротермального минералообразования предшествовали активные разъедание и замещение породообразующих минералов плагиоклазитов с формированием полостей и брекчий обрушения. Этот процесс завершился интенсивной сульфидизацией плагиоклазитов и вмещающих дунитов, в том числе с возникновением полиминеральных сульфидных псевдоморфоз по хромиту (рис. 2в). Последующее за этим массовое появление пренита и кальцита маркирует главную стадию гидротермального

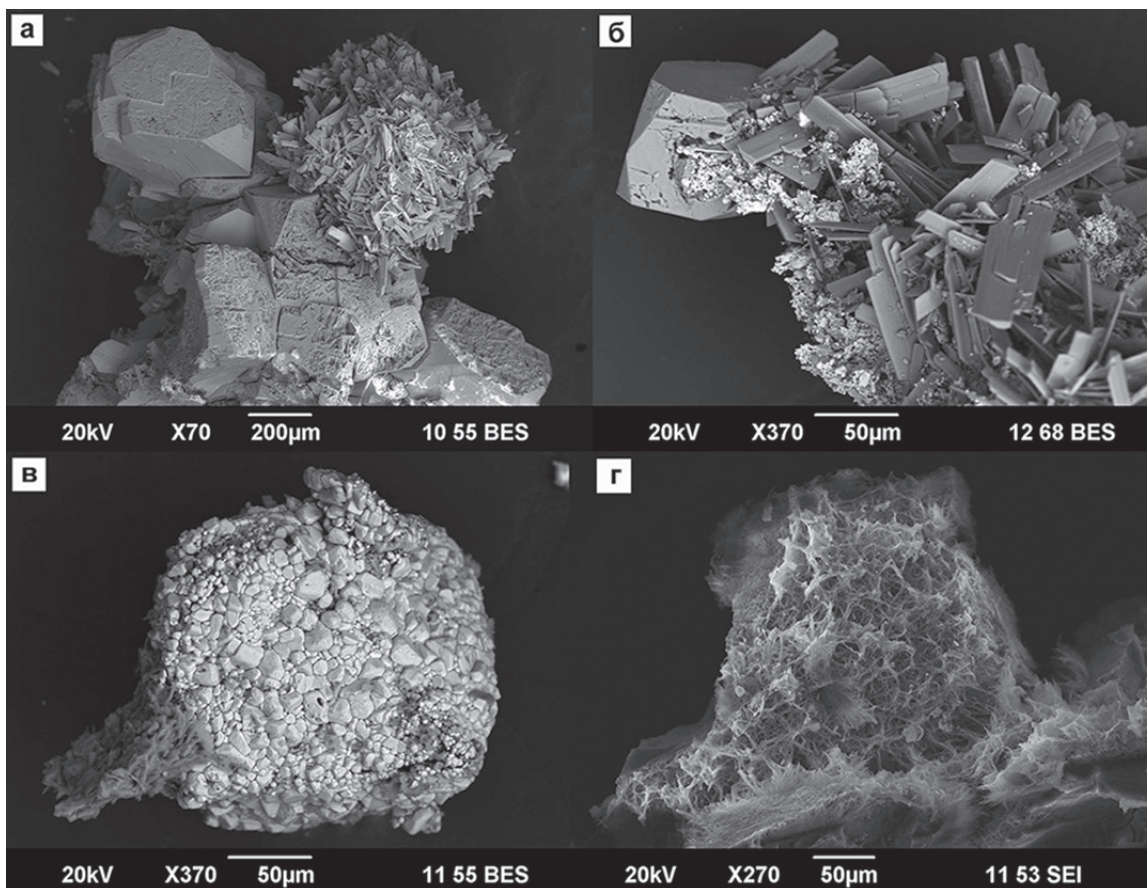


Рис. 2. Микрофотографии минеральных агрегатов из карбонатных гидротермально-метасоматических образований после растворения кальцита в соляной кислоте.

а – друза кристаллов пренита с хромсодержащим пумпеллиитом, последний обрастает зерно сульфидизированного хромита; б – кристаллы пумпеллиита и пренит, нарастающие на микрозернистый пирит; в – поликристаллическая псевдоморфоза пирита по хромиту; г – волокнистый агрегат пектолита.

минералообразования, на которой отложение пренита и других кальциевых алюмосиликатов (пумпеллиита, кальциевых гранатов) несколько опережало отложение кальцита, вследствие чего формировались друзы прекрасно оформленных кристаллов пренита с нарастающим на них пумпеллиитом (рис. 2а, б). Остаточные полости между алюмосиликатами были выполнены кальцитом, с которым ассоциировали редкие выделения стронцианита, барита, ангидрита. Завершение минералообразования маркируется выделениями белоснежного пектолита (рис. 2г) совместно с натролитом в основном вдоль сколовых трещин.

ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Флюидные включения в кальците имеют неправильную или прямоугольную форму отрицательных кристаллов (рис. 3а), зависящую от степени регенерации трещин, вдоль которых они располагаются. По этому признаку они относятся ко вторичным включениям. Первичные включения нами не обнаружены, по-видимому, вследствие их уничтожения в результате посткристаллизационных деформаций, выраженных в полисинтетическом двойниковании и пластических деформациях кальцита. Преобладают включения размером 30 мкм, имеющие газовый состав. В редких случаях они содержат небольшое количество воды в виде пленки на стенках вакуолей. Исследование состава газовой фазы методом КР показало, что она представлена исключительно метаном- CH_4 , молекула которого имеет одну колебательную моду (ν_1), соответствующую симметричному валентному колебанию связи C–H около 2917 см^{-1} при стандартных условиях [Mernagh, Bistrakov, 2013; Lu et al., 2007]. Полученное нами среднее значение моды по измерению более чем 10 включений составляет 2914 см^{-1} (рис. 3б), что указывает на повышенную плотность метана, обусловленную давлением минералообразующей среды.

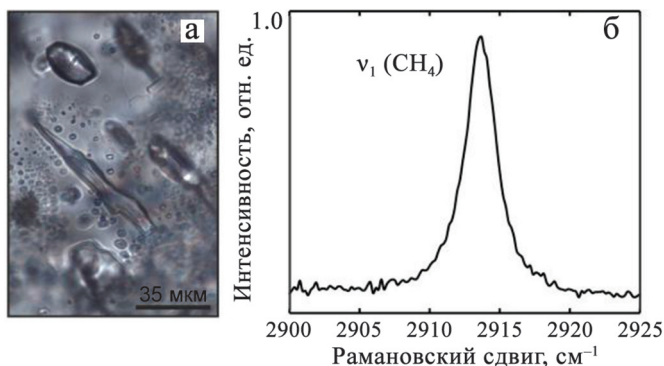


Рис. 3. Микрофотография газовых включений CH_4 в кальците, полученная на оптическом микроскопе Olimpus BX-51 (а), и экспериментальный спектр КР, возбужденный CH_4 (б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Условия образования минеральных ассоциаций

Онтогенез минеральных агрегатов указывает на растворение вещества плагиоклазитов с образованием полостей, в которых наблюдались явления обрушения и гравитационного осаждения минералов. Мы полагаем, что растворению в первую очередь были подвержены скопления ангидрита и лишь затем при выделении и достижении высоких концентраций сероводорода во флюиде следовало растворение полевых шпатов. Последующее ощелачивание сопровождалось массовой сульфидизацией, отложением алюмосиликатов кальция, кальцита.

Расчет баланса привноса-выноса вещества при формировании карбонатных апоангидритовых гидротермально-метасоматических образований по методу В.А. Рудника [Казицин, Рудник, 1968], основанный на химических составах пород, приведенных в работе [Иванов и др., 2009], показывает почти полную замену SO_3 на CO_2 . Существенный (порядка 50%) вынос малых компонентов (Sr, P, Mg, Cr) и привнос 10–15% вещества плагиоклазитов (Na, Si, Al, Ca, Fe) указывают на кислотно-основной характер взаимодействия.

Минеральные ассоциации формировались при сравнительно невысоком давлении и температуре в условиях, отвечающих низкоградному метаморфизму пренит-пумпеллиитовой фации, которые могут оцениваться в диапазоне $200\text{--}300^\circ\text{C}$ и 1–2 кбар [Liou et al., 1985; Frey et al., 1991; Miyashiro, 1994]. Последующее снижение температуры до 220°C и менее обусловило развитие ассоциаций цеолитовой фации.

Источники метана

Высокая концентрация метана во флюиде может быть связана с термokatалитическим превращением окисленного органического вещества, дегазацией метана из мантии или высокотемпературным неорганическим синтезом из H_2 и CO_2 либо CO [Schoell, 1988; Charlou et al., 1998, 2002; Horita, Berndt, 1999; и др.]. Например, при умеренном давлении и температуре $150\text{--}350^\circ\text{C}$ образование метана может происходить в верхней части литосферы, где вода имеет повсеместный доступ к ультраосновным породам. Это взаимодействие приводит к ранней серпентинизации оливина и высвобождению H_2 , CH_4 , CO [Rona, Scott, 1993; Kelley, Fruh-Green, 1999; Fruh-Green et al., 2004; Юркова, Воронин, 2008; и др.], что подтверждается наличием метановых аномалий над срединно-океаническими хребтами или активными зонами перехода океан – континент [Дмитриев и др., 1999; Welhan, Craig, 1983; Lilley et al., 1993; Charlou et al., 1998,

2002; и др.]. Исследование массивов ультраосновных пород также показывает присутствие в них метана, связанное с ранней серпентинизацией [Симонов, 1993; Etiore et al., 2011; и др.]. Эти факты позволяют предполагать генетическую связь метановых флюидов с серпентинизацией дунитов Косвинского камня, происходящую в верхнекоровых условиях под воздействием океанических или метеорных вод [Штейнберг, Чашухин, 1977], с последующей миграцией или концентрацией метана в локальных зонах тектонического характера.

Термохимическая сульфатредукция

Исследование минерального состава вмещающих плагиоклазитов, слабо затронутых гидротермальными изменениями, показало наличие в них скоплений ангидрита [Иванов и др., 2010б], характеризующих сульфатнасыщенные условия кристаллизации этих особых пород (десилицированных плагиогранитов [Ефимов, Потапова, 2002]). Ангидрит установлен и в ряде других плагиоклазитовых тел, ассоциированных с породами Платиноносного пояса. По данным О.К. Иванова с соавторами [Иванов, Машарова, 1998; Иванов, Агафонов, 2010], он встречается в плагиоклазитах Серебрянского камня (Кытлымский массив) и Гусевогорского титаномагнетитового месторождения (Качканарский массив).

Наличие в этих породах ангидрита позволяет предположить возможность его взаимодействия с проникающим вдоль тектонических нарушений флюидом, богатым метаном и реализующим ТСР ангидрита, основными продуктами которой, согласно реакции (1), являются карбонат кальция и сероводород. Подтверждением этого процесса служит обширный сульфидный ореол во вмещающих породах и рассмотренные ранее минеральные ассоциации, образующиеся в условиях цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фации, более чем достаточной для ТСР ангидрита углеводородным газом [Cai et al., 2004; Worden, Smalley, 2004]. Наконец, в работе О.К. Иванова с соавторами [2010а] приведены данные о легком изотопном составе углерода в кальцитовой породе, составляющие $\delta^{13}\text{C} = -36.2 \pm \pm 0.1$, и служащие дополнительным доказательством далеко зашедшего процесса ТСР [Worden et al., 1996; Horita, Berndt, 1999].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный механизм ТСР для генетической интерпретации карбонатных гидротермально-метасоматических образований Кытлымского массива хорошо объясняет такие наблюдаемые явления, как частичное растворение и замещение ангидрита кальцитом, коррозию плагиоклаза и темноцветов, появление брекчий обрушения и остаточных полостей свободной кристаллизации. Этот

механизм предполагает не только широкое развитие кальцита, но и отложение силикатов, алюмосиликатов Ca, Na (пренита, пумпеллиита, пектолита, цеолитов), сульфидов Fe, сульфатов и карбонатов Ca, Sr, Ba, продемонстрированное как в нашей работе, так и в трудах предшественников. Термальный режим такого минералообразования отвечает пренит-пумпеллиитовой и цеолитовой фации и находится в согласии с диапазоном ТСР. Участие CH_4 как главной движущей силы ТСР ангидрита продемонстрировано исследованием флюидных включений, захваченных кальцитом после разложения ангидрита и удаления из системы основных продуктов реакции: CaCO_3 , H_2S , H_2O .

Работа выполнена в рамках темы № АААА-А18-118051190022-4 государственного задания ИГТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Амурский Г.И., Гончаров Э.С., Жабрев И.П., Соловьев Н.Н. Происхождение сероводородсодержащих природных газов нефтегазоносных бассейнов // Сов. геол. 1977. № 5. С. 56–68.
- Амурский Г.И., Жабрев И.П., Максимов С.П., Соколов В.Л. Сероводородсодержащие газы условия и масштабы распространения // Геология нефти и газа. 1980. № 5. С. 11–18.
- Анисимов Л.А. Условия абиогенного восстановления сульфатов в нефтегазоносных бассейнах // Геохимия. 1978. № 11. С. 1692–1702.
- Дмитриев Л.В., Базылев Б.А., Борисов М.В., Буго А., Силантьев С.А., Соколов С.Ю. Образование водорода и метана при серпентинизации мантийных гипербазитов океана и происхождение нефти // Российский журнал наук о Земле. 1999. Т. 1, № 6. С. 511–519.
- Ефимов А.А., Ефимова Л.П. Кытлымский платиноносный массив: материалы по геологии и полезным ископаемым Урала. Вып. 13. М.: «Недра», 1967. 340 с.
- Ефимов А.А., Потапова Т.А. Жильная плагиоклазитовая серия Качканарского массива (Урал) – продукт десиликации плагиогранитного штокверка // Региональная геология и металлогения. 2002. № 15. С. 45–57.
- Иванников В.И. Сероводород в недрах // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2011. № 10. С. 47–50.
- Иванов О.К. Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала (минералогия, петрология, генезис). Екатеринбург: Урал. ун-т, 1997. 477 с.
- Иванов О.К., Агафонов Л.В. Ангидритсодержащие аноритовые габбро-пегматиты Серебрянского камня, Платиноносный пояс, Урал // Урал. геол. журн. 2010. № 5 (77). С. 17–22.
- Иванов О.К., Лебедев Ю.К., Лямин А.А. Плагиоклазиты и связанные с ними пегматиты, карбонатиты и ангидритовые породы в дунитах Косвинского массива на Урале // Урал. геол. журн. 2009. № 6 (72). С. 74–87.
- Иванов О.К., Машарова Е.А. Ангидритовая минерализация Гусевогорского клинопироксенитового массива // Минералогия Урала: мат-лы III Регион. сов. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. Т. 1. С. 126–127.

- Иванов О.К., Силаев В.И., Филиппов В.Н. Ангидрититы Косвинского массива, Платиноносный пояс Урала // Урал. геол. журн. 2010б. № 6 (72). С. 3–25.
- Иванов О.К., Силаев В.И., Филиппов В.Н. Кальцитовые карбонатиты дунит-габбро-плаггиогранитной формации Платиноносного пояса Урала как результат кристаллизационной дифференциации плаггиоклазитов // Урал. геол. журн. 2010а. № 4 (76). С. 19–40.
- Казизин Ю.К., Рудник В.А. Руководство к расчету баланса и внутренней энергии при формировании метасоматических пород. М.: Недра, 1968. 364 с.
- Силаев В.И., Иванов О.К., Филиппов В.Н. Сульфидизация хромититов на контакте карбонатитов с плаггиоклазитами в Косвинском дунитовом массиве на Среднем Урале // Урал. геол. журн. 2013. № 5 (95). С. 37–56.
- Симонов В.А. Петрогенезис офиолитов: термобарогеохимические исследования. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 1993. 247 с.
- Соловьев Н.Н., Салина Л.С., Скоробогатов В.А. Основные закономерности размещения и формирования залежей сероводородсодержащего газа // Вести газовой науки. 2016. Т. 25, № 1. С. 125–133.
- Штейнберг Д.С., Чащухин И.С. Серпентинизация ультрабазитов. М.: Наука, 1977. 312 с.
- Юркова Р.М., Воронин Б.И. Включения водорода и метана в серпентинах офиолитовой ассоциации // Матлы XIII Междунар. конф. по термобарогеохимии и IV Симп. АРIFIS. 2008. Т. 1. С. 237–240.
- Cai C.F., Xie Z.Y., Worden R.H., Hu G.Y., Wang L.S., He H. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation east Sichuan Basin, China: Towards prediction of fatal H₂S concentrations // Marine Petroleum Geol. 2004. V. 21. P. 1265–1279.
- Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Jean-Baptiste P., Holm N. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (3614'N, MAR) // Chem. Geol. 2002. V. 191, no. 4. P. 1–15.
- Charlou J.L., Fouquet Y., Bougault H., Donval J.P., Etoubleau J., Jean-Baptiste P., Dapoigny A., Appriou P., Rona P.A. Intense CH₄ plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20'N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge // Geoch. Cosm. Acta. 1998. V. 62, no. 13. P. 2323–2333.
- Etioppe G., Schoell M., Hosgörmez H. Abiotic methane flux from the Chimaera seep and Tekirova ophiolites (Turkey): Understanding gas exhalation from low temperature serpentinization and implications for Mars // Earth Planet. Sci. Lett. 2011. V. 310. P. 96–104.
- Frey M., de Capitani C., Liou J.G. A new petrogenetic grid for low-grade metabasites // J. Metamorphic Geol. 1991. V. 9. P. 497–509.
- Fruh-Green G.L., Connolly J.A.D., Plas A., Kelley D.S., Grobety B. Serpentinization of oceanic peridotites: implications for geochemical cycles and biological activity // The Subseafloor Biosphere at Mid-ocean Ridges, ed WSD Wilcock. Washington DC: AGU, 2004. P. 119–136.
- Hao F., Guo T.L., Zhu Y.M., Cai X.Y., Zou H.Y., Li P.P. Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang gas field, Sichuan Basin, China // AAPG Bull. 2008. V. 92. P. 611–637.
- Heydari E., Moore C.H. Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi Salt Basin // Geology. 1989. V. 17. P. 1080–1084.
- Horita J., Berndt M.E. Abiogenic Methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions // Science. 1999. V. 285. P. 1055–1057.
- Kelley D.S., Fruh-Green G.L. Abiogenic methane in deep-seated mid-ocean ridge environments: insights from stable isotope analyses // J. Geophys. Res. 1999. V. 104, no. B5. P. 10,439–10,460.
- Lilley M.D., Butterfeld D.A., Olsomn E.J., Lupton J.E., Macko S.E., McDuff R.E. Anomalous CH₄ and NH₄ concentrations at an unsedimented mid-ocean ridge hydrothermal system // Nature. 1993. V. 364. P. 45–47.
- Liou J.G., Maruyama S., Cho M. Phase equilibria and mineral parageneses of metabasites in low grade metamorphism // Miner. Mag. 1985. V. 49. P. 321–333.
- Lu W., Chou I.M., Burruss R.C., Song Y. A unified equation for calculating methane vapor pressures in the CH₄-H₂O system with measured Raman shifts // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 3969–3978.
- Machel H.G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings – old and new insights // Sedimentary Geol. 2001. V. 140. P. 143–175.
- Mernagh T.P., Bastrakov E.N. An evaluation of hydrogen sulfide in anorogenic gold fluids and the uncertainties associated with vapor-rich inclusions // Geofluids. 2013. V. 13. P. 494–505.
- Myiashiro A. Metamorphic Petrology. N. Y.: University Press. 1994. 404 p.
- Rona P.A., Scott S.D. Preface, A special issue on sea-floor hydrothermal mineralization: new perspectives // Econ. Geol. 1993. V. 88, no. 5. P. 1934–1976.
- Schoell M. Multiple origins of CH₄ in the Earth // Chem. Geol. 1988. V. 71. P. 1–10.
- Scholle P.A., Ulmer D.S., Melim L.A. Late-stage calcites in the Permian Capitan Formation and its equivalents, Delaware Basin margin, west Texas and New Mexico: evidence for replacement of precursor evaporates // Sedimentology. 1992. V. 39. P. 207–234.
- Welhan J.A., Craig H. Methane, hydrogen and helium in hydrothermal fluids at 21°N on the East Pacific Rise // Hydrothermal Processes at Sea Floor Spreading Centers / ed. by P. Rona et al. N. Y.: Springer, 1983. P. 391–409.
- Worden R.H., Smalley P.C. Does methane react during thermochemical sulphate reduction? Proof from the Khuff Formation, Abu Dhabi // Water-rock interaction / ed. by R. Wanty, R.R. Seal. L.: Taylor and Francis Group, 2004. P. 1049–1053.
- Worden R.H., Smalley P.C., Oxtoby N.H. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C // AAPG Bull. 1995. V. 79. P. 854–863.
- Worden R.H., Smalley P.C., Oxtoby N.H. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoirs // Geoch. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 3925–3931.