

К ВОПРОСУ НИСХОДЯЩЕЙ ФИЛЬТРАЦИИ ВОДЫ В НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНАХ

А.А. Баренбаум
ИПНГ РАН, e-mail: azary@mail.ru

Введение

Нисходящая фильтрация воды – явление широко распространенное в нефтегазоносных осадочных бассейнах. Причины его, однако, не вполне понятны. Наряду с разностью пьезометрических уровней питания и разгрузки поверхностных (метеогенных) вод, в условиях гидравлической связи глубинных вод с земной поверхностью могут действовать также другие механизмы, создающие пьезоминимум гидростатического давления.

Гипотезы, предложенные для объяснения этих механизмов, можно подразделить на две группы. Первые связывают наличие пьезоминимума с процессами физического характера: погружением запечатанных блоков пород с сохранением первоначального флюидного давления; с растворением и механическим выносом матрикса пород флюидами; разуплотнением пород при нагреве флюидами; расширением порового пространства за счет снятия части геостатической нагрузки при воздымании и эрозии поверхности; с тепловой конвекцией при неодинаковом прогреве пород на разных глубинах, механизмом сейсмического нагнетания и др. Гипотезы второй группы объясняют пьезоминимум распадом подземных вод при химических реакциях, происходящих в горных породах.

Из гипотез первой группы наиболее известен механизм сейсмического нагнетания [1]. Он заключается в образовании в породах под действием высоких напряжений трещиноватых зон, в которые всасывается вода. После образования разрыва трещины закрываются, выжимая воду. В соответствии с моделью [2] в земной коре имеет место чередование двух флюидных режимов. Первый из них, объясняемый дилатансией, вызывает нисходящее движение вод, а второй, обусловленный вязкой консолидацией, приводит к выжиманию заполняющих трещины флюидов вверх. Такой колебательный режим обеспечивает поступление вод на глубины 15 км, а, возможно, и до 30 км, чем можно объяснить колебания уровней Каспийского и Аральского внутренних морей.

Из гипотез второй группы отметим механизм метаморфогенной инфильтрации [3], с которым связывают поступление вод из чехла в фундамент осадочных бассейнов. В этом

механизме пьезоминимум возникает за счет «поглощения» молекул H_2O при гидратации, метаморфизме и метасоматозе пород [4-6]. Еще больший пьезоэффект может вызвать распад воды с образованием свободного водорода в средах с механически активированной минеральной матрицей [7, 8]. Этот процесс находит применение в способах образования водорода при разложении воды [9], а также как промежуточный этап в способах получения углеводородов (УВ) и водорода из CO_2 и H_2O [10, 11].

Тем не менее, степень разложения воды в этом механизме, как причина образования пьезоминимума, ранее никем не измерялась и в данной работе обсуждается впервые.

Предыстория вопроса

В работе [6] показано, что на образование в земной коре водорода из воды одними из первых обратили внимание В.И. Вернадский и А.П. Виноградов. К 1960-м годам было установлено [12], что протекание многих химических процессов, в частности реакций поликонденсации, определяют свободные радикалы, т.е. разорванные химические связи. Позднее выяснилось, что свободные радикалы могут генерировать внутрикристаллические дефекты в минералах, которые, диффундируя к поверхности минеральных зерен, формируют здесь энергонасыщенный слой, снижающий энергию Гиббса химических реакций. В результате реакции, термодинамически возможные при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и более, на поверхности минералов идут при стандартных условиях ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 1\text{ атм}$). К таким реакциям, как установили В.И. Молчанов [7, 9, 13], Н.В. Черский и В.П. Царев [8, 14] относится разложение H_2O с выделением H_2 , а также реакция синтеза УВ из окислов углерода и водорода.

Эти авторы экспериментально доказали, что требуемый для образования УВ энергонасыщенный слой можно искусственно создать путем механической активации углеродсодержащих минеральных сред в присутствии воды [7, 8]. А также этот слой может возникать на поверхности минералов матрицы пород в условиях естественного залегания под действием разных природных процессов: тектонических, сейсмических, приливного влияния Луны и др. [13, 14]. Необходимым условием синтеза УВ является создание на контактируемой с водой поверхности минералов восстановительных условий, при которых вода способна генерировать «активный» водород, вступающий в реакции с окислами углерода. В работе [14] при контакте морской воды с образцами

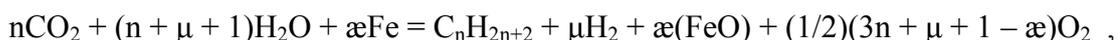
углеродсодержащих пород, механически активированных трением, получен широкий спектр УВ (предельных, непредельных и ароматических) как газообразных, так и жидких.

Принципиально важным для данной работы является вывод биосферной концепции нефтегазообразования [15–17] о том, что основная масса УВ, извлекаемых сегодня из недр в виде нефти и газа, поступает не с больших глубин (<http://journal.deepoil.ru>), а непосредственно образуется в осадочном чехле земной коры в реакции поликонденсационного синтеза УВ из CO₂ и H₂O.

Эксперименты в ИПНГ РАН

В последние годы реакция синтеза УВ из CO₂ и H₂O экспериментально и теоретически изучалась в ИПНГ РАН при фильтрации карбонизированной воды (вода с растворенным CO₂) через насыпную среду, содержащую мелкодробленную стальную стружку. В отличие от экспериментов других авторов при моделировании этого процесса мы использовали известное свойство Fe разлагать воду, генерируя атомарный водород уже в стандартных термобарических условиях, присущих породам осадочного чехла.

Эксперименты проводились на специализированной лабораторной установке [18] при комнатной температуре и давлении, близком к атмосферному. В результате установлено, что «низкотемпературный» синтез УВ из CO₂ и H₂O сопровождается образованием большого количества свободного водорода. Эта химическая реакция применительно к синтезу n-алканов может быть представлена феноменологической формулой [17]:



где n – число атомов углерода в молекуле, μ и α – стехиометрические коэффициенты.

Было показано, что синтез УВ из CO₂ и H₂O становится возможным лишь при достаточно полном удалении из системы кислорода. «Поглотителем» кислорода у нас служило железо, которое при синтезе УВ выступало также катализатором. В породах земной коры эти функции могут выполнять разные химические элементы и их соединения.

Заметим, что указанная реакция идет в тонком слое (порядка нескольких ангстрем) на поверхности минеральной матрицы пород. При этом газообразные и жидкие УВ, вероятно, сразу же переходят в поровый флюид, тогда как отлагающиеся на поверхности матрицы битумоиды (рис. 1) экстрагируются самим флюидом.

Следует также отметить, что при высоких температурах на активированной поверхности минералов пород вода способна перейти в суб- и сверхкритическое состояния, при которых ее свойства резко меняются [20]. Плотность воды существенно снижается,

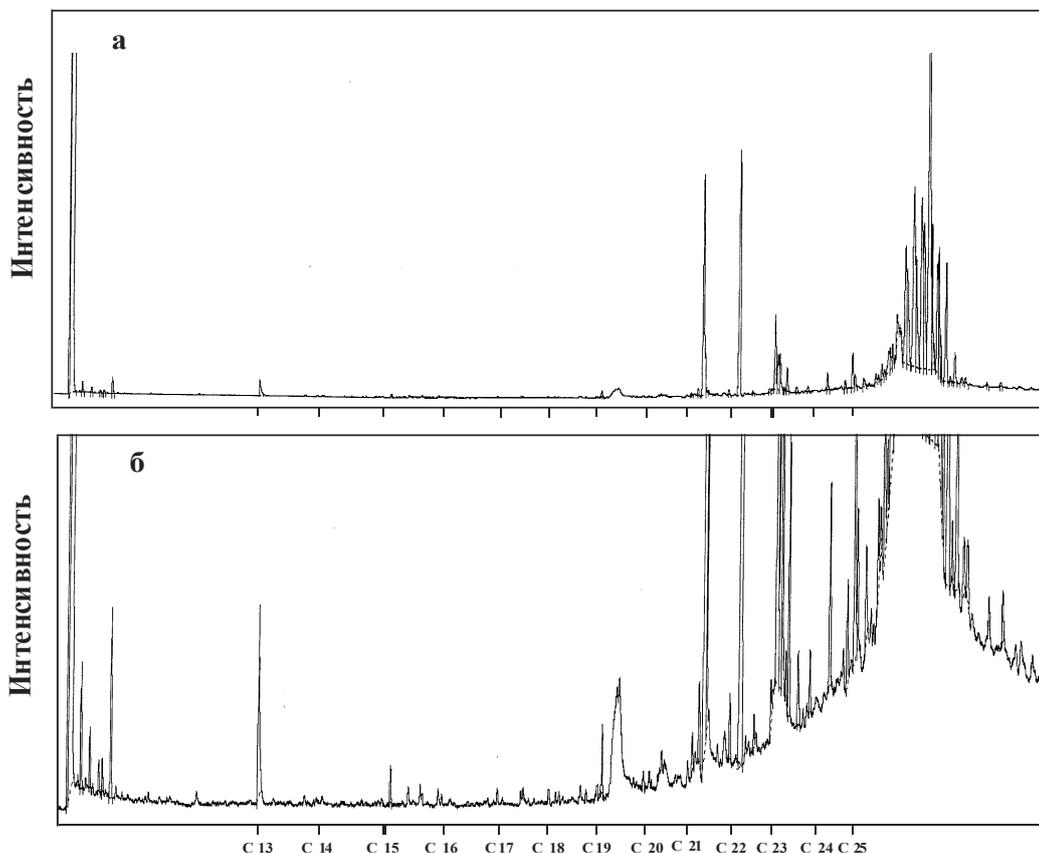


Рис. 1. Хроматограмма углеводородов, экстрагированных с поверхности железной стружки в конце экспериментов; а) и б) – разная степень увеличения

а ее растворяющая и экстрагирующая способности возрастают на два и более порядка величин. При этом сама вода начинает действовать не только как растворитель, но и как реагент, и как катализатор.

Очевидно также, что вода, участвующая в синтезе УВ, меняет изотопный состав. Большая часть тяжелого изотопа водорода – дейтерия остается в воде, оставшаяся часть его переходит в УВ. В связи с этим необходимо обратить внимание на тот эмпирический факт [21], что попутные воды месторождений, в составе газовых залежей которых в заметных количествах присутствуют кислые компоненты, по сравнению с фоновыми пластовыми водами обеднены тяжелым изотопом O^{18} и обогащены дейтерием.

Изотопные смещения возникают и в образующихся углеводородах. Э.М. Галимов [22] нашел, что наблюдаемый изотопный сдвиг по δC^{13} в низших нормальных алканах CH_4

(1.022), C_2H_6 (1.013), C_3H_8 (1.006), C_4H_{10} (1.004) нельзя теоретически объяснить мономолекулярным распадом крупных молекул органического вещества по схеме $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_{n-1}H_{2n-1} + CH_3$, а можно получить последовательным присоединением к УВ активного радикала H' . Причем, радикал H' зарождается вне рассматриваемой системы.

Наши эксперименты в целом подтвердили результаты В.И. Молчанова, Н.В. Черского и В.П. Царева. Они также показали, что синтез УВ из CO_2 и H_2O сопровождается разложением большого количества воды. Причем если УВ могут отлагаться в виде битумов на поверхности матрицы пород, а образующийся кислород практически полностью расходоваться на окисление Fe, то водород почти всецело определяет состав новообразованной газовой фазы (табл. 1). Присутствие в ней азота, а также малое количество кислорода определяются растворенным в воде воздухом. Показательно, что превышение азота над кислородом гораздо выше, чем их соотношение в воздухе.

Таблица 1

Химический состав газовой фазы после очистки щелочью

Компонент	Водород	Азот	Кислород	Метан	Этан	Пропан	Бутан	CO_2	CO
Содержание, %	95.562	3.688	0.657	0.039	0.018	0.0125	0.0049	0.002	0.017

В наших экспериментах выход H_2 , а также CH_4 и его гомологов существенно зависели от содержания CO_2 в карбонизированной воде (рис. 2).

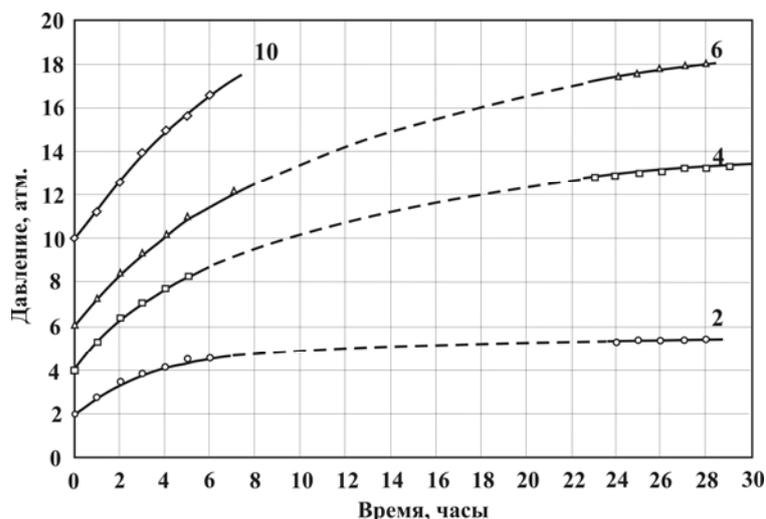


Рис. 2. Изменение во времени давления в реакторе

Шифры кривых соответствуют насыщению воды CO_2 при его давлении в смесителе 2, 4, 6 и 10 атм [18]

С течением времени, вследствие ухудшения каталитической активности железной стружки, рост давления в реакторе замедляется и кривая давления выполаживается.

Некоторые результаты выполненных исследований приведены в статьях [17, 18, 22], а также в материалах патентов [11, 23–25]. В настоящей работе представлены результаты экспериментов, позволивших оценить скорость разложения воды в осадочном чехле с образованием водорода и УВ.

Эксперимент по измерению скорости разложения воды

Схема экспериментальной установки показана на рис. 3.

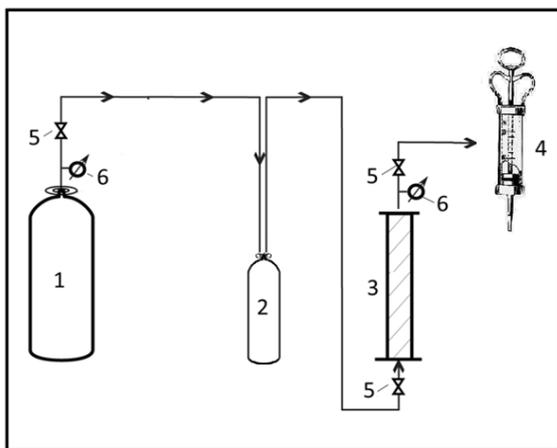


Рис. 3. Схема экспериментальной установки

1 – баллон с CO_2 ;

2 – смеситель для насыщения воды CO_2 ;

3 – реактор с активированной средой;

4 – мерный шприц для измерения объема газовой фазы;

5 – вентили;

6 – манометры давления

Эксперимент состоял в измерении объема газа, образовавшегося в реакторе (3) через некоторое время после его заполнения карбонизированной водой. Реактором служил стакан из нержавеющей стали с внутренним объемом 45 мл, куда было насыпано 25 г мелкой стальной стружки, моделировавшей «активированную» породу. Под небольшим начальным давлением в стакан заливалось ~ 35 г карбонизированной («метеогенной») воды, которую эмитировал раствор CO_2 в дистиллированной воде. Насыщение воды CO_2 производилось в 5 л емкости (2), куда из баллона (1) под давлением 2–5 атм подавался химически чистый CO_2 . Время насыщения воды CO_2 занимало не менее 18 час. Отделение газа от жидкости и измерение его объема на выходе из реактора проводилось с использованием шприца (4). Погрешность измерения объема газа шприцем при атмосферном давлении составляла $\sim 0.5 \text{ см}^3$.

Эксперимент сводился к заполнению реактора (3) карбонизированной водой из смесителя (2), после чего вентили на входе и выходе реактора перекрывали, обеспечивая протекание в нем химических реакций. Наряду с другими реакциями в реакторе происходило разложение воды, что вызывало в нем рост давления, которое фиксировалось по показаниям манометра.

Состав газов в реакторе после их щелочной очистки от CO_2 свидетельствует (см. табл. 1), что прирост давления главным образом создает водород, получающийся из H_2O . Образующийся кислород в основном окисляет Fe, и его присутствие в газовой фазе мало. Азот изначально содержался в воде и так же, как и O_2 мог быть захвачен вместе с воздухом при отборе газа на анализ.

Тем самым, по объему возникшего H_2 можно измерить массу распавшейся воды.

В ходе эксперимента было выполнено 5 циклов измерений объема газа, включавших от 4 до 6 последовательных опытов разной длительности. Продолжительность каждого цикла опытов составляла от 3 до 6 суток. Измерения проводились при комнатной температуре. Колебания температуры в помещении в течение суток на результаты экспериментов практически не влияли.

Методика измерений

При отработке методики учитывался ряд факторов, которые могли вносить в результаты эксперимента погрешности. Первый фактор связан с возможным попаданием воздуха в измеренный объем газа при его отборе с помощью шприца. Второй – состоял в необходимости поддерживать постоянство насыщения воды CO_2 перед началом каждого опыта, которое технически сложно было контролировать, но требовалось обеспечить для воспроизводимости разных серий замеров. Третий источник погрешностей вызван тем, что после каждой серии опытов реактор приходилось промывать и перед новыми замерами снова герметизировать с удалением попавшего в него воздуха.

Влияние этих факторов удалось снизить с использованием методики, поясняемой с помощью рис. 4, где приведены результаты измерения объема газа на выходе из реактора после одной из серий опытов.

Методика заключалась в том, что в процессе эксперимента реактор многократно заполнялся водой из смесителя, а объем газа измерялся после разных промежутков времени экспозиции (длительность нахождения воды в реакторе), рассматривавшихся как «фоновые» и «информативные» замеры. Замеры при времени экспозиции, равном 1 мин, считались фоновыми. Отобранный в них газ почти полностью состоял из CO_2 , а его объем соответствовал тому, который выделялся из воды при уменьшении давления от начального до атмосферного, при котором проводились замеры. Опыты с временем экспозиции 21 час и более считались информативными. В этом случае наряду с CO_2 в газе присутствовал H_2 , образовавшийся из воды. Разностный эффект между информативными

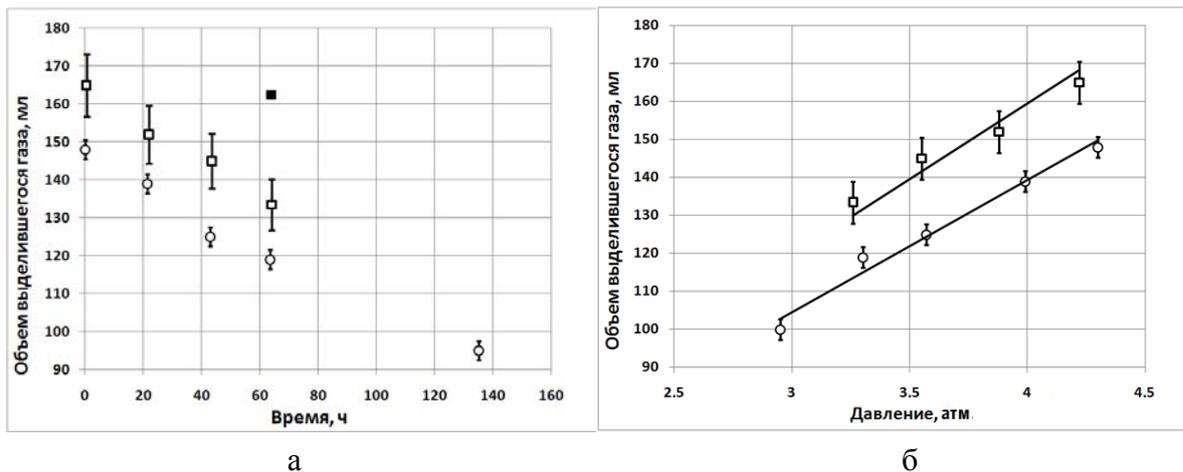


Рис. 4. Объем выделившегося газа в зависимости от: а) времени, прошедшего с начала эксперимента; б) начального давления метеогенной воды в реакторе

Кружки – замеры фона, квадраты – информативные измерения.

Замер с экспозицией 71 час показан темным квадратом. Прямые линии – аппроксимирующие зависимости. Погрешности: фон – 2.4% отн., информативные измерения – 6.8% отн.

и фоновыми замерами позволял измерить объем образовавшегося H_2 и через него найти количество распавшейся в реакторе воды. По мере увеличения в эксперименте числа замеров количество воды и давление CO_2 в смесителе со временем уменьшались. Снижались и объемы газа V , выделявшегося в реакторе (рис. 4а). На рис. 4б те же объемы приведены в зависимости от начального давления газа P_0 в реакторе.

Поскольку растворимость газов связана с давлением линейно, зависимости $V(P_0)$ были аппроксимированы прямыми линиями, проходящими через точку $P = 0$. Эти зависимости, найденные методом наименьших квадратов, имеют вид: $V = 34.7 P_0$ – для фона, $V = 39.0 P_0$ – для информативных опытов. В последнем случае объем газа в опыте с экспозицией 71 час пересчитан на 21 час, как для всех других замеров.

Результаты эксперимента

Так как методика отбора газа стандартизировалась, то возможные систематические ошибки при переходе к разностному эффекту снижались. Суммарная среднеквадратическая ошибка измерения объема водорода составила 7.2% отн.

Воспроизводимость результатов измерений двух других циклов экспериментов иллюстрируется на рис. 5. Эти циклы отличались от серии (рис. 4) заменой железной стружки в реакторе, новым приготовлением карбонизированной воды в смесителе, а также последовательностью фоновых и информативных замеров, что вызвало некоторое

изменение аппроксимирующих зависимостей. Для фона $V = 31.2 P_0$, а для информативных опытов $V = 39.2 P_0$ при среднеквадратических отклонениях 2.1% отн. и 3.8% отн. соответственно.

При сопоставлении данных рис. 4 и рис. 5 видно, что при смене карбонизированной воды и стружки в реакторе перед каждой новой серией экспериментов меняется наклон прямых, что влияет на разностный эффект. На «новой» стружке (рис. 5) эффект составил 25–28 мл, а при использовании стружки, ранее находившейся в длительной эксплуатации, он снижался до 15–18 мл (рис. 4).

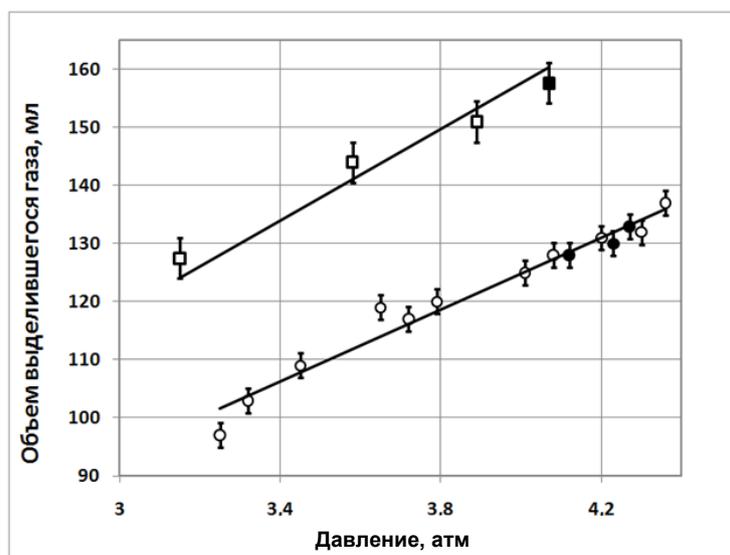


Рис. 5. Сопоставление результатов двух серий опытов на «новой» стружке

Обозначения те же, что и на рис. 4б. Темным цветом показаны измерения второй серии. Погрешности: фон – 2.1% отн., информативные измерения – 3.8% отн.

После усреднения результатов всех экспериментов, выполненных при начальных давлениях $P_0 = 3.0 \div 4.3$ атм и времени экспозиции 21 час, разностный эффект составил $\Delta V = 22 \pm 6$ мл. Полагая, что эффект ΔV создает газообразный водород, который при атмосферном давлении имеет плотность $\rho_H = 1 \cdot 10^{-4}$ г/см³, получаем количество образовавшегося водорода $m_H = \Delta V \cdot \rho_H = (2.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$ г. Учитывая, что доля H_2 в воде равна 11.1%, масса разложившейся воды составляет $M = m_H / 0.111 = 2.0 \cdot 10^{-2}$ г. В пересчете на общую массу воды в реакторе это дает величину $M/35 \sim 5.7 \cdot 10^{-4}$. При этом за 1 час в реакторе в среднем разлагалось $\sim 2.7 \cdot 10^{-5}$ г/г H_2O .

Обсуждение результатов и выводы

Очевидно, что к измеренному значению скорости разложения воды следует относиться как к сугубо ориентировочной оценке. Ибо перенос результатов эксперимента на реальные породы, обладающие несоизмеримо большей площадью поверхности

матрицы, чем железная стружка, и не содержащие в своем составе 100% Fe, является сложным вопросом, который нами не изучался.

Вместе с тем, если принять измеренную в экспериментах скорость разложения воды в качестве первого, хотя и достаточно грубого приближения, то вся свободная вода в земной коре распадется с образованием водорода и УВ за 4.2 года.

Отсюда следует, что в породах земной коры, прежде всего в ее осадочном чехле, ежегодно должна перерабатываться в водород и УВ огромная масса содержащих CO₂ подземных вод. Причем, если возникающие УВ, заполняя ловушки месторождений, могут задерживаться там на длительное время, то H₂ вместе с частью CH₄, а также CO₂ и N₂ дегазируют в атмосферу [26]. Судя по интенсивности современной дегазации из недр H₂, CH₄, CO₂ и N₂ [27, 28], полученная в экспериментах скорость разрушения воды не так уж далека от реальности.

Материалы настоящей работы дают веские основания полагать, что в осадочном чехле нефтегазоносных осадочных бассейнов ежегодно может распадаться с образованием H₂ и газонефтяных УВ большая масса подземных вод. При этом, однако, значительное количество водорода и метана, не задерживаясь в породах, дегазируют в атмосферу. В результате, в породах-коллекторах, где происходит разложение воды и откуда дегазируют H₂ и CH₄, создается дефицит пластовых давлений, или, другими словами, возникает пьезомиимум гидростатического давления.

Поэтому дегазация водорода и метана играет роль своеобразного насоса, который «засасывает» в очаги генерации углеводородов нефтегазоносных осадочных бассейнов большое количество поверхностных (метеогенных) вод. Очень вероятно, что данный процесс окажется наиболее эффективным из всех предложенных сегодня механизмов, объясняющих нисходящую фильтрацию воды в нефтегазоносных бассейнах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каракин А.В.* Флюидодинамический режим в зонах повышенной трещиноватости коры // Доклады АН, 1990. Т. 311, № 6. С. 1329-1333.
2. *Жабрев И.П., Каракин А.В., Лобковский Л.И.* Пульсирующее глубинное пустотное пространство и свободная циркуляция метеорных вод в земной коре // Доклады АН, 1995. Т. 345, № 2. С. 231-233.
3. *Яковлев Л.Е.* Инфильтрация воды в базальтовый слой земной коры. М.: Наука, 1999. 200 с.

4. *Поспелов Г.Л.* Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука СО, 1973. 356 с.
5. *Шварцев С.Л.* Разложение и синтез воды в процессе литогенеза // Геология и геофизика. 1975. № 5. С. 60-69.
6. *Молчанов В.И.* Генерация водорода в литогенезе. Новосибирск: Наука, 1981. 142 с.
7. *Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н.* Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988. 208 с.
8. *Черский Н.В., Царев В.П., Сороко Т.И., Кузнецов О.Л.* Влияние тектоно-сейсмических процессов на образование и накопление углеводородов. Новосибирск: Наука, 1985. 224 с.
9. *Молчанов В.И.* Способ получения водорода. А.с. №264360 СССР. Заявл. 06.12.1967, № 1201599/23-26; Оpubл. 03.03.1970, Бюл. № 9.
10. *Swanson R.C.* Catalytic conversion of water and carbon dioxide to low cost energy, hydrogen, carbon monoxide, oxygen and hydrocarbons // U.S. Patent No 5,516,742. Date of Patent 14 May 1996.
11. *Barenbaum A.A., Zakirov S.N., Zakirov E.S., Serebryakov V.A.* Method of hydrocarbon and hydrogen production from water and carbon dioxide // U.S. Patent No 20,120,315,215. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office 13 Dec. 2012.
12. *Семенов Н.Н.* Основные проблемы химической кинетики. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 28 с.
13. *Молчанов В.И., Гонцов А.А.* Моделирование нефтегазообразования. Новосибирск: ОИ ГГМ, 1992. 246 с.
14. *Черский Н.В., Царев В.П.* Механизмы синтеза углеводородов из неорганических соединений в верхних горизонтах земной коры // Доклады АН. 1984. Т. 279, № 3. С. 730-735.
15. *Баренбаум А.А.* Решение проблемы происхождения нефти и газа на основе биосферной концепции нефтегазообразования // Уральский геологический журнал. 2013. № 2(92). С. 3-27.
16. *Баренбаум А.А.* Научная революция в проблеме происхождения нефти и газа. Новая нефтегазовая парадигма // Георесурсы. 2014. № 4(59). С. 3-9.

17. *Баренбаум А.А.* Современное нефтегазообразование как следствие круговорота углерода в биосфере // Георесурсы. 2015. № 1(60). С. 46-53.
18. *Закиров С.Н., Закиров Э.С., Баренбаум А.А., Климов Д.С., Лысенко А.Д., Орешенков А.В.* Природный геосинтез углеводородов и его следствия // Труды IV Междунар. науч. симпозиума «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов». Москва, 18-19 октября 2013 г. М.: ВНИИнефть, 2013. Т. I. С. 130-135.
19. *Семенов А.П., Закиров Э.С., Климов Д.С.* Сравнительные лабораторные исследования процессов геосинтеза на модельных образцах геологических сред // Технологии нефти и газа. 2014. № 4(93). С. 38-44.
20. *Галкин А.А., Лунин В.В.* Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 24-40.
21. *Зыкин Н.Н.* Попутные воды нефтегазоконденсатных месторождений как нетрадиционное сырье для газохимического производства // Газовая промышленность. Спецвыпуск «Нетрадиционные ресурсы нефти и газа». 2012. С. 38-42.
22. *Галимов Э.М.* О новой химической модели процесса нефтегазообразования. // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков: Сб. ст. М.: Наука, 1973. С. 207-227.
23. *Баренбаум А.А., Закиров С.Н., Закиров Э.С., Серебряков В.А.* Способ утилизации диоксида углерода в водоносном пласте: Патент РФ №2514076 С2. Заявл. 02.03.2012, № 2012131826/03; Оpubл. 27.04.2014 Бюл. № 12.
24. *Баренбаум А.А., Закиров С.Н., Закиров Э.С., Серебряков В.А.* Способ доразработки истощенных залежей природных углеводородов: Патент РФ № 2514078 С2. Заявл. 02.03.2012, № 2012131829/03; Оpubл. 27.04.2014. Бюл. № 12.
25. *Баренбаум А.А., Закиров С.Н., Закиров Э.С., Серебряков В.А.* Способ разложения воды с утилизацией диоксида углерода и выделением водорода: Патент РФ №2540313 С2. Заявл. 02.11.2012, № 2012146812/05; Оpubл. 10.02.2015. Бюл. № 13.
26. *Баренбаум А.А.* Об исчерпании углеводородного потенциала недр // Энергетика Татарстана. 2012. № 6. С. 9-12.

27. *Войтов Г.И.* О холодной дегазации метана в тропосферу Земли // Теоретические и региональные проблемы геодинамики: Тр. ГИН РАН. М.: Наука, 1999. Вып. 515. С. 242-251.

28. *Сывороткин В.Л.* Глубинная дегазация Земли и глобальные катастрофы. М.: Геоинформцентр, 2002. 250 с.