

## Прямое масс-спектрометрическое определение метана и его летучих гомологов в воде

© В.Т. Коган,<sup>1,2</sup> А.С. Антонов,<sup>1</sup> Д.С. Лебедев,<sup>1</sup> С.А. Власов<sup>1</sup>, А.Д. Краснюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: viktor.kogan@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 16 апреля 2012 г.)

Рассмотрена процедура прямого количественного определения концентрации растворенных в воде предельных углеводородов с помощью портативного магнитного масс-спектрометра с мембранной системой ввода пробы, включающая предварительную калибровку прибора. Учтены особенности отклика инструмента на появление в исследуемой пробе целевых соединений. Обсуждена возможность применения портативного инструмента при поиске месторождений нефти и газа на шельфе в режиме реального времени. Представлены результаты лабораторных испытаний, в которых проводилось определение концентраций метана, этана, пропана и бутана в пробах воздуха и воды, позволившее оценить чувствительность прибора по отдельным компонентам. При проведении испытаний использовались растворенные в воде газы, величины концентраций которых находились вблизи нижней границы поисковых критериев нефтегазоносных районов: от единиц до сотен ppb.

### Введение

Состав растворенных в воде газов, а также величина их локальной концентрации, соотнесенные с координатами и/или глубиной места, где в режиме *on-line* проводится анализ воды, несет информацию о характерных особенностях источника исследуемых веществ, о его положении. Проведение таких исследований становится важным не только при изучении природных явлений в мировом океане, но и при осуществлении контроля растворенных в воде веществ в экологических и технологических целях.

Определение концентрации растворенных в жидкости газов в настоящее время чаще проводят, изучая состав газообразной фракции, полученной после предварительного выделения ее из пробы, с помощью принудительной вакуумной дегазации. Необходимость проведения дегазации становится причиной затягивания процесса измерения. В последнее время появились экспериментальные работы [1,2], в которых описаны результаты проведения прямого масс-спектрометрического определения состава растворенных в воде газов и летучих соединений. В них предпринимается попытка исключить процедуру дегазации и существенно ускорить процесс измерения. В работе [3] рассмотрена чрезвычайно актуальная и технически сложная проблема прямого определения растворенных в воде соединений на больших глубинах, получены первые экспериментальные результаты по ряду газов. В настоящей работе также представлены отдельные рекомендации по подготовке портативного масс-спектрометра к определению концентрации группы растворенных в воде газов и соединений, идентификация которых упрощена

из-за отсутствия интерференции пиков масс (или ее учета).

В последнее время для повышения достоверности прогнозов нефтегазоносности акватория при разведке перспективных на углеводородное сырье геологических структур применяется геохимическая съемка [4] как прямой поисковый метод. Сутью этого метода является регистрация изменений геохимических полей, возникающих под воздействием восходящего потока углеводородов и сопутствующих соединений из залежей, а также других природных и техногенных очагов генерации.

Применение масс-спектрометрических инструментов в открытом море (в судовых условиях) при проведении геохимического профилирования позволит, поддерживая высокую точность определения состава исследуемых соединений, обеспечить повышенную пространственную дискретность данных, а значит, более точную привязку контуров аномалий углеводородов и положения тектонических нарушений.

На акваториях северных морей поиск месторождений проводится в районах, где глубины шельфа могут достигать сотен метров. Несомненно, развитие прямых глубинных масс-спектрометрических исследований [1,2] на столь значительных глубинах является наиболее перспективным методом.

В то же время при проведении поисковых работ особый интерес представляют значительные по площади районы шельфа транзитной зоны „суша–море“, расположенные на глубинах, не превышающих 20–30 м. В этих районах можно проводить прямые бортовые исследования содержания углеводородов в придонной воде без погружения измерительного прибора, что существенно упрощает и удешевляет их проведение. При

выполнении исследований необходимо принимать во внимание процесс естественной дегазации воды при ее доставке с глубин. Интенсивность процесса дегазации зависит от суммарной газонасыщенности исследуемых вод. Возможность проявления этого процесса предъявляет к масс-спектрометру требование проведения прямого определения состава газов, как оставшихся в водном растворе, так и покинувших раствор с дегазированной смесью. Применение масс-спектрометра с мембранной системой ввода для решения подобных универсальных задач требует учета особенностей диффузии целевых соединений через мембрану, а также знания предполагаемого качественного состава измеряемых проб.

Настоящая работа посвящена подготовке портативного масс-спектрометра к прямому количественному определению алканов в воде в ходе судовых испытаний с учетом состава газовой смеси, выделяющейся при доставке воды к прибору, с глубин до 30 м, в режиме реального времени.

## Экспериментальная часть

### Масс-спектрометр

Описание портативного инструмента, а также результаты тестовых испытаний по определению некоторых газов и ароматических соединений, проведенных на нем, представлены в работе [5]. Прибор включает статический масс-спектрометр с электронной ионизацией, оснащенный мембранной системой ввода (рис. 1). В качестве материала мембраны использована трубка из полидиметилсилоксана с внутренним диаметром 0.6 mm и внешним диаметром 1.2 mm. Мембранная система прибора позволяет проводить прямое определение концентраций ряда газов и летучих соединений в воздухе и воде (рис. 2). Масса прибора 20 kg, средняя потребляемая мощность менее 50 W, размеры ~ 20 × 40 × 45 cm. Управление прибором осуществляется через последовательный или порт USB с помощью компьютера.

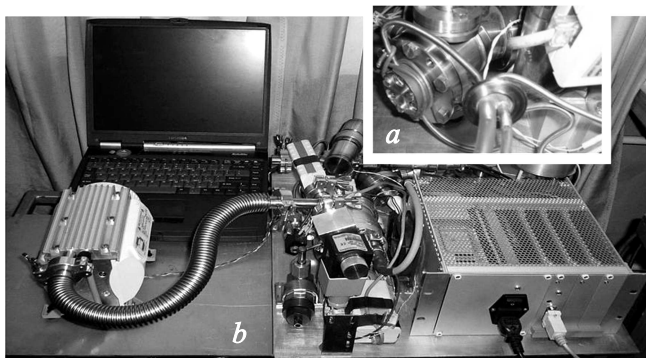


Рис. 1. Портативный масс-спектрометрический комплекс для прямого определения концентрации газов и летучих соединений в воздухе и воде: *a* — система ввода пробы, *b* — внешний вид масс-спектрометра.

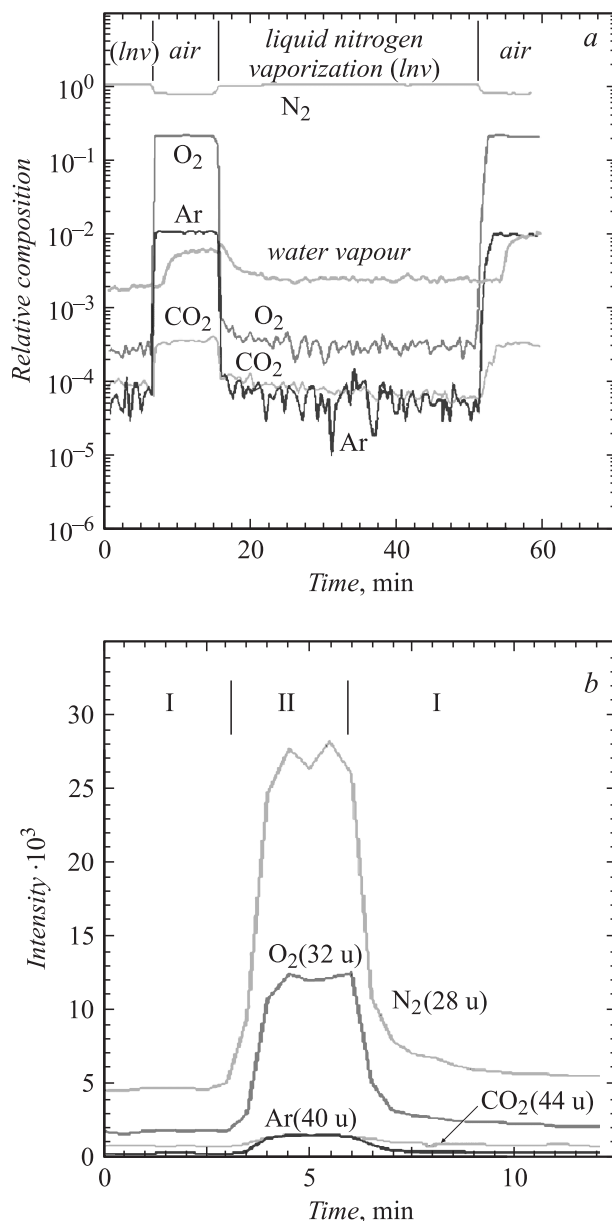


Рис. 2. Отклик масс-спектрометра на изменение концентрации компонентов N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar и CO<sub>2</sub>: *a* — на вход которого подается поочередно пар из дюара с жидким азотом и атмосферный воздух, *b* — при изменении скорости потока воды с растворенным в ней при нормальных условиях (1 atm, 20°C) воздухом от 0 (I) до 40 ml/min (II) и вновь до 0 (I).

### Определение состава газовых смесей

Проведение масс-спектрометрического определения концентраций компонентов в газовых смесях проводится после предварительной калибровки прибора эталонами соответствующих смесей, приготовленными из стандартов ВНИИМа. Результаты калибровки свидетельствуют о линейном характере зависимости амплитуды сигнала на детекторе от концентрации измеряемого соединения в интервале значений, перекрывающем около двух порядков величины.

Таблица 1. Свойства газов при нормальных условиях

Компонент, $i$	Азот	Кислород	Метан	Этан	Пропан	Бутан
В воде						
Коэффициент распределения, газ/вода, $(C_{i\text{gas}}/C_{i\text{wat}})^*$	93	55	26	22	26	32
В мембране						
Относительная проницаемость мембраны [7], $\sigma_i/\sigma_N$	1	1.9	4.6	11.8	28.6	35.7
Коэффициент диффузии в мембране [7], $\text{cm}^2/\text{s}$	21	21	16	11	6.4	6.3

Примечание. \*Отношения концентраций в воздухе и воде определены из величин коэффициентов растворимостей соединений в воде.

Процедура количественного определения алканов в газовой среде, как и любая процедура определения состава газовых смесей, подробно рассмотрена в научной литературе и поэтому не описана в настоящей работе.

#### Подготовка к on-line анализу газов, растворенных в воде, протекающей через систему ввода масс-спектрометра

**Приготовление стандартов.** Подготовка прибора к определению концентрации растворенных в жидкости целевых газов в режиме реального времени требует периодического проведения калибровок прибора в условиях судового эксперимента. Для калибровки прибора, предваряющей определение компонентов воздуха в воде, использовалась экспонированная на атмосфере порция дистиллированной воды.

Для приготовления прибора к измерениям растворенных в жидкости газовых смесей различного состава необходимо создание специализированной системы подготовки стандартов, которая отвечала бы требованиям судового эксперимента. Эта необходимость объясняется трудностями поддержания во времени состава растворенных в воде газов, а следовательно, и отсутствием промышленных стандартов таких смесей.

На рис. 3 представлена схема созданной в настоящей работе специализированной системы приготовления стандартов. Она включает форвакуумный насос НВР-5Д, диафрагменный насос 5002 VD DC, механический „образцовый вакуумметр“, баллоны с эталонной смесью газов, мерную камеру для барботирования и сосуд с дистиллированной водой. Встроенные вентили помогают провести последовательную откачку всех объемов системы, ввести необходимое количество эталонных газов или их смесей, а затем и дистиллированную воду в объем для барботирования. При создании раствора заданной концентрации необходимо учитывать количество

вводимой воды, количество вводимых целевых соединений, а также величины коэффициентов распределения соединений в воде (табл. 1).

Прокачка диафрагменным насосом газа через воду в объеме для барботирования позволяет ускорить процесс установления равновесия между жидкой и газообразной средами. Выбор продолжительности процесса барботирования для каждого целевого соединения определяется скоростью насыщения им воды, зависящей от величины коэффициента диффузии этого соединения в воде при

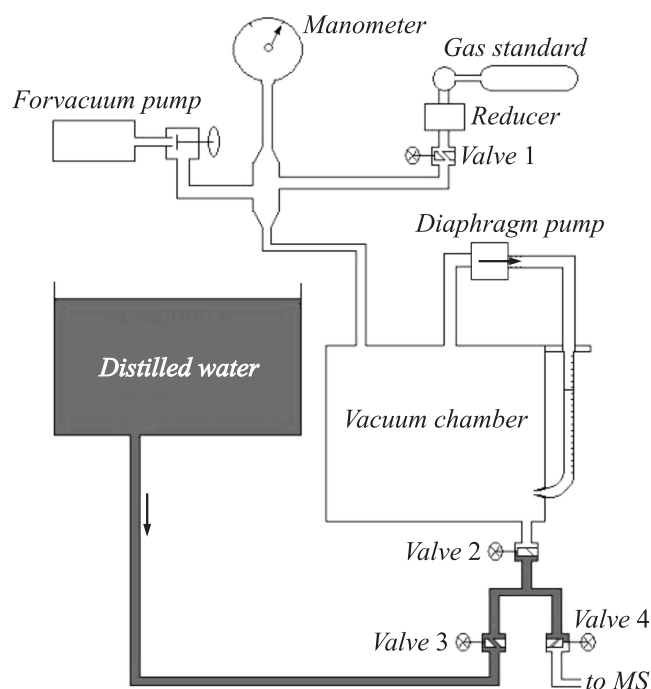


Рис. 3. Система подготовки стандартов газовых смесей в воде. Включает камеру для барботирования, механический манометр, систему откачки с форвакуумным насосом, баллон с газовой смесью и редуктором, диафрагменный насос, сосуд с дистиллированной водой и группу вентилей.

окружающей температуре. Отношение коэффициентов диффузии  $D$  двух газообразных компонентов с молярными массами  $M_1$  и  $M_2$  в воде определяется выражением (1) [6]:

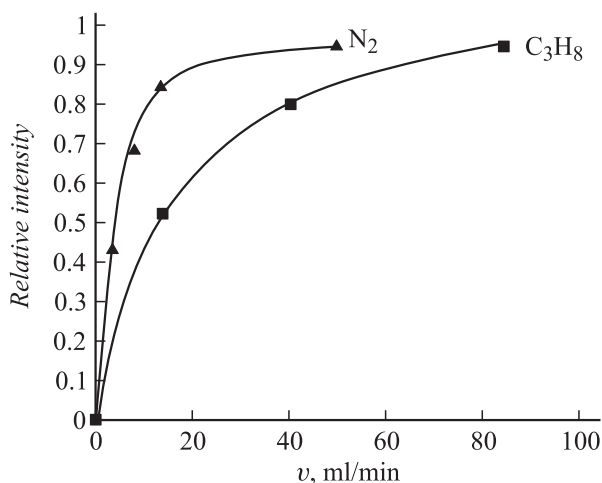
$$\frac{D_1}{D_2} \approx \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_{H_2O}}\right) / \left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_{H_2O}}\right)}. \quad (1)$$

При создании стандарта, содержащего водный раствор алканов (от метана до бутана включительно), следует учитывать, что значения коэффициентов диффузии в воде для каждого из них отличаются не очень существенно и находятся в пределах от  $3 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Используя минимальное значение коэффициента диффузии из указанного интервала, выбрана продолжительность процесса барботирования (1.5 h), достаточная для того, чтобы принимать соотношение между концентрацией бутана в воде и в парах над ее поверхностью близким к равновесному.

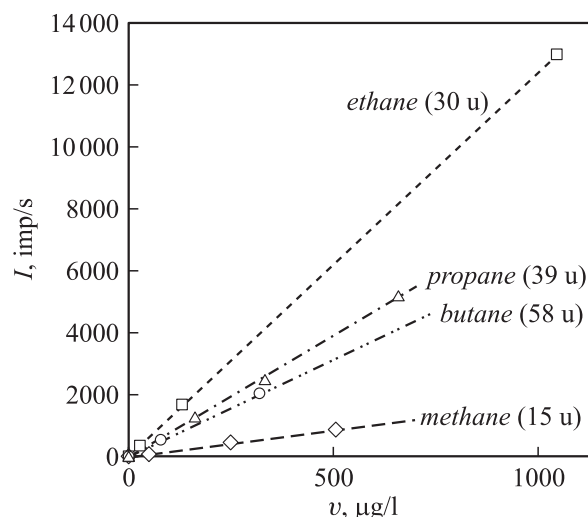
Используя созданную в работе установку, подготовлены водные растворы алканов, находящиеся в нормальных условиях в газообразном состоянии. Концентрации газов выбраны такими, чтобы обеспечить надежное статистическое обоснование соотношениям пиков масс соединений, полученных из масс-спектрометрического определения.

После приготовления стандарта водный раствор направлялся в систему ввода масс-спектрометра, и проводилась калибровка инструмента.

**Калибровка прибора.** Требования к величине потока пробы через систему ввода прибора для разных соединений значительно различаются и определяются проницаемостью мембраны,  $\sigma$  (табл. 1). На рис. 4 приведены зависимости амплитуд отклика прибора для азота



**Рис. 4.** Зависимости величины сигнала на детекторе при мониторинге растворенного в воде азота (постоянная концентрация, соответствующая равновесию между водой и атмосферным воздухом) и пропана (постоянная концентрация 130 ppb) от скорости потока пробы  $v$ .



**Рис. 5.** Зависимость амплитуды сигнала на детекторе масс-спектрометра  $I$  от концентрации целевых соединений. Ток эмиссии ионного источника  $4 \mu\text{A}$ , время экспозиции при сканировании 1 s.

( $\sigma = 21 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) и пропана ( $\sigma = 6.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) от величины потока пробы при постоянных исходных концентрациях в подаваемой пробе. Величина потока  $40 \text{ ml}/\text{min}$  выбрана, с одной стороны, достаточной для того, чтобы локальная концентрация растворенных в воде газов, частично отводимых через мембрану, не снижалась существенно в исходном растворе, что уменьшило бы чувствительность масс-спектрометрического определения. С другой стороны, величина потока должна быть возможно меньшей, чтобы отвечать требованиям экономного расхода пробы.

Величина фонового сигнала прибора во всем диапазоне измеряемых масс определялась после остановки потока пробы, протекающей через систему ввода, с задержкой на время локальной дегазации воды вблизи мембранного интерфейса.

Изучение зависимости амплитуды отклика прибора от концентрации соединения в пробе, протекающей через систему ввода, позволило установить близкий к линейному характер изменения указанных характеристик для рассматриваемых целевых соединений (рис. 5).

Различие коэффициентов диффузии целевых соединений, проходящих через мембрану (табл. 1), приводит к тому, что времена нарастания отклика прибора после появления соответствующих соединений в пробе также существенно различаются (рис. 6). При определении количественного состава растворенных в воде газов обработку результатов измерения необходимо проводить как с учетом различия скоростей нарастания масс-спектрометрического сигнала каждого из соединений, так и с учетом их вклада во все контролируемые при измерении пики масс-спектра, поскольку определение концентрации рассматриваемых соединений требует учета интерференции этих пиков.

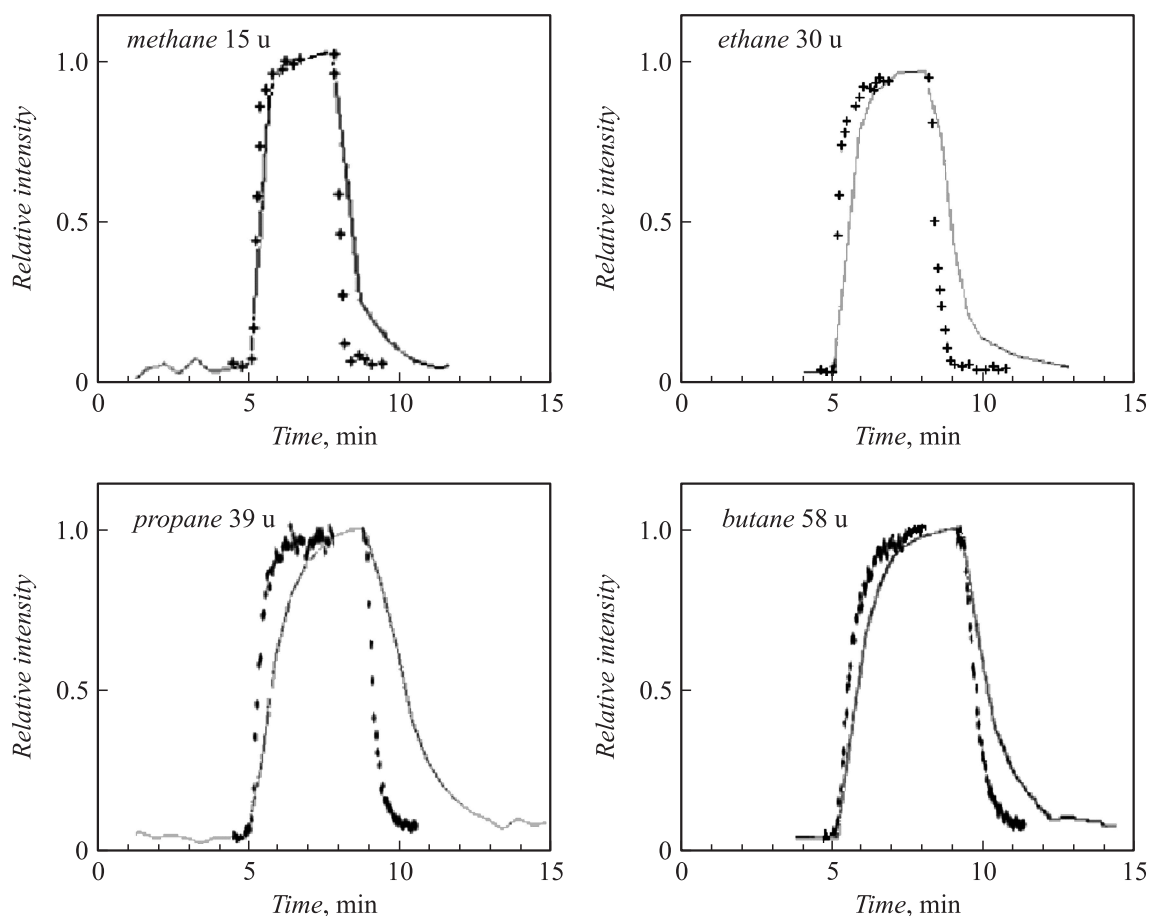


Рис. 6. Отклик масс-спектрометра после подачи проб, содержащих целевые соединения в воздухе и воде.

Таблица 2. Идентификационная матрица. Интенсивности пиков масс для исследуемых соединений (концентрации компонентов 100 ppb, поток пробы 40 ml/min)

Compound	Масса, u				
	15	30	39	42	58
Метан	135; $\pm 12$	—	—	—	—
Этан	10	5530; $\pm 75$	—	—	—
Пропан	3	360	3200; $\pm 130$	990	—
Изобутан	7	180	3100	5200; $\pm 118$	170
Н-бутан	10	250	3990	3520	1980; $\pm 45$

Для построения идентификационной матрицы с помощью системы подготовки проб были приготовлены растворы исследуемых газов в воде с одинаковой концентрацией 100 ppb, затем при поддержании одинаковых параметров масс-спектрометра и режимов измерения для каждого целевого соединения получены спектры масс всех характерных пиков соединений в смеси. Значения интенсивностей пиков, полученных при заданной концентрации для всех целевых соединений, занесены в табл. 2, которая и позволяет провести последующую идентификацию соединений в смеси и определить ее количественный состав.

### Экспериментальное моделирование процесса прямого масс-спектрометрического определения алканов при геохимическом профилировании придонных вод в режиме реального времени, обсуждение результатов

Продолжительность цикла сканирования спектра масс целевых соединений при проведении *on-line* профилирования состава растворенных в воде газов зависит от задержки момента достижения на детекторе 90%-го уровня сигнала от его максимального значения, относительно момента появления фиксированной концентрации этого соединения в пробе. Выбор продолжительности

Таблица 3. Концентрации газов в исследуемых водных образцах

Проба	Метан, ppb	Этан, ppb	Пропан, ppb	Изобутан, ppb	Н-бутан, ppb
1	130 ± 11*	88 ± 2	32 ± 3	97 ± 3	43 ± 2
	121 ± 10	92 ± 2	28 ± 3	107 ± 3	40 ± 2
2	130 ± 11	5.5 ± 0.5	30 ± 3	70 ± 2	45 ± 3
	122 ± 10	4.5 ± 0.4	28 ± 3	79 ± 2	51 ± 2
3	128 ± 11	203 ± 3	182 ± 8	217 ± 5	147 ± 4
	137 ± 12	192 ± 3	190 ± 8	230 ± 5	132 ± 4
4	113 ± 10	189 ± 3	161 ± 7	204 ± 5	128 ± 4
	90 ± 8	176 ± 3	170 ± 7	214 ± 5	113 ± 4

Примечание. \* — Стандартное отклонение. Верхняя строчка — приготовленные концентрации. Нижняя строчка — концентрации, найденные по результатам измерений.

цикла определяется соединением с максимальной скоростью диффузии в мембране (30 s для метана, рис. 6). В свою очередь, интервал времени, в пределах которого можно обнаружить существенное изменение состава измеряемой пробы, целесообразно выбрать бóльшим, чем время задержки для соединения с минимальной скоростью диффузии (2 min для бутана, рис. 6). В качестве основной причины изменения содержания газов в пробе авторы рассматривают пространственное распределение состава, которое может быть зарегистрировано детектором масс-спектрометра в процессе профилирования. В реальном эксперименте скорость перемещения масс-спектрометрической системы (скорость транспортного средства, на котором установлена измерительная система) определяется длительностью необходимого пребывания анализатора в областях с повышенным содержанием целевых соединений, что обеспечивает точность выделения перспективных зон. Доставка воды осуществляется насосом с линейной скоростью  $\sim 0.5$  m/s. Это приводит к необходимости пространственной корректировки карты профилирования при ее составлении с учетом величины скорости транспортного средства и глубины области исследования.

При выборе параметров режима профилирования с помощью масс-спектрометра были учтены результаты работы [8], в которой в условиях судовой лаборатории проводился хроматографический анализ состава газов в пробах придонной воды. Результаты свидетельствуют о том, что перспективные на углеводородное сырье области можно связать с аномалиями метана и его газообразных гомологов в придонной воде. Чтобы исключить вклад метана, имеющего биогенное происхождение, используется изотопный анализ углерода, содержащегося в целевых соединениях [9].

Соединения, содержащиеся в пробе и не относящиеся к целевым, могут внести существенные ошибки в результаты *on-line* анализа. Так, в случае, если они одновременно обладают значительной летучестью (газы или летучие соединения), хорошо растворимы в материале силиконовой мембраны, имеют высокий коэффициент диффузии в ней, малорастворимы в воде

и в своем спектре масс имеют пики, совпадающие с характерными пиками масс-спектров других целевых соединений. Эти соединения создают фоновый сигнал, включающий постоянную (не меняющуюся за время проведения профилирования) составляющую от усредненного химического фона морской воды в исследуемом районе и переменную составляющую, связанную с пространственной неоднородностью состава растворенных в воде веществ, которая поддерживается существованием источников этих газов и соединений. Постоянная составляющая учитывается при обработке результатов вычитанием фонового сигнала, что несколько снижает чувствительность измерения. В составе переменной составляющей, как следует из предварительных исследований, указанные целевые соединения являются существенно преобладающими, что позволяет считать результаты масс-спектрометрического определения достоверными.

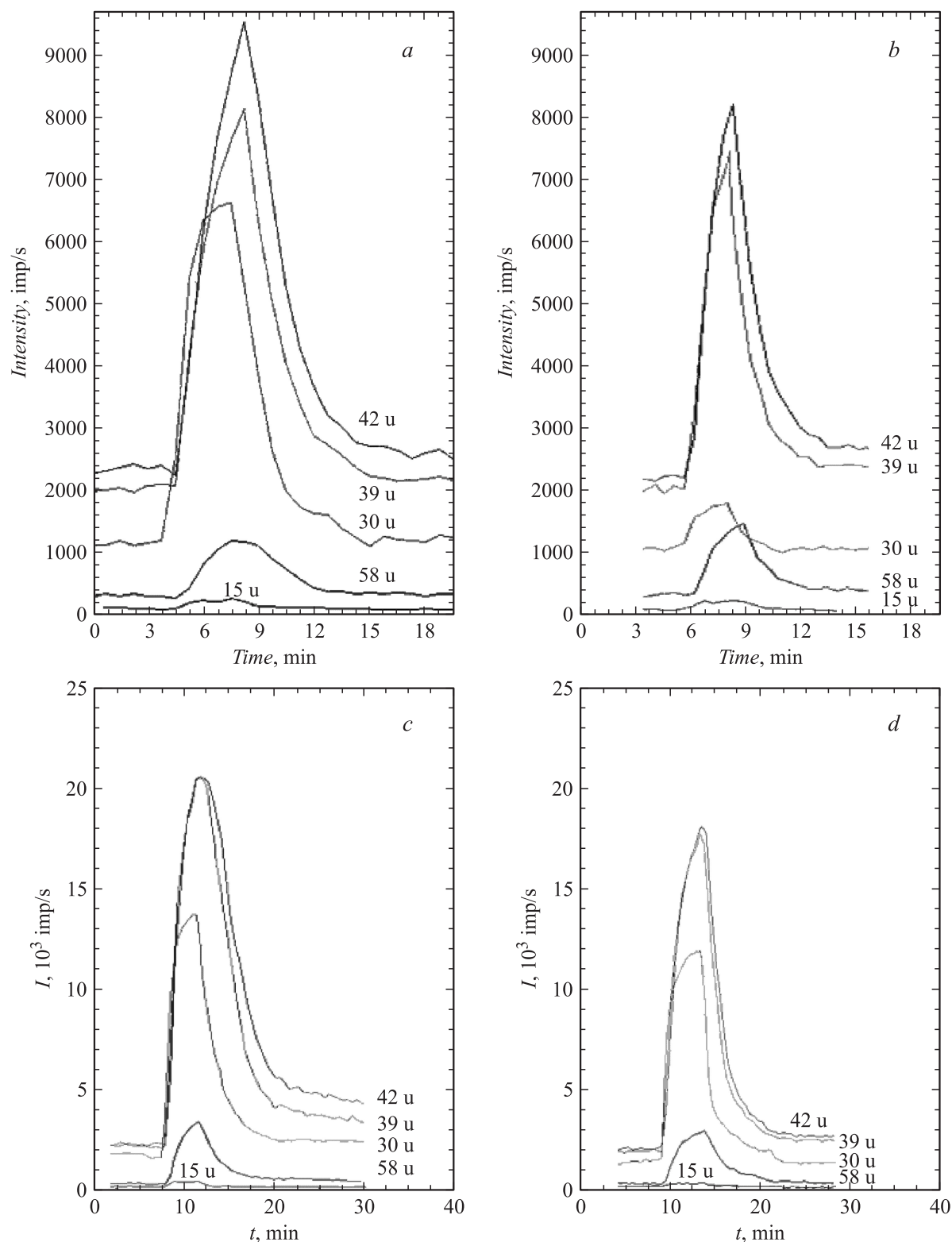
При организации режима измерения и обработки результатов использовано два подхода. Первый, традиционно применяемый в масс-спектрометрии для анализа проб, состав которых не меняется во время измерения: определение концентраций соединений с учетом взаимного влияния всех интерферирующих пиков. При этом решалась система алгебраических уравнений

$$I(i) = a(i, j)k(j), \quad i, j = 1 \dots m, \quad (2)$$

где  $I(i)$  — интенсивности измеряемых в эксперименте пиков масс,  $a(i, j)$  — коэффициенты калибровочной матрицы,  $k(j)$  — концентрации соединений, которые следует определить,  $m$  — количество предполагаемых соединений в пробе.

Второй подход заключался в том, что, учитывая предварительную информацию о возможном составе пробы и данных калибровки, было проведено независимое определение концентрации метана, этана и бутана по пикам масс 15, 30 и 58 и соответственно. Кроме того, определены концентрации пропана и изобутана по пикам 39 и 42 и с учетом вклада бутана. Такой подход позволяет наблюдать динамику изменения этих соединений, поскольку при обработке данных рассматривается





**Рис. 7.** Фрагмент результата *on-line* измерения концентрации соединений в смеси метана, этана, пропана, н-бутана и и-бутана, растворенных в воде при нормальных условиях, по данным измерений их характерных пиков в спектрах масс при лабораторном моделировании, *a* — состав 1, *b* — состав 2, *c* — состав 3, *d* — состав 4.

лишь две интерференции (в спектре масс вблизи 39 и 42 u), вклад в которые дают соединения, имеющие одинаковые времена отклика (рис. 6).

При приготовлении смесей использованы чистые газы (ВНИИМ, степень очистки 99,9%). Водный раствор смесей приготовлен с помощью описанной выше системы (рис. 3). Концентрации отдельных соединений в этом растворе, а также погрешности их значений представлены в табл. 3 (верхняя строчка). Неопределенность величин мерных объемов, используемых для приготовления смесей целевых соединений, является преобладающей в значениях приведенных погрешностей.

На рис. 7 представлены фрагменты *on-line* измерения интенсивностей характерных пиков соединений в смеси метана, этана, пропана, н-бутана и и-бутана, растворенных в воде при нормальных условиях, в процессе лабораторного моделирования. Продолжительность цикла сканирования характерных пиков (15, 30, 39, 42, 58 u) спектров масс, соотносящихся с пятью целевыми соединениями, составила 30 s. Суммарный зарегистрированный сигнал по каждому компоненту в одном цикле измерений соответствует точке на графике (рис. 7).

Концентрации целевых соединений были определены по результатам прямого непрерывного контроля интенсивностей характерных пиков масс-спектров растворенных в воде газов (рис. 7) решением системы уравнений (2) с учетом взаимного влияния интерферирующих пиков (табл. 1). Полученные значения и погрешности измерения представлены в табл. 3 (нижняя строчка). При обработке результатов вклад метана в пик 15 u легко отличить от вклада в этот пик его гомологов, не прибегая к системе уравнений (2), а используя фактор времени.

Соотношения величин концентраций компонентов, полученных при а) приготовлении пробы (табл. 3, верхняя строчка) и б) масс-спектрометрическом определении (табл. 3, нижняя строчка), показывают, что масс-спектрометр с мембранной системой ввода позволяет проводить не только относительное, но и абсолютное количественное определение состава пробы в режиме реального времени.

## Заключение

Настоящая работа посвящена подготовке портативного масс-спектрометра с мембранной системой ввода [5] к проведению долговременного геохимического профилирования придонной морской воды при поиске газа и нефти на акваториях шельфа. Инструмент предполагается применять в судовых условиях в масштабе реального времени для анализа воды на глубинах до 30 m. При профилировании необходимо проводить прямое и непрерывное определение количественного состава метана и его газообразных гомологов как в газовой смеси, выделенной в ходе естественной дегазации водной пробы, так и в водном растворе, с при-

вязкой к точке измерения. Для подготовки инструмента разработан стенд, с помощью которого проведены его калибровка и экспериментальная проверка. Получена близкая к линейной зависимость амплитуды отклика прибора от содержания рассматриваемых целевых соединений в пробе (рис. 3, 6) в пределах концентраций, ожидаемых в перспективных на углеводородное сырье районах. Характерное время задержки отклика прибора на изменение целевых соединений в жидкой пробе составило от 1/2 до 2 min, что определяет требование к длительности пребывания прибора в исследуемых областях. Разработано программное обеспечение, позволяющее представлять результаты масс-спектрометрического определения в виде величин концентраций исследуемых целевых соединений. Проведено прямое определение состава тестовых газовых смесей целевых соединений и их водных растворов с помощью портативного масс-спектрометрического анализатора. Результаты экспериментальной проверки показывают, что прибор, функционируя в режиме реального времени, позволяет определять метан и его гомологи на уровне концентраций, ожидаемых в перспективных на углеводородное сырье районах в воде с относительными погрешностями 2–10% (стандартное отклонение).

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (договор 11.G34.31.0001 с СПбГПУ и ведущим ученым Г.Г. Павловым).

## Список литературы

- [1] Bell R.J., Short R.T., Toler S.K., van Amerom F.H., Wenner P.G., Byrne R.H. 6<sup>th</sup> HEMS Workshop. US Cocoa Beach. FL. Sept. 17–20. 2007.
- [2] Schlüter M., Gentz T. 6<sup>th</sup> HEMS Workshop. US Cocoa Beach. FL. Sept. 17–20. 2007.
- [3] Bell R.J., Short R.T., van Amerom F.H.W., Byrne R.H. // Environ. Sci. Technol. 2007. Vol. 41. P. 8123–8128.
- [4] Гончаров А.В. Сб. докл. I научно-практической конференции „Транзитное мелководье — первоочередной объект освоения углеводородного потенциала морской периферии России“ // ВНИГРИ. СПб.: Недра, 2004. С. 68–72.
- [5] Kogan V.T., Lebedev D.S., Pavlov A.K., Chichagov Yu.V., Antonov A.S., Portable A. // Instrum. Experim. Techn. 2011. Vol. 54. N 3. P. 390–396.
- [6] Кафаров В.В. Основы массопередачи: Системы газ–жидкость, пар–жидкость, жидкость–жидкость: учебник для химико-технологических спец. вузов. 3-е изд. М.: Высш. шк., 1979. 439 с.
- [7] LaPack M.A., Tou J.C., McGuffin V.L., Enke C.G. // J. Membran. Sci. 1994. Vol. 86. P. 263–280.
- [8] Состав газа придонных вод нефтегазоносных районов Охотского и Южно-Китайского морей. Сб. геология дна Тихого океана и зоны перехода к азиатскому континенту. Владивосток, 1990. С. 179–184.
- [9] Прасолов Э.М. Изотопная геохимия и происхождение природных газов. Л.: Недра, 1990. 284 с.