

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЛУБИННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НЕФТИ И ЕЕ ФАЗОВОГО «ЗАМЕРЗАНИЯ»

С. А. Маракушев¹ и О. В. Белоногова¹

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, МО, Россия

Получено 4 апреля 2022 г.; принято 4 августа 2022 г.; опубликовано 31 декабря 2022 г.

В большинстве современных исследований петрогенных резервуаров углерода в земной коре принято, что нефть и природный газ являются продуктами теплового генерирования из останков биологического органического вещества, накопленного в осадочных породах в течение геологического времени и погруженного в область высокого давления и температуры. В этой осадочно-миграционной («биогенной») концепции происхождения нефти была определена направленность предполагаемого эволюционного процесса трансформации углерода – захороненный биологический материал → кероген → нефть → газ как проявление прогрессивного метаморфизма (увеличение давления и температуры). Однако обнаружение керогена в составе метеоритов не позволяет предположить биологический источник углерода для образования этого полимерного «органического» вещества, что подразумевает неорганические источники углерода керогена – «нефтяные» и «газовые» углеводороды (HCs), зародившиеся в недрах их материнских тел (планетезималей). Генетическая связь нефти, природного газа и углеродного вещества черносланцевых формаций (керогена) на Земле также не вызывает сомнений, но в настоящей работе эволюция петрогенных резервуаров, в том числе нефтяных сланцевых пород в литосфере, рассматривается на основе глубинной неорганической концепции, в которой направленность процесса трансформации углерода противоположна биогенной концепции и представляется как HCs → природный газ → нефть → кероген. Анализ фазовых диаграмм и экспериментальных данных позволил определить два тренда эволюции неметановых углеводородов в недрах Земли. В верхней мантии «метастабильность» тяжелых (с более низким отношением H/C) HCs возрастает с глубиной. Однако при температурах и давлениях, соответствующих поверхностным мантийно-коровым гидротермальным условиям, «относительная метастабильность» тяжелых HCs возрастает с приближением к поверхности. При подъеме этих глубинных HCs флюидов к поверхности в результате падения фугитивности водорода формируются петрогенные резервуары нефти в процессе фазового перехода газовые углеводороды → жидкая нефть. В физико-химических условиях нефтяного резервуара устанавливаются метастабильные обратимые фазовые равновесия между жидкими нефтью и H₂O, газовыми HCs и CO₂ и твердыми (псевдокристаллическими) «зрелыми» и «незрелыми» керогенами «нефтематеринских» пород. Уменьшение давления водорода и температуры приводит к стехиометрическому фазовому переходу («замерзанию») жидкой нефти в твердые керогены. Это происходит в результате дегидрогенизации нефти в процессах высокотемпературной фиксации CO₂ и низкотемпературной гидратации HCs, являющимися основными геохимическими путями ее трансформации в кероген. Таким образом, образование углеродного вещества петрогенных резервуаров является результатом регрессивного метаморфизма глубинных HCs флюидов, природного газа, жидкой нефти и последующих аккумуляций нафтидов.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, химические потенциалы, метастабильные равновесия, углеводороды, флюиды, петрогенные резервуары, нафтидогенез, нефть, кероген, черные сланцы, регрессивный метаморфизм, фиксация CO₂, гидратация.

Цитирование: Маракушев, С. А., и О. В. Белоногова (2022), Термодинамическая модель глубинного происхождения нефти и ее фазового «замерзания», *Russ. J. Earth. Sci.*, т. 22, ES6011, 10.2205/2022ES000807.

1 ВВЕДЕНИЕ

На Земле существуют три главных резервуара углерода: биосферный (C_{bio}), морской (C_{mar})

и литосферный (петрогенный) (C_{petro}), который включает в себя, наряду с карбонатами морских и континентальных осадочных пород, все концентрации нафтидов (нефти, битума, асфальтенов, смол, шунгита, угля, графита и углеродного вещества черносланцевых «нефтематеринских» по-

* Контакт: marak@cat.icp.ac.ru

род – керогена). Биогенная (органическая или осадочно-миграционная) концепция происхождения нафтидов утверждает, что именно биосфера продуцировала практически все углеродное вещество этих резервуаров [напр. *Berner, 2003; Galvez u др., 2020; Krissansen-Totton u др., 2021*]. Источником углерода месторождений нафтидов признается биологическое вещество отмерших организмов, которое, погружаясь на глубину, попадает в условия высокой температуры и давления, где подвергается диагенезу и катагенезу с образованием так называемых каустобиолитов, вообще, и полимерного углеродного вещества черных сланцев керогена, в частности. Кероген составляет самый большой резервуар осадочного углерода на планете (в тысячу раз больше по массе, чем уголь и нефть в обычных резервуарах [*Hunt, 1996*]). Образовавшийся в так называемых «нефтематеринских» породах кероген при повышении давления и температуры (прогрессивный метаморфизм) становится источником углерода природного газа, нефти и всех последующих аккумуляций нафтидов.

Этой концепции биологических корней всех нафтидов противостоит идея о глубинном, абиогенном (неорганическом) происхождении нефти и газа, которая была выдвинута А. Гумбольдтом в 1805 году, а затем обоснована Д. И. Менделеевым [*Mendeleev, 1877b*]. Согласно этой идее залежи газа и нефти (углеводороды в целом), как резервуары углеродного вещества в земной коре (осадочном чехле и фундаменте), имеют глубинное, абиогенно-мантийное (неорганическое или минеральное) происхождение. Вследствие этого они являются материнскими по отношению к месторождениям нафтидов (C_{petro}), а углеродное вещество нефти и газа является источником нерастворимого полимерного углеродного вещества (керогена) черных (нефтяных) сланцев. Другими словами, кероген «нефтематеринских» пород является продуктом эволюционного развития неметановых глубинных углеводородов (HCs) в составе нефти и газа. Это представление подтверждается в геологических наблюдениях и фундаментально обосновывается в теоретических исследованиях [*Зубков, 2009; Кудрявцев, 1951, 1973; Маракушев и Маракушев, 2008а, 2013; Чекалюк, 1967; Gold, 1979, 1985, 1992; Ivanov u др., 2021; Kropotkin, 1985; Kutcherov u Krayushkin, 2010; Marakushev u Belonogova, 2021; Mendeleev, 1877a, 1877b, 1902; Muslimov u Plotnikova, 2019; Petersilie u Sørensen, 1970; Porfir'yev, 1974; Sephton u Hazen, 2013; Skufin u др., 2021; Wang u др., 2014*].

В настоящей работе анализом фазовых диаграмм иллюстрируется процесс глубинного

абиогенно-мантийного неорганического происхождения литосферных аккумуляций нафтидов (C_{petro}). Рассматриваются экспериментально доказанные метастабильные концентрации углеводородов в верхней мантии и обратимые метастабильные равновесия между ними в водном окружении коромантийной области Земли. Анализируются фазовые переходы через метастабильные равновесия жидкой нефти, кристаллических керогенов черных сланцев, глубинных углекислых (CO_2) и HCs флюидов в результате их миграции и при изменении физико-химических условий в процессе формирования петрогенных резервуаров.

2 МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД

В работе были использованы фазовые диаграммы газовых (флюидных), водных и гетерогенных систем, основой построения которых является правило фаз Гиббса, согласно которому число степеней свободы (n) равновесной термодинамической системы равно количеству независимых компонентов (k) системы плюс два за вычетом числа фаз (F): $n = k + 2 - F$. Примененный в настоящей работе парагенетический анализ системы С–Н–О основан на методе термодинамических потенциалов, который позволяет исследовать систему геохимических органо-минеральных фаций (областей термодинамической устойчивости) [*Korzhinsky, 1966; Marakushev u др., 1966; Marakushev u Belonogova, 2009*]. Правило фаз в полном виде применимо к исследуемым открытым системам, для которых независимым параметром является химический потенциал или фугитивность [*Korzhinsky, 1966*]. Фазовые равновесия в системе обуславливаются равенством химического потенциала любого компонента во всех фазах и описываются диаграммами состояния, определяющими состав и соотношение между массами равновесных фаз.

На фазовой P - T диаграмме стабильных равновесий двухкомпонентной системы С–Н (рис. 1) давление представлено в виде химического потенциала ($RT \ln P$), а фазовые пространства термодинамической устойчивости (фации) веществ рассчитаны для принятого в термодинамике газового стандартного состояния углеводородов и свободного углерода в виде графита, в дисперсном состоянии (свободные энергии образования веществ из *Robie* и *Hemingway* [1995]). R – универсальная газовая постоянная 8,3145 Дж/(моль К), T – температура в кельвинах. Реакции между простыми газовыми веществами уравниваются при каждой данной температуре суммой относительных химических потенциалов

($\mu^P = RT \ln P$) веществ, участвующих в реакциях. При допущении идеального состояния газов эти потенциалы могут суммироваться, что определяет значение избыточного химического потенциала, уравнивающего свободную энергию реакций (ΔG_T°), например, в реакциях $C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$, $\Delta G_T^\circ = 2\mu_{CH_4} - \mu_{C_2H_6} - \mu_{H_2} = 0$ или $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$, $\Delta G_T^\circ = \mu_{C_2H_4} + \mu_{H_2} - \mu_{C_2H_6} = \mu^P = RT \ln P$. В результате определяется логарифм соответствующего равновесного давления $\ln P = \Delta G_T^\circ / 2RT$.

Метаустойчивые фации ряда насыщенных НСs водных алканов $C_2H_6, C_4H_{10}, C_5H_{12}, C_8H_{18}$ и ненасыщенных алкенов $C_2H_4, C_4H_8, C_5H_{10}, C_8H_{16}$ на диаграмме температура (T) – химический потенциал водного водорода (μ_{H_2}) (рис. 2) при давлении 500 бар рассчитаны на основе значений свободной энергии образования из работ [Marakushev и Belonogova, 2013; Oelkers и др., 1995]. Для водных НСs стандартное состояние соответствует единице активности в гипотетическом одномолярном растворе при бесконечном разбавлении при любом давлении и температуре. Расчет метаустойчивых фаций жидкой нефти (рис. 3), псевдокристаллических керогенов и их парагенезисов на диаграмме температура (T, K) – химический потенциал газового водорода ($\mu_{H_2}^\circ$) проводился с использованием термодинамических данных из работы Helgeson и др. [2009]. Химический потенциал связан с фугитивностью: $\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^\circ + 2,303 RT \log_{10} f_{H_2}$, где $\mu_{H_2}^\circ$ и f_{H_2} относятся к химическому потенциалу и фугитивности газового H_2 в стандартном состоянии. Диаграммы ($\mu_{H_2} - T, \lg f_{O_2} - \lg f_{H_2}$) представляют собой систему обратимых равновесий демонстрирующих возможность осуществления фазовых переходов в том или ином направлении в зависимости от изменения химических потенциалов, фугитивности и температуры окружающей среды. В настоящей работе эти изменения рассматриваются в парадигме неорганической концепции происхождения нефтей, т. е. в условиях подъема глубинных УВ флюидов к поверхности Земли. Термодинамические расчеты и выводы основаны на предположении, что скорости химических реакций, ответственных за образование твердых фаз керогенов, выше скорости подъема нефти через формирующиеся сланцевые «нефтематеринские» породы в осадочных бассейнах. Свободные энергии образования жидкой нефти, псевдокристаллических керогенов и ряда газовых *n*-алканов при температуре 423 К (150 °С) и давлении 830 бар рассчитаны согласно [Helgeson и др., 2009; Marakushev и Belonogova, 2021].

3 МЕТАУСТОЙЧИВОСТЬ ГЛУБИНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Устойчивость неметановых углеводородов (НСs) в условиях верхней мантии Земли является одним из главных доказательств их глубинного происхождения, и поэтому в последние два десятилетия проведен ряд экспериментов, подтверждающих возможность их синтеза в аналогичных мантийным высоким термобарических условиях. Для пространственной локализации экспериментальных данных в условиях, соответствующих различным глубинам Земли, расположим их на фазовой P - T диаграмме двухкомпонентной C - H системы, рис. 1, где рассматривается диапазон экспериментального моделирования вдоль геобаротермы до глубин ~ 500 км. Давление здесь представлено в виде его химического потенциала ($RT \ln P$), спрямляющего на диаграмме линии трехфазных моновариантных равновесий, которые разделяют дивариантные поля устойчивости (фации) парагенезисов углерода, водорода и углеводородов. Представлены полностью стабильные равновесия между газовыми водородом, метаном, легкими НСs (этан, пропан, этилен) и дисперсным углеродом, которые устанавливаются при полной минимизации энергии Гиббса в системе. Фации НСs рассчитаны для принятого в термодинамике их газового стандартного состояния и свободного углерода в виде графита, в дисперсном состоянии в газовых смесях. Здесь объем атомов углерода неизмеримо мал по сравнению с молекулами газов.

Геобаротерма (синяя стрелка на диаграмме) с увеличением давления и температуры пересекает обширную фацию метана до глубин около 150 км, совмещаясь там с равновесным фазовым переходом графит \leftrightarrow алмаз. В этих условиях, согласно Каминский и Воронаев [2021], в восстановительном режиме дегазации Земли алмаз может кристаллизоваться из восходящих флюидов в результате реакции диспропорционирования этана: $2C_2H_6 \leftrightarrow 3CH_4 + C$. Флюидная фаза первого неметанового углеводорода – этана становится устойчива выше стабильного равновесия $3CH_4 + C \rightarrow 2C_2H_6$, где этан в парагенезисе с метаном образует обширную фацию вплоть до температур > 2000 К и глубин > 300 км. Выше этих P - T значений флюидная фаза этана становится доминирующей, а олефины (представленные этиленом C_2H_4) приобретают термодинамическую устойчивость только при температурах более 2800 К. Фации термодинамически равновесных высокоуглеродных, непредельных и ароматических НСs расположены в еще

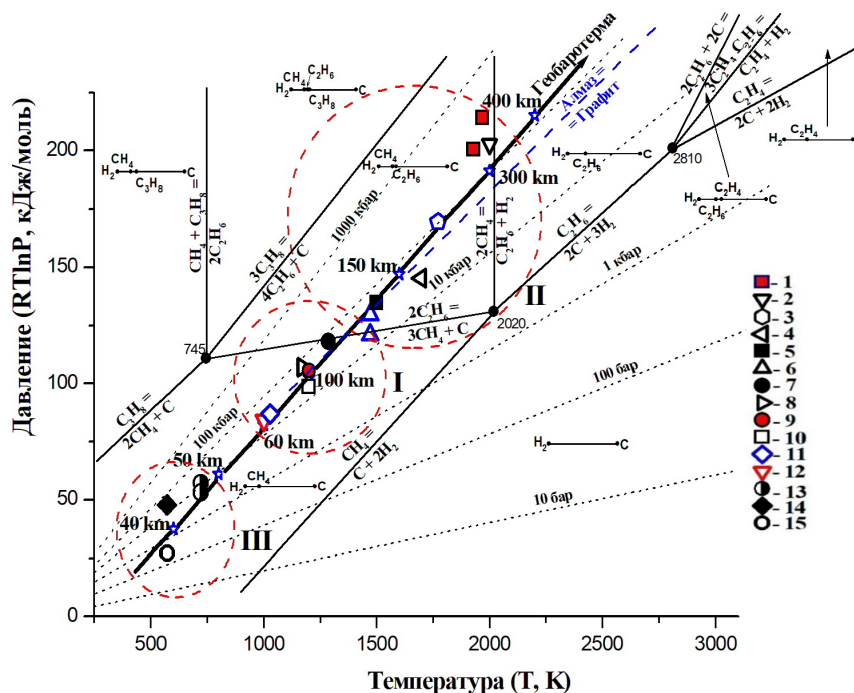


Рис. 1: Пространственная локализация экспериментальных метастабильных HCs концентраций вдоль геобаротермы на фазовой P (химический потенциал ($RT \ln P$)) – T диаграмме стабильных равновесий двухкомпонентной системы $C-H$. Звезды на синей стрелке обозначают глубины Земли по геобаротерме [Kenney *и др.*, 2002]. Четырехфазные невариантные равновесия обозначены значением температуры. Линейными парагенезисами $C-H$ идентифицируется каждая фация. Изобары представлены пунктирными линиями. Равновесие графит \leftrightarrow алмаз (штриховая линия) по данным [Day, 2012]. Пунктирные красные окружности – условные фазовые пространства: I – метановая фация верхней мантии, II – метан-этановая фация верхней мантии и III – метановая фация мантийно-коревой области. Свободные энергии реакций (ΔG_T°) в стандартном состоянии рассчитаны по данным [Robie *и Hemingway*, 1995]. Знаками показаны $P-T$ условия экспериментального синтеза HCс: 1 – Lobanov *и др.* [2013]; 2 – Benedetti *и др.* [1999]; 3 – Томиленко *и др.* [2021]; 4 – Сонин *и др.* [2014]; 5 – Kutcherov *и Krayushkin* [2010]; 6 – Tomilenko *и др.* [2015]; 7 – Sokol *и др.* [2019]; 8 – Mukhina *и др.* [2017]; 9 – Kenney *и др.* [2002]; 10 – Kolesnikov *и др.* [2009]; 11 – Peña-Alvarez *и др.* [2021]; 12 – Serovaiskii *и Kutcherov* [2020]; 13 – Serovaiskii *и др.* [2020]; 14 – Huang *и др.* [2017]; 15 – He *и др.* [2021].

более экстремальных $P-T$ условиях, возможно на границе ядро – мантия, что было предложено Ancilotto *и др.* [1997] и обосновано результатами молекулярно-динамического моделирования системы $C-O-H-Fe$ [Belonoshko *и др.*, 2015]. Вдоль геобаротермы различными знаками обозначены $P-T$ условия, в которых различными исследователями был проведён экспериментальный синтез HCс восстановлением различных источников углерода (карбонаты, карбиды, графит, алмаз) или диспропорционированием (полимеризацией) метана. Условно пунктирными кругами выделены три фазовых пространства экспериментального синтеза HCс: I – метановая фация верхней мантии, II – метан-этановая фация верхней мантии и III – метановая фация мантийно-коревой области.

Эта экспериментально доказанная устойчивость HCс в метановой и метан-этановой фациях (рис. 1) неудивительна, т. к. углеродные вещества в природе в подавляющем большинстве случаев не соответствуют минимуму свободной энергии Гиббса для данного состава. В определенном диапазоне P, T -параметров, метастабильные фазы углеродных веществ могут претерпевать обратимые фазовые превращения (которые соответствуют равенству свободной энергии Гиббса для соответствующих фаз) при соблюдении всех равновесных законов термодинамики, а также могут происходить обратимые изменения структуры веществ или их агрегатного состояния. Термин «метастабильное фазовое равновесие» (метастабильность) относится к химическому состоянию, в котором кинетические барьеры препятствуют до-

стижению общего термодинамического равновесия, хотя, в это же время, индивидуальные метастабильные НСs могут достигать состояния частичного равновесия при условии существования подходящих реакционных путей.

Моделирование молекулярной динамики и расчеты свободной энергии полимеризации метана подтверждают возможность существования метастабильных неметановых НСs на моделируемых глубинах как в метановой (I на рис. 1), так и в метан-этановой (II) фациях [Spanu и др., 2011]. Согласно термодинамическому критерию метастабильности НСs в земной коре и верхней мантии, разработанному в работах [Зубков и др., 1998; Карпов и др., 1998; Чекалюк, 1967], регулируемая давлением объемная энергетическая емкость позволяет НСs существовать в метастабильном состоянии на моделируемых глубинах 60–120 км (фазовое пространство I на рис. 1), и при этом относительная метастабильность тяжелых и непредельных НСs (имеющих более низкое отношение Н/С) с увеличением глубины возрастает. Мгновенный переход этих метастабильных скоплений НСs в равновесное состояние, приводящий к их детонации, может являться механизмом землетрясений в литосфере в зонах глубинных разломов [Зубков и др., 1998; Карпов и др., 1998; Gold, 1979]. Тренд увеличения молекулярной массы индивидуальных метастабильных НСs с глубиной в целом соответствует приведенным на диаграмме, (рис. 1), экспериментальным данным. Легкие алканы с длиной цепи до 7 атомов углерода были успешно синтезированы в фазовом пространстве метановой фации (фазовое пространство I) в диапазоне давлений 10–100 кбар [Томиленко и др., 2021; Kenney и др., 2002; Kolesnikov и др., 2009; Mukhina и др., 2017; Serovaiskii и Kutcherov, 2020; Sokol и др., 2019; Tomilenko и др., 2015]. Однако более высокоуглеродные алканы [Сонин и др., 2014; Томиленко и др., 2021; Kutcherov и Krayushkin, 2010], а также алкены в метастабильном равновесии с алмазом [Benedetti и др., 1999; Lobanov и др., 2013], были синтезированы в *P-T* условиях метан-этановой фации (фазовое пространство II). Предполагается, что С-Н-О флюиды, содержащие НСs, поднимаясь сквозь глубокую мантию (в плюме или конвекционной ячейке), с уменьшением *P* и *T* сдвигают фазовый состав флюида при термодинамическом уравнивании в сторону легких НСs, обладающих более высоким отношением Н/С [Lobanov и др., 2013]. Эта вертикальная миграция обычно определяется в сейсмических данных как выровненные по вертикали зоны хаотической, часто малоамплитудной, отражательной способности, описываемой как газовые тру-

бы, просачивающиеся трубы, трубы выброса, грязевые вулканы, газовые облака или зоны акустической мутности [Connolly и др., 2008]. Следует отметить, что рассматриваемые механизмы миграции НСs из мантии в петрогенные резервуары земной коры являются наиболее противоречивыми в геологии нефти и газа.

Существование существенных концентраций метастабильных НСs в условиях верхней мантии также доказывается обнаружением их во флюидных включениях изверженных, как правило щелочных, пород высокой *P-T* генерации [Булльбак и др., 2020; Beeskow и др., 2006; Boreham и др., 2021; Nivin, 2020; Potter и Konnerup-Madsen, 2003; Potter и др., 2004, 2013; Salvi и Williams-Jones, 2006; Sanz-Robinson и др., 2021; Sherwood Lollar и др., 2008; Sircar, 2004]. Еще более важным доказательством метастабильности НСs в условиях верхней мантии является обнаружение газовых включений метана и углеводородов тяжелее метана в природных алмазах и мантийных ксенолитах [Томиленко и др., 2021; Ченуров и Томиленко, 1994; Frezzotti и др., 2014; Shirey и др., 2013; Sobolev и др., 2019a, 2019b; Weiss и др., 2022]. Этот захват метастабильных НСs в процессе алмазообразования возможен только в условиях среды, содержащей углерод преимущественно в его восстановленных формах [Галимов и Каминский, 2021], и в которой возможно нахождение металлов в самородном состоянии [Галимов и др., 2020]. Согласно исследованиям включений в природных алмазах, мантия характеризуется редокс-условиями, с значениями $\Delta \log f_{O_2}$ в пределах от фаялит-магнетит-кварцевого буфера до железо-вюститового буфера, что даже соответствует восстановительным условиям пограничной с ядром части мантии [Kaminsky и др., 2015].

В целом эксперименты (рис. 1), геохимические данные и термодинамические расчеты показывают, что восходящие флюиды в верхней мантии содержат метастабильные НСs, и при этом относительная метастабильность тяжелых и непредельных НСs (имеющих более низкое отношение Н/С) уменьшается с приближением к поверхности, соответственно при уменьшении *P-T* параметров.

4 МЕТАСТАБИЛЬНОСТЬ МАНТИЙНО-КОРОВЫХ НСs

Водные коромантийные флюиды также могут включать в себя метастабильные равновесия НСs без участия метана, и именно эта метастабильность может приводить к появлению широкого разнообразия водных, жидких и твердых НСs фаз [Sverjensky и др., 2020, 2014]. Геологически

долговременная метастабильность водных углеводородных веществ была теоретически обоснована и установлено, что их термодинамические свойства в неглубоких коровых средах резко отличаются от мантийных [Helgeson *u др.*, 1993; Manning *u др.*, 2013; Shock, 1988; Sverjensky *u др.*, 2020]. Ряд лабораторных экспериментов продемонстрировал, что растворенные в воде легкие НС очень реакционноспособны при высоких P и T и быстро достигают состояния обратимого метастабильного термодинамического равновесия. [McCullom, 2013; Seewald, 1994, 2001; Seewald *u др.*, 2006]. Важно подчеркнуть стабилизирующее влияние давления на метастабильность индивидуальных НС и их смесей, например, устойчивость смесей парафинов, аренов и нафтенев [Serovaiskii *u др.*, 2020] на экспериментально моделируемых глубинах 40–50 км, или экспериментально обнаруженное раздельное сосуществование фаз (несмешимость) индивидуальных НС во флюидах при давлениях превышающих (10 кбар) [Huang *u др.*, 2017] (рис. 1, фазовое пространство III).

Синтез тяжелых метастабильных НС в моделирующих природных гидротермальных условиях (15 на рис. 1, фазовое пространство III) только недавно был впервые продемонстрирован

в работе [He *u др.*, 2021], в которой показано, что в присутствии катализаторов – металлов Fe и Co при $\sim 300^\circ\text{C}$ и 300 бар – гидрокарбонат натрия (NaHCO_3) может быть восстановлен до высокомолекулярных нормальных и разветвленных алканов до $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$. Участие катализаторов значительно ускоряет достижение метастабильного равновесного состояния высокомолекулярных НС в этих условиях. По мнению авторов эти результаты убедительно подтверждают теории abiогенного происхождения НС в залежах нефти.

Метастабильные обратимые равновесия произвольного ряда алканов и алкенов в гидротермальных условиях при давлении 500 бар представлены на диаграмме химический потенциал водного водорода (μ_{H_2}) – температура (T), рис. 2. Переход водорода из экстенсивных в интенсивные (μ_{H_2}) параметры превращает двухкомпонентную C–H систему в однокомпонентную. Поэтому, согласно правилу фаз Гиббса, неинвариантные точки на диаграмме представляют собой трехфазные равновесия, координирующиеся двухфазными моноинвариантными равновесиями, разделяющими фазы индивидуальных НС фаз. Из диаграммы следует, что в широком температурном диапа-

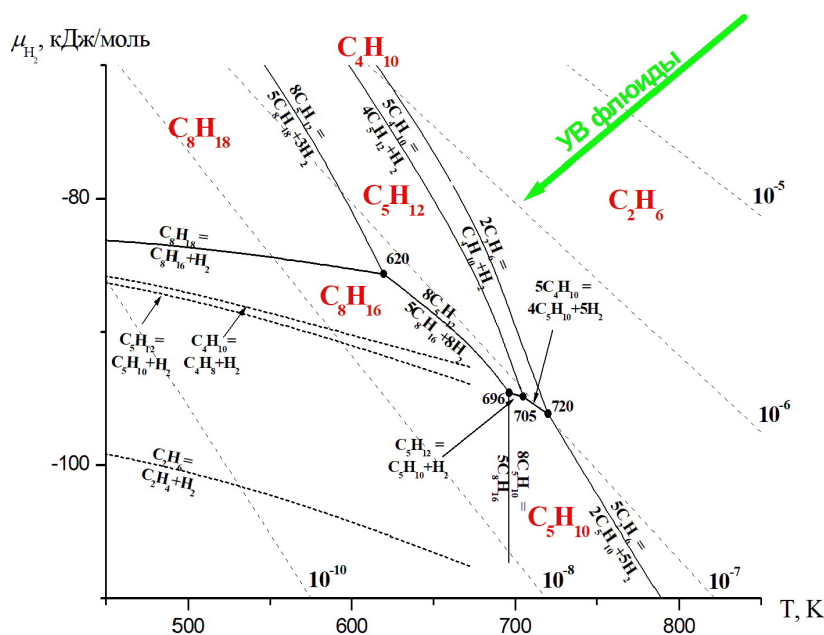


Рис. 2: Диаграмма температура (T) – химический потенциал водного водорода (μ_{H_2}), при давлении 500 бар, демонстрирующая метастабильные обратимые фазовые равновесия ряда водных алканов C_2H_6 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_8H_{18} и алкенов C_2H_4 , C_4H_8 , C_5H_{10} , C_8H_{16} . Неинвариантные равновесия (точки) обозначены значением температуры. Равновесия алканы \leftrightarrow алкены обозначены пунктирными линиями. Значения свободной энергии образования водных алканов и алкенов взяты из работы [Oelkers *u др.*, 1995]. Пунктирные линии (10^{-n}) – изоактивности молекулярного водорода в молях на литр (М).

зоне алканы находятся в метастабильном равновесии друг с другом, и при падении в системе химической активности водорода ниже 10^{-6} М, рис. 2 осуществляются фазовые переходы через эти равновесия, разделяющие их метастабильные фации.

В процессе вертикальной миграции флюидов (стрелка, рис. 2), так же, как и при уменьшении температуры и химического потенциала водорода, водный этан последовательно трансформируется через бутан и пентан в водные октан и октен. То есть фазовые переходы через метастабильные равновесия происходят с последовательным увеличением метастабильности высокомолекулярных индивидуальных алканов (уменьшение Н/С), а также с образованием метастабильных фаций неопределённых НСs. Это закономерное утяжеление НСs с приближением к поверхности коры, очевидно, является основой физико-химического механизма образования состава нефти при формировании ее залежей.

5 ФОРМИРОВАНИЕ И ФАЗОВОЕ «ЗАМЕРЗАНИЕ» НЕФТИ

Несмотря на обнаружение ряда аккумуляций НСs, исключительно в виде нефтяных залежей на глубинах от 7,7 до 10,7 км [Кривошукин, 2014; Odintsova и др., 2018], основная часть всех мировых залежей нефти локализована в области так называемого «нефтяного окна», расположенного в диапазоне от 3 до 5 км. В исследованиях [Helgeson и др., 1993; Pokrovskii и Helgeson, 1994; Richard и Helgeson, 1998; Seewald и др., 1998] на основании термодинамических расчетов и компьютерных экспериментов по минимизации свободной энергии Гиббса было обосновано существование метастабильных фазовых обратимых равновесий между жидкой нефтью, газовым CO_2 и твердыми керогенами «нефтематеринских» пород в физико-химических условиях нефтяного резервуара. Показано, что при P - T условиях типичной нефтяной скважины Мексиканского залива устанавливаются обратимые метастабильные равновесия между жидкой нефтью, твердыми (псевдокристаллическими) «зрелыми» (низкое отношение Н/С) и «незрелыми» (высокое отношение Н/С) керогенами [Helgeson и др., 2009].

Представим метастабильные равновесия между этими фазами: жидкой нефтью, ($\text{C}_{8,8}\text{H}_{16,9}$), жидкой водой (H_2O), газовым CO_2 , и твердыми «зрелым» ($\text{C}_{128}\text{H}_{68}\text{O}_7 - \text{K}_2$) – и «незрелым» ($\text{C}_{292}\text{H}_{288}\text{O}_{12} - \text{K}_1$) керогенами на диаграмме давление водорода (в виде химического потенциала газового $\text{H}_2 - \mu_{\text{H}_2}$) – температура (рис. 3). Водород, представленный на диаграмме хими-

ческим потенциалом, становится интенсивным параметром и, согласно правилу фаз, трёхкомпонентная химическая система С–О–Н превращается в двухкомпонентную (С–О). Поэтому две точки на диаграмме, обозначенные значениями температуры 373 К и 401 К, представляют собой неинвариантные парагенезисы четырех фаз в метастабильном равновесии при определенных температуре, давлении и химическом потенциале H_2 . Эти неинвариантные парагенезисы соответствуют реакциям $\text{C}_{292}\text{H}_{288}\text{O}_{12}(\text{K}_1) + 88,249\text{H}_2\text{O} = 27,486\text{C}_{8,8}\text{H}_{16,9} + 50,125\text{CO}_2$ и $\text{C}_{292}\text{H}_{288}\text{O}_{12} = 1,527\text{C}_{128}\text{H}_{68}\text{O}_7(\text{K}_2) + 10,899\text{C}_{8,8}\text{H}_{16,9} + 0,64\text{CO}_2$. Каждое неинвариантное равновесие координируется четырьмя трехфазными моновариантными равновесиями, разделяющими дивариантные двухфазные метастабильные поля устойчивости (метастабильные фации) фаз и их парагенезисов.

Фация жидкой нефти в парагенезисе с жидкой H_2O и газовой CO_2 занимает широкое пространство своей термодинамической устойчивости в условиях высокого химического потенциала водорода (μ_{H_2}) (верхняя часть диаграммы). С приближением к поверхности Земли снижение давления водорода в целом должно приводить к фазовой трансформации жидкой нефти с образованием псевдокристаллических керогенов – «зрелого» (K_2) и «незрелого» (K_1). При этом фазовые переходы жидкой нефти через метастабильные равновесия с образованием «незрелого» (от 473 до 401 К) и «зрелого» (выше 401 К) керогенов происходят с поглощением CO_2 ($14,148\text{C}_{8,8}\text{H}_{16,9} + 3,5\text{CO}_2 = \text{K}_2 + 85,548\text{H}_2, 32,5\text{C}_{8,8}\text{H}_{16,9} + 6\text{CO}_2 = \text{K}_1 + 130,625\text{H}_2$), тогда как ниже 373 К образование «незрелого» керогена обусловлено поглощением нефтью жидкой воды ($33,18\text{C}_{8,8}\text{H}_{16,9} + 12\text{H}_2\text{O} = \text{K}_1 + 148,37\text{H}_2$). Следует иметь в виду, что приведенные реакции представляют собой сумму многочисленных реакций, иллюстрирующую достижение метастабильного равновесия в геохимической системе, и не отражают пути и механизмы реакций.

Фазовый переход через высокотемпературное равновесие (выше 401 К) фиксации нефтью CO_2 с образованием «зрелого» керогена (K_2) происходит с понижением химического потенциала водорода и приводит к появлению высокотемпературной фации с метастабильным парагенезисом жидкой нефти и кристаллического керогена (правая часть диаграммы). Равновесие $1,71\text{C}_{128}\text{H}_{68}\text{O}_7\text{K}_2 + 8,31\text{C}_{8,8}\text{H}_{16,9} + 15,65\text{H}_2 = \text{C}_{292}\text{H}_{288}\text{O}_{12}(\text{K}_1)$ разделяет высокотемпературную фацию с парагенезисом «зрелый» (K_2) кероген – нефть и низкотемпературную фацию с пара-

генезисом «незрелый» (K_1) – «зрелый» (K_2) керогены. Т. е. при понижении температуры жидкая нефть будет трансформироваться в твердый «незрелый» кероген K_1 . Этот фазовый переход представляет собой процесс фазового «замерзания» жидкой нефти с образованием кристаллических керогенов. В целом падение температуры и химического потенциала водорода приводит к фазовому «замерзанию» жидкой нефти и ее дегидрогенизации (суммарные реакции гидратации и фиксации CO_2) с образованием кристаллических фаз керогенов различной степени «зрелости». При таком развитии событий формирование и «зрелость» керогена не связаны с останками различных таксонов организмов, а определяются температурой и редокс-состоянием окружающей среды. Таким образом нефть, по отношению к керогенам различной степени «зрелости», является керогено-материнской жидкой породой. Физико-химический механизм фазового «замер-

зания» нефти частично рассматривается в работе *Manuella и др.* [2018] как взаимодействие развивающейся жидкой нефти и глинистых минералов, приводящее ее к осаждению в виде нерастворимого углеродного вещества – керогена на поверхности минералов, формирующих нефтяные или черные сланцы. Представленные на μ_{H_2} - T диаграмме (рис. 3) метастабильные фазовые равновесия между нефтью и керогенами устанавливаются в условиях высокого флюидного давления CO_2 (830 бар). Однако само формирование нефтяных залежей видимо происходило в условиях высокого флюидного давления H_2S , существование метастабильных аккумуляций которых в земной коре и мантии рассматривалось выше.

Эволюция Земли, расщелившейся под огромным давлением своей водородной оболочки, создала в ее ядре огромный запас флюидов. Этот водородный резервуар обеспечивает ее эндогенное развитие, при котором процессы дегазации

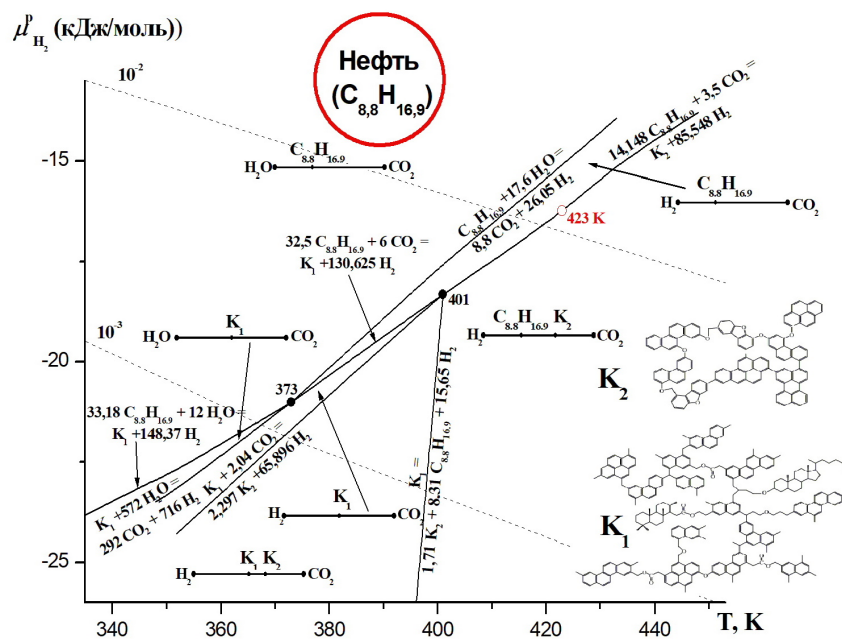


Рис. 3: Диаграмма температура (T, K) – химический потенциал газообразного водорода (μ_{H_2}), демонстрирующая метастабильные фазовые отношения кристаллических «зрелого» ($K_2, C_{128}H_{68}O_7$) и «незрелого» ($K_1, C_{292}H_{288}O_{12}$) керогенов, газообразного CO_2 , жидкой H_2O и жидкой нефти ($C_{8,8}H_{19,9}$) в двухкомпонентной системе $C-O$. Парагенезисы фаз в дивариантных фациях представлены на линейных диаграммах. Термодинамические характеристики веществ в $P-T$ условиях типичной геобаротермы на шельфе Мексиканского залива взяты из работы *Helgeson и др.* [2009]. Флюидное окружающее давление определяется фугитивностью CO_2 $f_{CO_2} = P_f$, где P_f соответствует флюидному давлению вдоль геобаротермы шельфа Мексиканского залива США. Логарифмы активности жидких воды и нефти, а также кристаллических керогенов равны единице для чистого жидкого и твердого вещества, соответственно. Идеализированные структуры керогенов, согласно *Helgeson и др.* [2009], приведены в правой части диаграммы. Пунктирные линии (10^{-n}) – изобары фугитивности молекулярного водорода.

определялись глобальными циклами сжатия и расширения силикатных оболочек (коры и мантии), что определяло преимущественно окислительный (CO₂) или восстановительный (метан + HCs) режимы дегазации [Маракушев и Маракушев, 2008a; Aubert и др., 2010; Marakushev и Belonogova, 2019]. Также, существуют локальные проявления магматизма, которые часто проявляются в извержении вулканов, динамически связанных с поверхностными или глубинными гипоцентрами землетрясений [Bonini и др., 2016]. Метановые и неметановые углеводороды являются наиболее распространенными компонентами погребенных вулканов в рифтовых бассейнах [Jin и др., 2009] и в газовых выбросах грязевых и асфальтовых вулканов [Bonini и др., 2016; Hsu и др., 2021], хотя во ряде выбросов доминирует CO₂ [Gizé и Macdonald, 1993; Tassi и др., 2012].

Проведем сравнение двух термодинамических систем, включающих жидкую нефть (C_{8,8}H_{16,9}) и кристаллический кероген (C₁₂₈H₆₈O₇) с контрастными газовыми фазами (CO₂ и HCs) на диаграммах фугитивность газообразного кислорода – фугитивность газообразного водорода при

температуре 423 К (150 °C) и давлении газов 830 бар (рис. 4 и рис. 5). Кислород и водород в этой системе являются интенсивными параметрами, и, следовательно, рассматриваемые трехкомпонентные системы C–H–O становятся одноконтактными. В рассматриваемом фазовом пространстве метастабильный парагенезис жидкой нефти и кристаллического керогена с газовой фазой представляет собой неинвариантную точку, тогда как моновариантные равновесия разделяют фации этих фаз.

Диаграмма (рис. 4) рассматривает метастабильные равновесия между нефтью и керогеном в редокс-условиях типичной залежи нефти в высокого давления CO₂. Снижение флюидного давления водорода и повышение давления кислорода в условиях поверхности Земли будет приводить к фазовому переходу через метастабильное равновесие жидкая нефть ↔ «зрелый» кристаллический кероген. Например, наблюдаемый подток нефти в действующие и истощенные скважины, например в Ромашкинском месторождении в Татарстане [Бочкарев и Бочкарев, 2017; Gottikh и др., 2014; Muslimov и Plotnikova, 2019]

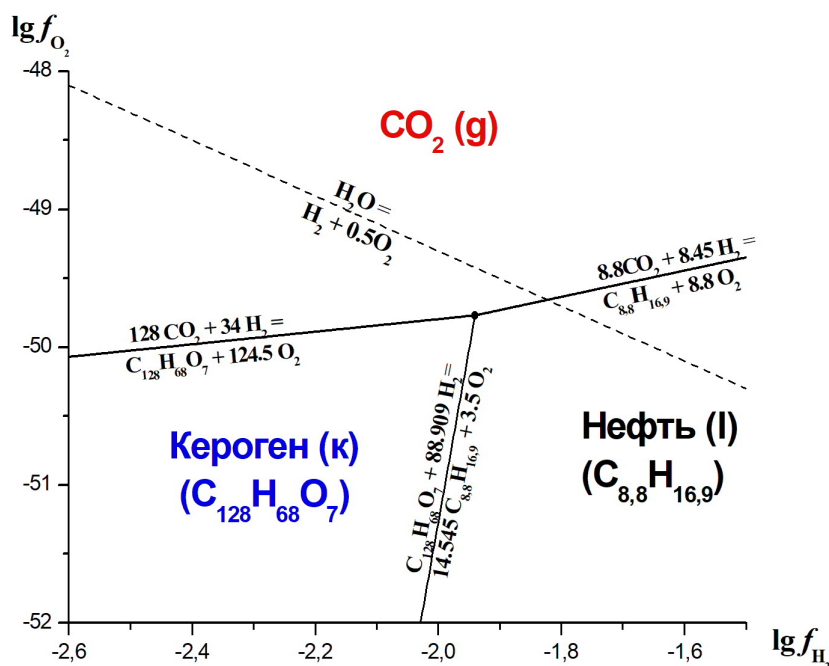


Рис. 4: Фации жидкой нефти (C_{8,8}H_{16,9}), кристаллического керогена (C₁₂₈H₆₈O₇) и газового CO₂ на фазовой диаграмме фугитивностей газовых H₂ и O₂ при температуре 423 К, рассчитанные по данным Helgeson и др. [2009] и Marakushev и Belonogova [2021] для P-T условий типичной геобаротермы на шельфе Мексиканского залива. Флюидное давление в системе определяется давлением CO₂ равным 830 бар. Точка – метастабильное неинвариантное трехфазное равновесие. Фация жидкой воды расположена выше штриховой линии – изоплеты насыщения. Логарифм активности (log₁₀a) жидкой нефти и кристаллического керогена = 1.

можно объяснить восходящей миграцией нефти в потоках глубинных суперкритических флюидов. Существенно, что в этом режиме суперкритический CO₂ может способствовать увеличению проницаемости и пористости целого ряда осадочных пород [Lifshits, 2021], выщелачивание которых способствует образованию литологических нефтяных и газовых ловушек.

Метаустойчивые фазовые равновесия НСс флюидов (алканов), жидкой нефти и кристаллического «зрелого» керогена при гипотетическом высоком флюидном давлении НСс (сумме парциальных давлений) 830 бар, определяющем литостатическое давление в залежи, представлены на диаграмме (рис. 5). Вертикальное моновариантное равновесие между НСс и нефтью при $\mu_{H_2} = -15.69$ кДж представляет собой сумму метастабильных стехиометрических равновесий отдельных газовых алканов с жидкой нефтью с общей формулой $8,8C_nH_{2n+2} = nC_{8,8}H_{16,9} + (8,8 + 0,35n)H_2$. При подъеме глубинных НСс флюидов к поверхности равновесие НСс ↔ нефть будет сдвигаться в сторону образования нефти, а в более окислительных условиях газовые НСс, начиная с высокомолекулярных, будут последова-

тельно трансформироваться в твердый кероген. В присутствии жидкой воды (выше равновесия $H_2 + 0,5O_2 = H_2O$) в процессе трансформации газовых УВ в твердый кероген возможно участие водных алкеновых, спиртовых, кетоновых и карбокси-интермедиатов, между которыми также устанавливаются метастабильные обратимые равновесия в водной среде, как это было показано экспериментально [Seewald, 2001]. Как правило, с приближением к поверхности парциальное давление водорода уменьшается, что также будет приводить к трансформации поднимающихся флюидных НСс в жидкую нефть. В общем, фазовую диаграмму (рис. 5) можно рассматривать как термодинамическую модель равновесного петрогенного резервуара (типичной нефтегазовой залежи) в виде взаимоотношения газовых, жидких и твердых фаз углеродного вещества в определенных редокс и P-T-условиях, а также как процесс образования нефти и керогена черносланцевых формаций при изменении этих условий.

В условиях CO₂ дегазации (рис. 4) нефть может достигать метастабильного равновесия с водой, а «зрелый» кероген – нет, тогда как в условиях НСс дегазации (рис. 5), «зрелый» кероген мо-

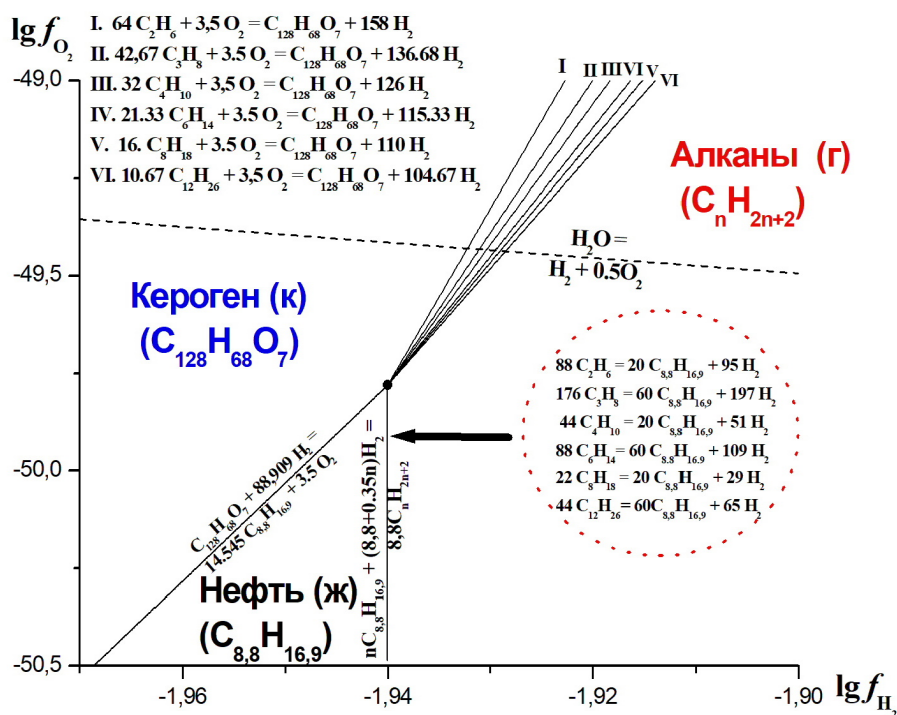


Рис. 5: Фации жидкой нефти (C_{8,8}H_{16,9}), кристаллического керогена (C₁₂₈H₆₈O₇) и газовых НСс (алканов) при давлении 150 бар на фазовой диаграмме фугитивностей газовых H₂ и O₂ при температуре 423 К, рассчитанные по данным Helgeson и др. [2009] и Marakushev и Belonogova [2021]. Флюидное давление в системе определяется суммой парциальных давлений газовых алканов равным 830 бар. Остальные параметры и обозначения соответствуют подписи к рис. 4.

жет существовать в метастабильном парагенезисе с водой, но жидкая нефть – нет. Поэтому, согласно Helgeson и др. [2009], в первом случае любая вода, первоначально присутствующая (или впоследствии поступившая) в материнскую породу, будет необратимо реагировать со «зрелым» керогеном с образованием CO_2 и/или нефти. В условиях НСs дегазации (рис. 5) процесс противоположен: вода является фактором необратимости фазовой трансформации нефти в кероген, т. е. вода будет необратимо реагировать с нефтью с образованием «зрелого» керогена и/или газообразных углеводородов до тех пор, пока либо вся вода, либо нефть не будут поглощены в реакциях. Тем не менее, и без учета этих факторов необратимости в режимах как CO_2 , так и НСs дегазации понижение фугитивности водорода и повышение фугитивности кислорода приводит к равновесному фазовому переходу жидкость \rightarrow псевдокристалл, т. е. к фазовому «замерзанию» нефти.

6 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллизация внутреннего ядра приводит к высвобождению водорода, который прорывается из жидкого ядра в мантию и диффундирует наружу к поверхности Земли в составе сквозь-мантийных плюмов [Летников и Дорогокупцев, 2001; Маракушев, 1999; Маракушев и Маракушев, 2008b; Сывороткин и Павленкова, 2013; Marakushev и Marakushev, 2006, 2010]. В его восходящих флюидных потоках на магматической и постмагматической стадиях, определяющих рудообразование, происходит последовательный процесс абиогенной генерации и трансформации НСs, являющихся в конечном итоге основой состава углеродного вещества петрогенных резервуаров (C_{petro}) [Маракушев и др., 2014; Маракушев, 1999; Маракушев и Маракушев, 2008a, 2008b, 2010, 2013; Тимурзиев, 2013; Aubert и др., 2010; Gizé и Macdonald, 1993; Kropotkin, 1985; Marakushev и др., 2013]. Дополнительным вкладом НСs в восходящие глубинные флюиды может являться также управляемый водородной дегазацией Земли процесс серпентинизации глубинных гарцбургитов и дунитов, хорошо известных источников абиогенных газообразных углеводородов, образующихся в результате реакций типа Фишера-Тропша [напр., McCollom и Seewald, 2001; Wang и др., 2014; Zhao и Liu, 2022]. Экспериментальные данные и анализ этого процесса [Manuella et al., 2018] утверждают, что эти НСs и образовавшихся из них в серпентинитах макромолекулярные углеродистые вещества – битум и кероген – имеют неорганическое происхождение.

Анализ фазовых диаграмм и экспериментальных данных позволил установить два тренда эволюции НСs в недрах Земли. В верхней мантии метастабильность тяжелых НСs (с более низким отношением Н/С) возрастает с глубиной. Однако при температурах и давлениях, соответствующих поверхностным мантийно-коровым гидротермальным условиям, относительная метастабильность тяжелых НСs возрастает с приближением к поверхности. Эта закономерность во многом проливает свет на геохимический механизм формирования нефти в ее резервуарах. Мы полагаем, что НСs флюид, поднимаясь к поверхности в гидротермальные условия осадочных бассейнов, изменяет свой состав в сторону повышения высокомолекулярности его индивидуальных НСs фаз, которые формируют состав газа и нефти. Жидкая нефтяная фаза, захваченная кремнистыми отложениями, удерживается в сланцах, благодаря адсорбции на минералах, и сохраняется в сланцевых породах. В физико-химических условиях нефтегазового осадочного бассейна устанавливаются обратимые метастабильные равновесия между жидкой нефтью, твердыми «зрелыми», «незрелыми» керогенами и газовой фазой. При понижении парциального давления водорода и температуры, в длительном геохимическом процессе фазовых переходов через метастабильные равновесия, жидкая нефть полимеризуется в твердые «зрелые» и «незрелые» керогены (фазовое «замерзание» нефти). Это происходит в результате суммарных процессов окисления, высокотемпературной фиксации CO_2 и низкотемпературной гидратации НСs нефти. В процессе дальнейшего регрессивного метаморфизма кероген подвергается графитизации и также может рассматриваться как высшая метаморфическая степень петрографического углерода в горных породах [Canfield и др., 2021; Savelyeva и др., 2019].

Сегодня широкое распространение получило представление о происхождении нефти из осадочного углеродного вещества (считающегося биогенным) океанической коры (C_{mar}), погруженного в результате субдукции литосферных плит в верхнюю мантию, и даже на границу ядро – мантия, где экстремально высокие P - T условия благоприятствуют превращению C_{mar} в неметановые НСs [Bebout, 2007; Belonoshko и др., 2015; Dasgupta и Hirschmann, 2010; Galvez и др., 2020; Khomich и др., 2020; Mukhina и др., 2017; Sokol и др., 2019; Sorokhtin и др., 2018; Sverjensky и др., 2014; Tao и др., 2018]. Затем эти теперь уже глубинные НСs мигрируют из мантии на поверхность и являются источником месторождений нефти и газа, из которых в свою очередь фор-

мируются резервуары нафтидов (C_{petro}), в том числе и залежи нефтяных сланцев в продемонстрированном выше процессе фазового перехода жидкая нефть \rightarrow твердый кероген.

В противостоянии двух направлений развития HCs концентраций в литосферных резервуарах нефть \rightarrow кероген или наоборот важнейшим достойным внимания доказательством биогенной концепции (кероген \rightarrow нефть) считается наличие в нефтях и углеродном веществе черных сланцев так называемых «биомаркеров», считающихся химическими реликтами (хемофосилиями) останков организмов. Однако их существование просто объясняется либо их неорганическим синтезом, захватом хемофосилий при фильтрации нефти сквозь осадочные породы или просто вступлением нефтяных залежей в долговременный контакт с активной биосферой [Иванов и др., 2010; Кусов, 2012; Маракушев и Маракушев, 2006, 2008b; Резанов, 2006; Симонян и Пирумян, 2021; Managadze, 2007], что также существенно влияет на изотопный состав HCs [Xia и Gao, 2021]. В субдукционном глубинном цикле углерода на первом этапе погружения осадочной морской депрессии фоссилизованное углеродное вещество подвергается прогрессивному метаморфизму (увеличение P и T аналогичное экспериментальному пиролизу), а на восходящей ветви уже глубинные HCs флюиды при уменьшении P и T (регрессивный метаморфизм) создают литосферные петрогенные резервуары углерода. Естественно, что в этом циклическом процессе в нефтях, битумах и черносланцевых породах никаких реликтов биомолекул (биомаркеров) отмерших организмов (фоссилизованных еще в морской осадочной депрессии) сохраниться не может.

Эволюцию Земли нельзя рассматривать в отрыве от путей развития всей Солнечной системы, поэтому особенно мощным подтверждением неорганического происхождения нефти и керогена на Земле является обнаружение абиогенных HCs и полимерного углеродного вещества (керогена, асфальтена) (C_{cosmo}) в планетах и спутниках, метеоритах, межпланетных пылевых частицах и кометах [Маракушев и Маракушев, 2010; Bowling и др., 2020; Glein и Shock, 2013; Kissin, 2003; Lunine и Lorenz, 2009; Marakushev и др., 2013; Mastrogiuseppe и др., 2019; Vinogradoff и др., 2021]. Более того, полимерное углеродное вещество углистых хондритов аналогично по структуре и составу «зрелому» керогену «нефтематеринских» пород [Alexander и др., 2017; d'Ischia и др., 2021; Kerridge, 1983; Kissin, 2003; Matthewman и др., 2013; Quirico и др., 2018]. Процесс формирования керогена «нефтематеринских» пород и неф-

тей на Земле видимо подобен процессу образования керогена углистых хондритов из неметановых HCs в недрах их материнских планет. Таким образом концепция неорганического происхождения керогена в литосферных аккумуляциях нафтидов получает твердое астрохимическое подтверждение.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института проблем химической физики РАН, номер государственной регистрации АААА-А19-119071190045-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бочкарев В. А., Бочкарев А. В. Восполняемые запасы залежей углеводородов. — М. Изд-во: Всероссийский НИИ организации, управления и экономики нефтегазовой промышленности, 2017. — С. 275.
- Бульбак Т. А., Томиленко А. А., Гибшер Н. А. и др. Углеводороды во флюидных включениях из самородного золота, пирита и кварца месторождения Советское (Енисейский край, Россия) по данным беспирилизной газовой хромато-масс-спектрометрии // Геология и геофизика. — 2020. — Т. 61, № 11. — С. 1535–1560. — DOI: [10.15372/GiG2020145](https://doi.org/10.15372/GiG2020145).
- Галимов Э. М., Каминский Ф. В. Алмазы в океанической литосфере. Вулканические алмазы и алмазы в офиолитах // Геохимия. — 2021. — Т. 66, № 1. — С. 3–14. — DOI: [10.31857/S0016752521010040](https://doi.org/10.31857/S0016752521010040).
- Галимов Э. М., Каминский Ф. В., Карпов Г. А. и др. Об Особенности Составы и о Природе Вулканогенных Алмазов // Геология и геофизика. — 2020. — Т. 61, № 5. — С. 1303–1315. — DOI: [10.15372/gig2020172](https://doi.org/10.15372/gig2020172).
- Зубков В. С., Степанов А. Н., Карпов И. К. и др. Термодинамическая модель системы $C-H$ в условиях высоких температур и давлений // Геохимия. — 1998. — Т. 1. — С. 95–101.
- Зубков В. С. Закономерности распределения и гипотезы происхождения конденсированных нафтидов в магматических породах различных геодинамических обстановок // Геохимия. — 2009. — Т. 8. — С. 787–804. — DOI: [10.1134/S0016702909080011](https://doi.org/10.1134/S0016702909080011).
- Иванов К. С., Федоров Ю. Н., Петров Л. А. и др. О природе биомаркеров нефтей // Доклады академии наук. Т. 432. — 2010. — С. 227–231.
- Каминский Ф. В., Воропаев С. А. Современные представления о генезисе алмаза // Геохимия. — 2021. — Т. 66, № 11. — С. 993–1007. — DOI: [10.31857/s0016752521110030](https://doi.org/10.31857/s0016752521110030).

- Карпов И. К., Зубков В. С., Бычинский В. А. *и др.* Детонация тяжелых углеводородов в мантийных потоках // Геология и геофизика. — 1998. — Т. 39, № 6. — С. 754–762.
- Краюшкин В. А. Небиогенная природа гигантского газонефтенакопления на континентальном склоне Мирового океана, Электронный журнал “Глубинная нефть”. — 2014.
- Кудрявцев Н. А. Против органической гипотезы происхождения нефти // Нефтяное хозяйство. — 1951. — Т. 9. — С. 17–29.
- Кудрявцев Н. А. Генезис нефти и газа. — Тр. ВНИГРИ, Недр, Л., 1973. — С. 216.
- Кусов Б. Р. Генезис некоторых углеродсодержащих полезных ископаемых (От метана до алмаза). — 2-е изд. — Вл-з : ИПО СОИГСИ, 2012.
- Летников Ф. А., Дорогокупец П. И. К вопросу о роли суперглубинных флюидных систем земного ядра в эндогенных геологических процессах // Доклады академии наук. — 2001. — Т. 378. — С. 535–537.
- Маракушев А. А., Панях Н. А., Маракушев С. А. Сульфидное рудообразование и его углеводородная специализация. — 2014.
- Маракушев А. А. Происхождение Земли и природа ее эндогенной активности. — 1999.
- Маракушев А. А., Маракушев С. А. Факторы образования изотопных аномалий углерода в осадочных породах // Вестник Коми НЦ УрО РАН. — 2006. — Т. 7. — С. 2–4.
- Маракушев А. А., Маракушев С. А. Образование нефтяных и газовых месторождений // Литология и полезные ископаемые. — 2008а. — Т. 5. — С. 505–521. — DOI: [10 . 1134 / S0024490208050039](https://doi.org/10.1134/S0024490208050039).
- Маракушев А. А., Маракушев С. А. Водородное дыхание Земли – его происхождение, геологические и биологические следствия // Альтернативная энергетика и экология. — 2008b. — Т. 1. — С. 156–174.
- Маракушев А. А., Маракушев С. А. Происхождение и флюидная эволюция Земли // Пространство и время. — 2010. — Т. 1. — С. 98–118.
- Маракушев А. А., Маракушев С. А. Генетическая связь нефтяных залежей со щелочным магматизмом большой глубинности // Глубинная нефть. — 2013. — Т. 1, № 10. — С. 1486–1497.
- Резанов И. А. Биогенная нефть из неорганического углерода // Генезис углеводородных флюидов и месторождений / под ред. А. Н. Дмитриевский. — ГЕОС, 2006. — С. 103–111.
- Симонян Г. С., Пирумян Г. П. Новое суждение о генезисе нефти. — Ереван, 2021. — С. 288.
- Сонин В. М., Бульбак Т. А., Жимулев Е. И. *и др.* Синтез тяжелых углеводородов при температуре и давлении верхней мантии Земли // Доклады Академии наук. — 2014. — Т. 454, № 1. — С. 84–88. — DOI: [10.7868/s0869565214010216](https://doi.org/10.7868/s0869565214010216).
- Сывороткин В. Л., Павленкова Н. И. Мировая рифтовая система и нефтегазоносные пояса планеты // Электронный журнал “Глубинная нефть”. — 2013. — Т. 1, № 10. — С. 1576–1585.
- Тимурзиев А. И. Мантийные очаги генерации углеводородов: геолого-физические признаки и прогнозно-поисковые критерии картирования; закономерности нефтегазоносности недр как отражение разгрузки в земной коре мантийных УВ-систем // Электронный журнал “Глубинная нефть”. — 2013. — Т. 1, № 10. — С. 1498–1544.
- Томиленко А. А., Чепуров А. А., Сонин В. М. *и др.* Состав летучих компонентов, захваченных алмазами при росте в металл-углерод-силикатной системе при высоком давлении и температуре // Geokhimiya. — 2021. — Т. 66, № 9. — С. 799–810. — DOI: [10 . 31857 / S0016752521080082](https://doi.org/10.31857/S0016752521080082).
- Чекалюк Э. Б. Нефть верхней мантии Земли. — Киев : Наукова думка, 1967. — С. 256.
- Чепуров А. И., Томиленко А. А. Флюидные включения в природных алмазах из россыпей Якутии // Доклады АН СССР. — 1994. — Т. 336, № 5. — С. 662–666.
- Alexander C. M. O., Cody G. D., De Gregorio B. T., *et al.* The nature, origin and modification of insoluble organic matter in chondrites, the major source of Earth’s C and N // Geochemistry. — 2017. — Vol. 77, no. 2. — P. 227–256. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2017.01.007>.
- Ancilotto F., Chiarotti G. L., Scandolo S., *et al.* Dissociation of Methane into Hydrocarbons at Extreme (Planetary) Pressure and Temperature // Science. — 1997. — Vol. 275, no. 5304. — P. 1288–1290. — DOI: [10.1126/science.275.5304.1288](https://doi.org/10.1126/science.275.5304.1288).
- Aubert J., Tarduno J. A., Johnson C. L. Observations and Models of the Long-Term Evolution of Earth’s Magnetic Field // Space Sci. Rev. — 2010. — Vol. 155, no. 1. — P. 337–370. — DOI: [10.1007/s11214-010-9684-5](https://doi.org/10.1007/s11214-010-9684-5).
- Bebout G. E. Metamorphic chemical geodynamics of subduction zones // Earth Planet. Sci. Lett. — 2007. — Vol. 260, no. 3/4. — P. 373–393. — DOI: [10.1016/j.epsl.2007.05.050](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.05.050).
- Beeskov B., Treloar P. J., Rankin A. H., *et al.* A reassessment of models for hydrocarbon generation in the Khibiny nepheline syenite complex, Kola Peninsula, Russia // Lithos. — 2006. — Vol. 91, no. 1. — P. 1–18. — DOI: [10.1016/j.lithos.2006.03.006](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.006).

- Belonoshko A. B., Lukinov T., Rosengren A., *et al.* Synthesis of heavy hydrocarbons at the core-mantle boundary // *Sci. Rep.* — 2015. — Vol. 5. — P. 18382. — DOI: [10.1038/srep18382](https://doi.org/10.1038/srep18382).
- Benedetti L. R., Nguyen J. H., Caldwell W. A., *et al.* Dissociation of CH₄ at high pressures and temperatures: diamond formation in giant planet interiors? // *Science.* — 1999. — Vol. 286, no. 5437. — P. 100–102. — DOI: [10.1126/science.286.5437.100](https://doi.org/10.1126/science.286.5437.100).
- Berner R. A. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition // *Nature.* — 2003. — Vol. 426, no. 6964. — P. 323–326. — DOI: [10.1038/nature02131](https://doi.org/10.1038/nature02131).
- Bonini M., Rudolph M. L., Manga M. Long- and short-term triggering and modulation of mud volcano eruptions by earthquakes // *Tectonophysics.* — 2016. — Vol. 672/673. — P. 190–211. — DOI: [10.1016/j.tecto.2016.01.037](https://doi.org/10.1016/j.tecto.2016.01.037).
- Boreham C. J., Sohn J. H., Cox N., *et al.* Hydrogen and hydrocarbons associated with the Neoproterozoic Frog's Leg Gold Camp, Yilgarn Craton, Western Australia // *Chem. Geol.* — 2021. — Vol. 575. — P. 120098. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2021.120098](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120098).
- Bowling T. J., Johnson B. C., Marchi S., *et al.* An endogenic origin of cerean organics // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 2020. — Vol. 534. — P. 116069. — DOI: [10.1016/j.epsl.2020.116069](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116069).
- Canfield D. E., Zuilen M. A. van, Nabhan S., *et al.* Petrographic carbon in ancient sediments constrains Proterozoic Era atmospheric oxygen levels // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* — 2021. — Vol. 118, no. 23. — P. 2101544118. — DOI: [10.1073/pnas.2101544118](https://doi.org/10.1073/pnas.2101544118).
- Cannolly D. L., Brouwer F., Walraven D. Detecting fault-related hydrocarbon migration pathways in seismic data: Implications for fault-seal, pressure, and charge prediction // *GulfCoast Association of Geological Societies Transactions.* — 2008. — Vol. 58. — P. 191–203.
- d'Ischia M., Manini P., Martins Z., *et al.* Insoluble organic matter in chondrites: Archetypal melanin-like PAH-based multifunctionality at the origin of life? // *Phys. Life Rev.* — 2021. — Vol. 37. — P. 65–93. — DOI: [10.1016/j.plrev.2021.03.002](https://doi.org/10.1016/j.plrev.2021.03.002).
- Dasgupta R., Hirschmann M. M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 2010. — Vol. 298, no. 1. — P. 1–13. — DOI: [10.1016/j.epsl.2010.06.039](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.06.039).
- Day H. W. A revised diamond-graphite transition curve // *Am. Mineral.* — 2012. — Vol. 97, no. 1. — P. 52–62. — DOI: [10.2138/am.2011.3763](https://doi.org/10.2138/am.2011.3763).
- Frezzotti M.-L., Huizenga J.-M., Compagnoni R., *et al.* Diamond formation by carbon saturation in C–O–H fluids during cold subduction of oceanic lithosphere // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2014. — Vol. 143. — P. 68–86. — DOI: [10.1016/j.gca.2013.12.022](https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.022).
- Galvez M. E., Fischer W. W., Jaccard S. L., *et al.* Materials and pathways of the organic carbon cycle through time // *Nat. Geosci.* — 2020. — Vol. 13, no. 8. — P. 535–546. — DOI: [10.1038/s41561-020-0563-8](https://doi.org/10.1038/s41561-020-0563-8).
- Gizé A. F., Macdonald R. Hydrocarbons act as ore fluid // *Geology.* — 1993. — Vol. 21. — P. 129–132.
- Glein C. R., Shock E. L. A geochemical model of non-ideal solutions in the methane–ethane–propane–nitrogen–acetylene system on Titan // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2013. — Vol. 115. — P. 217–240. — DOI: [10.1016/j.gca.2013.03.030](https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.030).
- Gold T. Terrestrial sources of carbon and earthquake outgassing // *J. Pet. Geol.* — 1979. — Vol. 1. — P. 3–19. — DOI: [10.1111/j.1747-5457.1979.tb00616.x](https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1979.tb00616.x).
- Gold T. The Origin of Natural Gas and Petroleum, and the Prognosis for Future Supplies // *Annu. Rev. Energy Environ.* — 1985. — Vol. 10, no. 1. — P. 53–77. — DOI: [10.1146/annurev.eg.10.110185.000413](https://doi.org/10.1146/annurev.eg.10.110185.000413).
- Gold T. The deep, hot biosphere // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* — 1992. — Vol. 89, no. 13. — P. 6045–6049. — DOI: [10.1073/pnas.89.13.6045](https://doi.org/10.1073/pnas.89.13.6045).
- Gottikh R. P., Pisotskiy B. I., Plotnikova I. N. Reduced fluids in the crystalline basement and the sedimentary basin (on an example of Romashkino and Verkhne-Chonskoye oil fields) // *ARPN Journal of Earth Sciences.* — 2014. — Vol. 3. — P. 25–41. — DOI: [10.1016/j.gexplo.2008.11.041](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.11.041).
- He D., Wang X., Yang Y. *u dp.* Hydrothermal synthesis of long-chain hydrocarbons up to C₂₄ with NaHCO₃-assisted stabilizing cobalt // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* — 2021. — T. 118, № 51. — e2115059118. — DOI: [10.1073/pnas.2115059118](https://doi.org/10.1073/pnas.2115059118).
- Helgeson H. C., Knox A. M., Owens C. E. *u dp.* Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages Are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 1993. — T. 57, № 14. — P. 3295–3339. — DOI: [10.1016/0016-7037\(93\)90541-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90541-4).

- Helgeson H. C., Richard L., McKenzie W. F., *et al.* A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 2009. — Vol. 73, no. 3. — P. 594–695. — DOI: [10.1016/j.gca.2008.03.004](https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.004).
- Hsu C.-W., Marcon Y., Römer M., *et al.* Heterogeneous hydrocarbon seepage at Mictlan asphalt knoll of the southern Gulf of Mexico // *Marine and Petroleum Geology.* — 2021. — Vol. 132. — P. 105185. — DOI: [10.1016/j.marpetgeo.2021.105185](https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105185).
- Huang F., Daniel I., Cardon H., *et al.* Immiscible hydrocarbon fluids in the deep carbon cycle // *Nat. Commun.* — 2017. — Vol. 8. — P. 15798. — DOI: [10.1038/ncomms15798](https://doi.org/10.1038/ncomms15798).
- Hunt J. M. *Petroleum Geochemistry and Geology.* — New York : W.H. Freeman, 1996. — P. 743.
- Ivanov K. S., Erokhin Y. V., Kudryavtsev D. A. Inorganic geochemistry of crude oils of northern Eurasia after ICP-MS data as a clear evidence for their deep origin. — 2021.
- Jin Z., Zhang L., Wang Y., *et al.* Using carbon, hydrogen and helium isotopes to unravel the origin of hydrocarbons in the Wujiaweizi area of the Songliao Basin, China // *Episodes.* — 2009. — Vol. 32, no. 3. — P. 167–176. — DOI: [10.18814/epiiugs/2009/v32i3/003](https://doi.org/10.18814/epiiugs/2009/v32i3/003).
- Kaminsky F. V., Ryabchikov I. D., McCammon C. A., *et al.* Oxidation potential in the Earth's lower mantle as recorded by ferropericlase inclusions in diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 2015. — Vol. 417. — P. 49–56. — DOI: [10.1016/j.epsl.2015.02.029](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.029).
- Kenney J. F., Kutcherov V. A., Bendeliani N. A., *et al.* The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* — 2002. — Vol. 99, no. 17. — P. 10976–10981. — DOI: [10.1073/pnas.172376899](https://doi.org/10.1073/pnas.172376899).
- Kerridge J. F. Isotopic composition of carbonaceous-chondrite kerogen: evidence for an interstellar origin of organic matter in meteorites // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 1983. — Vol. 64, no. 2. — P. 186–200. — DOI: [10.1016/0012-821X\(83\)90203-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90203-0).
- Khomich V. G., Nemeth K., Boriskina N. G. Indicators of geodynamic control of the formation of mineral resources along a convergent plate margin: Sakhalin-South Kuril areas, Russia // *International Journal of Earth Sciences.* — 2020. — T. 109, № 8. — C. 2759–2772. — DOI: [10.1007/s00531-020-01923-8](https://doi.org/10.1007/s00531-020-01923-8).
- Kissin Y. V. Hydrocarbon components in carbonaceous meteorites // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 2003. — T. 67, № 9. — C. 1723–1735. — DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00982-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00982-1).
- Kolesnikov A., Kutcherov V. G., Goncharov A. F. Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions // *Nat. Geosci.* — 2009. — Vol. 2, no. 8. — P. 566–570. — DOI: [10.1038/ngeo591](https://doi.org/10.1038/ngeo591).
- Korzhinsky D. S. On thermodynamics of open systems and phase rule // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1966. — Vol. 30. — P. 829–836.
- Krissansen-Totton J., Kipp M. A., Catling D. C. Carbon cycle inverse modeling suggests large changes in fractional organic burial are consistent with the carbon isotope record and may have contributed to the rise of oxygen // *Geobiology.* — 2021. — Vol. 19, no. 4. — P. 342–363. — DOI: [10.1111/gbi.12440](https://doi.org/10.1111/gbi.12440).
- Kropotkin P. N. Degassing of the Earth and the origin of hydrocarbons // *Int. Geol. Rev.* — 1985. — Vol. 27, no. 11. — P. 1261–1275. — DOI: [10.1080/00206818509466501](https://doi.org/10.1080/00206818509466501).
- Kutcherov V. G., Krayushkin V. A. Deep-seated abiogenic origin of petroleum: From geological assessment to physical theory // *Rev. Geophys.* — 2010. — Vol. 48, no. 1. — DOI: [10.1029/2008rg000270](https://doi.org/10.1029/2008rg000270).
- Lifshits S. Deep fluids and their role in hydrocarbon migration and oil deposit formation exemplified by supercritical CO₂ // *Earth Environ. Sci. Trans. R. Soc. Edinb.* — 2021. — Vol. 112, no. 1. — P. 1–11. — DOI: [10.1017/S1755691021000013](https://doi.org/10.1017/S1755691021000013).
- Lobanov S. S., Chen P.-N., Chen X.-J., *et al.* Carbon precipitation from heavy hydrocarbon fluid in deep planetary interiors // *Nat. Commun.* — 2013. — Vol. 4. — P. 2446. — DOI: [10.1038/ncomms3446](https://doi.org/10.1038/ncomms3446).
- Lunine J. I., Lorenz R. Rivers, Lakes, Dunes, and Rain: Crustal Processes in Titan's Methane Cycle // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* — 2009. — Vol. 37, no. 1. — P. 299–320. — DOI: [10.1146/annurev.earth.031208.100142](https://doi.org/10.1146/annurev.earth.031208.100142).
- Managadze G. A new universal mechanism of organic compounds synthesis during prebiotic evolution // *Planet. Space Sci.* — 2007. — Vol. 55, no. 1. — P. 134–140. — DOI: [10.1016/j.pss.2006.05.024](https://doi.org/10.1016/j.pss.2006.05.024).
- Manning C. E., Shock E. L., Sverjensky D. A. The chemistry of carbon in aqueous fluids at crustal and upper-mantle conditions: experimental and theoretical constraints // *Rev. Mineral. Geochem.* — 2013. — Vol. 75. — P. 109–148. — DOI: [10.2138/rmg.2013.75.5](https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.5).

- Manuella F. C., Scribano V., Carbone S. Abyssal serpentinites as gigantic factories of marine salts and oil // *Mar. Pet. Geol.* — 2018. — Vol. 92. — P. 1041–1055. — DOI: [10.1016/j.marpetgeo.2018.03.026](https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.03.026).
- Marakushev A. A., Glazovskaya L. I., Marakushev S. A. Evolution of the iron-silicate and carbon material of carbonaceous chondrites // *Mosc. Univ. Geol. Bull.* — 2013. — Vol. 68, no. 5. — P. 265–281. — DOI: [10.3103/s0145875213050074](https://doi.org/10.3103/s0145875213050074).
- Marakushev A. A., Marakushev S. A. *PT* facies of elementary, hydrocarbon, and organic substances in the C–H–O system // *Doklady Earth Sciences.* — 2006. — Vol. 406, no. 1. — P. 141–147. — DOI: [10.1134/s1028334x0601034x](https://doi.org/10.1134/s1028334x0601034x).
- Marakushev A. A., Marakushev S. A. Fluid Evolution of the Earth and Origin of the Biosphere // *Man and the Geosphere* / ed. by I. V. *Florinsky*. — New York : Nova Science Publishers Inc., 2010. — P. 3–31. — (Earth Sciences in the 21ST Century Series). — DOI: [10.13140/2.1.4787.9363](https://doi.org/10.13140/2.1.4787.9363).
- Marakushev A. A., Perchuk L. L., Rast N., *et al.* Physico-chemical analysis of paragenesis of minerals: A review // *Geological Journal.* — 1966. — Vol. 5, no. 1. — P. 67–94. — DOI: [10.1002/gj.3350050107](https://doi.org/10.1002/gj.3350050107).
- Marakushev S. A., Belonogova O. V. The parageneses thermodynamic analysis of chemoautotrophic CO₂ fixation archaic cycle components, their stability and self-organization in hydrothermal systems // *Journal of Theoretical Biology.* — 2009. — Vol. 257, no. 4. — P. 588–597. — DOI: [10.1016/j.jtbi.2008.11.032](https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2008.11.032).
- Marakushev S. A., Belonogova O. V. The Divergence and Natural Selection of Autocatalytic Primordial Metabolic Systems // *Origins of Life and Evolution of Biospheres.* — 2013. — Vol. 43, no. 3. — P. 263–281. — DOI: [10.1007/s11084-013-9340-7](https://doi.org/10.1007/s11084-013-9340-7).
- Marakushev S. A., Belonogova O. V. Ideas and perspectives: Development of nascent autotrophic carbon fixation systems in various redox conditions of the fluid degassing on early Earth // *Biogeosciences.* — 2019. — Vol. 16, no. 8. — P. 1817–1828. — DOI: [10.5194/bg-16-1817-2019](https://doi.org/10.5194/bg-16-1817-2019).
- Marakushev S. A., Belonogova O. V. An inorganic origin of the “oil-source” rocks carbon substance // *Georesursy.* — 2021. — Vol. 23, no. 3. — P. 164–176. — DOI: [10.18599/grs.2021.3.19](https://doi.org/10.18599/grs.2021.3.19).
- Mastrogiuseppe M., Poggiali V., Hayes A. G., *et al.* Deep and methane-rich lakes on Titan // *Nature Astronomy.* — 2019. — Vol. 3, no. 6. — P. 535–542. — DOI: [10.1038/s41550-019-0714-2](https://doi.org/10.1038/s41550-019-0714-2).
- Matthewman R., Martins Z., Sephton M. A. Type IV kerogens as analogues for organic macromolecular materials in aqueously altered carbonaceous chondrites // *Astrobiology.* — 2013. — Vol. 13, no. 4. — P. 324–333. — DOI: [10.1089/ast.2012.0820](https://doi.org/10.1089/ast.2012.0820).
- McCullom T. M. Laboratory Simulations of Abiotic Hydrocarbon Formation in Earth’s Deep Subsurface // *Rev. Mineral. Geochem.* — 2013. — Vol. 75, no. 1. — P. 467–494. — DOI: [10.2138/rmg.2013.75.15](https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.15).
- McCullom T. M., Seewald J. S. A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2001. — Vol. 65, no. 21. — P. 3769–3778. — DOI: [10.1016/s0016-7037\(01\)00655-x](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(01)00655-x).
- Mendeleev D. Entstehung und Vorkommen des materials // *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.* — 1877a. — T. 10. — C. 229.
- Mendeleev D. L’Origine du pétrole // *Revue Scientifique.* — 1877b. — Vol. VIII. — P. 409–416.
- Mendeleev D. The Principles of chemistry. Part 1. — 2nd English. — New York, USA : P. F. Collier, 1902.
- Mukhina E. D., Yu Kolesnikov A., Yu Serovaiskii A., *et al.* Experimental Modelling of Hydrocarbon Migration Processes // *J. Phys. Conf. Ser.* — 2017. — Vol. 950, no. 4. — P. 042040. — DOI: [10.1088/1742-6596/950/4/042040](https://doi.org/10.1088/1742-6596/950/4/042040).
- Muslimov R. K., Plotnikova I. N. Replenishment of oil deposits from the position of a new concept of oil and gas formation // *Georesursy.* — 2019. — Vol. 21, no. 4. — P. 40–48. — DOI: [10.18599/grs.2019.4.40-48](https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.40-48).
- Nivin V. The Origin of Hydrocarbon Gases in the Lovozero Nepheline-Syenite Massif (Kola Peninsula, NW Russia), as Revealed from He and Ar Isotope Evidence // *Minerals.* — 2020. — Vol. 10, no. 9. — P. 830. — DOI: [10.3390/min10090830](https://doi.org/10.3390/min10090830).
- Odintsova A., Gvishiani A., Nakicenovic N., *et al.* The world’s largest oil and gas hydrocarbon deposits: ROSA database and GIS project development // *Russian Journal of Earth Sciences.* — 2018. — Vol. 18, no. 3. — P. 1–14.
- Oelkers E. H., Helgeson H. C., Shock E. L., *et al.* Summary of the Apparent Standard Partial Molar Gibbs Free Energies of Formation of Aqueous Species, Minerals, and Gases at Pressures 1 to 5000 Bars and Temperatures 25 to 1000 °C // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 1995. — Vol. 24, no. 4. — P. 1401–1560. — DOI: [10.1063/1.555976](https://doi.org/10.1063/1.555976).
- Peña-Alvarez M., Brovarone A. V., Donnelly M.-E., *et al.* In-situ abiogenic methane synthesis from diamond and graphite under geologically relevant

- conditions // *Nat. Commun.* — 2021. — Vol. 12, no. 1. — P. 6387. — DOI: [10.1038/s41467-021-26664-3](https://doi.org/10.1038/s41467-021-26664-3).
- Petersilie I. A., Sørensen H. Hydrocarbon gases and bituminous substances in rocks from the Ilímausaq alkaline intrusion, South Greenland: (Contribution to the Mineralogy of Ilímausaq No. 18) // *Lithos.* — 1970. — Vol. 3, no. 1. — P. 59–76. — DOI: [10.1016/0024-4937\(70\)90088-5](https://doi.org/10.1016/0024-4937(70)90088-5).
- Pokrovskii V. A., Helgeson H. C. Solubility of petroleum in oil-field waters as a function of the oxidation state of the system // *Geology.* — 1994. — T. 22, № 9. — С. 851–854. — DOI: [10/df4873](https://doi.org/10/df4873).
- Porfir'yev V. B. Inorganic origin of petroleum // *AAPG Bull.* — 1974. — Vol. 58. — P. 3–33. — DOI: [10.1306/83D9136C-16C7-11D7-8645000102C1865D](https://doi.org/10.1306/83D9136C-16C7-11D7-8645000102C1865D).
- Potter J., Konnerup-Madsen J. A review of the occurrence and origin of abiogenic hydrocarbons in igneous rocks, *Hydrocarbons in Crystalline Rocks* // Geological Society London Special Publication. — 2003. — Vol. 214. — P. 151–173. — DOI: [10.1144/GSL.SP.2003.214.01.10](https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2003.214.01.10).
- Potter J., Rankin A. H., Treloar P. J. Abiogenic Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons in alkaline igneous rocks; fluid inclusion, textural and isotopic evidence from the Lovozero complex, N.W. Russia // *Lithos.* — 2004. — Vol. 75, no. 3. — P. 311–330. — DOI: [10/bfjxkv](https://doi.org/10/bfjxkv).
- Potter J., Salvi S., Longstaffe F. J. Abiogenic hydrocarbon isotopic signatures in granitic rocks: Identifying pathways of formation // *Lithos.* — 2013. — Vol. 182/183. — P. 114–124. — DOI: [10.1016/j.lithos.2013.10.001](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.10.001).
- Quirico E., Bonal L., Beck P., *et al.* Prevalence and nature of heating processes in CM and C2-ungrouped chondrites as revealed by insoluble organic matter // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2018. — Vol. 241. — P. 17–37. — DOI: [10.1016/j.gca.2018.08.029](https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.029).
- Richard L., Helgeson H. C. Calculation of the thermodynamic properties at elevated temperatures and pressures of saturated and aromatic high molecular weight solid and liquid hydrocarbons in kerogen, bitumen, petroleum, and other organic matter of biogeochemical interest // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1998. — Vol. 62, no. 23. — P. 3591–3636. — DOI: [10.1016/S0016-7037\(97\)00345-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00345-1).
- Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures : tech. rep. — 1995. — P. 470. — DOI: [10.3133/b2131](https://doi.org/10.3133/b2131).
- Salvi S., Williams-Jones A. E. Alteration, HFSE mineralisation and hydrocarbon formation in peralkaline igneous systems: Insights from the Strange Lake Pluton, Canada // *Lithos.* — 2006. — Vol. 91, no. 1. — P. 19–34. — DOI: [10.1016/j.lithos.2006.03.040](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.040).
- Sanz-Robinson J., Brisco T., Warr O., *et al.* Advances in carbon isotope analysis of trapped methane and volatile hydrocarbons in crystalline rock cores // *Rapid Communications in Mass Spectrometry.* — 2021. — Vol. 35, no. 20. — e9170. — DOI: [10.1002/rcm.9170](https://doi.org/10.1002/rcm.9170).
- Savelyeva V. B., Danilova Y. V., Shumilova T. G., *et al.* Epigenetic graphitization in the basement of the Siberian craton - evidence of the migration of hydrocarbon-enriched fluids in the paleoproterozoic // *Doklady Akademii Nauk.* — 2019. — Vol. 486, no. 2. — P. 217–222. — DOI: [10.31857/s0869-56524862217-222](https://doi.org/10.31857/s0869-56524862217-222).
- Seewald J. S. Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions // *Nature.* — 1994. — Vol. 370, no. 6487. — P. 285–287. — DOI: [10.1038/370285a0](https://doi.org/10.1038/370285a0).
- Seewald J. S. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: constraints from mineral buffered laboratory experiments // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 2001. — Vol. 65, no. 10. — P. 1641–1664. — DOI: [10.1016/s0016-7037\(01\)00544-0](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(01)00544-0).
- Seewald J. S., Benitez-Nelson B. C., Whelan J. K. Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 1998. — Vol. 62, no. 9. — P. 1599–1617. — DOI: [10.1016/s0016-7037\(98\)00000-3](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(98)00000-3).
- Seewald J. S., Zolotov M. Y., McCollom T. Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 2006. — Vol. 70, no. 2. — P. 446–460. — DOI: [10.1016/j.gca.2005.09.002](https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.002).
- Septon M. A., Hazen R. M. On the Origins of Deep Hydrocarbons // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* — 2013. — Vol. 75, no. 1. — P. 449–465. — DOI: [10.2138/rmg.2013.75.14](https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.14).
- Serovaiskii A., Dubrovinky L., Kutcherov V. Stability of a Petroleum-Like Hydrocarbon Mixture at Thermobaric Conditions That Correspond to Depths of 50 km // *Minerals.* — 2020. — Vol. 10, no. 4. — P. 355. — DOI: [10.3390/min10040355](https://doi.org/10.3390/min10040355).
- Serovaiskii A., Kutcherov V. Formation of complex hydrocarbon systems from methane at the upper mantle thermobaric conditions // *Scientific Re-*

- ports. — 2020. — Vol. 10, no. 1. — P. 4559. — DOI: [10.1038/s41598-020-61644-5](https://doi.org/10.1038/s41598-020-61644-5).
- Sherwood Lollar B., Lacrampe-Couloume G., Voglesonger K. *u dp*. Isotopic signatures of CH₄ and higher hydrocarbon gases from Precambrian Shield sites: A model for abiogenic polymerization of hydrocarbons // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2008. — T. 72, № 19. — C. 4778–4795. — DOI: [10.1016/j.gca.2008.07.004](https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.004).
- Shirey S. B., Cartigny P., Frost D. J., *et al.* Diamonds and the geology of mantle carbon // *Rev. Mineral. Geochem.* — 2013. — Vol. 75, no. 1. — P. 355–421. — DOI: [10.2138/rmg.2013.75.12](https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.12).
- Shock E. L. Organic acid metastability in sedimentary basins // *Geology*. — 1988. — Vol. 16, no. 10. — P. 886. — DOI: [10.1130/0091-7613\(1988\)016<0886:oamisb>2.3.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016<0886:oamisb>2.3.co;2).
- Sircar A. Hydrocarbon production from fractured basement formations // *Curr. Sci.* — 2004. — Vol. 87. — P. 147–151.
- Skufin P., Samarina V., Skufina T., *et al.* To the question about the origins of oil and oil exploration of the Arctic zone of the Russian Federation // *Int. J. Global Energy Issues*. — 2021. — Vol. 43, no. 2/3. — P. 99–113. — DOI: [10.1504/IJGEI.2021.115138](https://doi.org/10.1504/IJGEI.2021.115138).
- Sobolev N. V., Logvinova A. M., Tomilenko A. A., *et al.* Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N₂ and hydrocarbons in fluid inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. — 2019a. — Vol. 266. — P. 197–219. — DOI: [10.1016/j.gca.2019.08.028](https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.08.028).
- Sobolev N. V., Tomilenko A. A., Bul'bak T. A., *et al.* Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and Olivine from diamondiferous peridotites from the udachnaya pipe in Yakutia, Russia // *Engineering*. — 2019b. — Vol. 5, no. 3. — P. 471–478. — DOI: [10.1016/j.eng.2019.03.002](https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.03.002).
- Sokol A. G., Tomilenko A. A., Bul'bak T. A., *et al.* Hydrogenation of carbon at 5.5–7.8 GPa and 1100–1400 °C: Implications to formation of hydrocarbons in reduced mantles of terrestrial planets // *Phys. Earth Planet. Inter.* — 2019. — Vol. 291. — P. 12–23. — DOI: [10.1016/j.pepi.2019.04.002](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2019.04.002).
- Sorokhtin N. O., P. P. Shirshov Institute of Oceanology RAS, Nikiforov S. L., *et al.* Crust-mantle branch of the global carbon cycle and origin of deep-seated hydrocarbons // *Vestn. MGTU*. — 2018. — Vol. 21, no. 1. — P. 61–79. — DOI: [10.21443/1560-9278-2018-21-1-61-79](https://doi.org/10.21443/1560-9278-2018-21-1-61-79).
- Spanu L., Donadio D., Hohl D., *et al.* Stability of hydrocarbons at deep Earth pressures and temperatures // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2011. — Vol. 108, no. 17. — P. 6843–6846. — DOI: [10.1073/pnas.1014804108](https://doi.org/10.1073/pnas.1014804108).
- Sverjensky D., Daniel I., Brovarone A. V. The Changing Character of Carbon in Fluids with Pressure // *Carbon in Earth's Interior*. Vol. 249. — American Geophysical Union, John Wiley & Sons, Inc. USA, 2020. — P. 259–269. — (Geophysical Monograph Series). — DOI: [10.1002/9781119508229.ch22](https://doi.org/10.1002/9781119508229.ch22).
- Sverjensky D., Stagno V., Huang F. Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle // *Nat. Geosci.* — 2014. — Vol. 7, no. 12. — P. 909–913. — DOI: [10.1038/ngeo2291](https://doi.org/10.1038/ngeo2291).
- Tao R., Zhang L., Tian M., *et al.* Formation of abiogenic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. — 2018. — Vol. 239. — P. 390–408. — DOI: [10.1016/j.gca.2018.08.008](https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.008).
- Tassi F., Bonini M., Montegrossi G., *et al.* Origin of light hydrocarbons in gases from mud volcanoes and CH₄-rich emissions // *Chemical Geology*. — 2012. — Vol. 294/295. — P. 113–126. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2011.12.004](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.12.004).
- Tomilenko A. A., Chepurov A. I., Sonin V. M., *et al.* The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-ironserpentine at 2 and 4 GPa and 1200 °C // *High Temp. High Press.* — 2015. — Vol. 44, no. 6. — P. 451–465.
- Vinogradoff V., Poggiali G., Raponi A., *et al.* Laboratory Investigations Coupled to VIR/Dawn Observations to Quantify the Large Concentrations of Organic Matter on Ceres // *Minerals*. — 2021. — Vol. 11, no. 7. — P. 719. — DOI: [10.3390/min11070719](https://doi.org/10.3390/min11070719).
- Wang X., Ouyang Z., Zhuo S. *u dp*. Serpentinization, abiogenic organic compounds, and deep life // *Sci. China Earth Sci.* — 2014. — T. 57, № 5. — C. 878–887. — DOI: [10.1007/s11430-014-4821-8](https://doi.org/10.1007/s11430-014-4821-8).
- Weiss Y., Czas J., Navon O. Fluid inclusions in fibrous diamonds // *Rev. Mineral. Geochem.* — 2022. — Vol. 88. — P. 475–532. — DOI: [10.2138/rmg.2022.88.09](https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.09).
- Xia X., Gao Y. Validity of geochemical signatures of abiogenic hydrocarbon gases on Earth // *J. Geol. Soc.* — 2021. — Vol. 179. — P. 2021–077. — DOI: [10.1144/jgs2021-077](https://doi.org/10.1144/jgs2021-077).
- Zhao Z., Liu X. Abiogenic Hydrocarbons Generation Simulated by Fischer-Tropsch Synthesis under Hydrothermal Conditions in Ultra-deep Basins // *Acta Geologica Sinica – English Edition*. — 2022. — Vol. 96, no. 4. — P. 1331–1341. — DOI: [10.1111/1755-6724.14977](https://doi.org/10.1111/1755-6724.14977).



THERMODYNAMIC MODEL OF DEEP OIL ORIGIN AND ITS PHASE “FREEZING”

S. A. Marakushev¹ and O. V. Belonogova¹

¹Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow Region, Chernogolovka, Russia

*Correspondent author: marak@cat.icp.ac.ru

Received 4 April 2022; accepted 4 August 2022; published XX December 2022

In most modern studies of lithospheric (petrogenic) carbon reservoirs in the earth's crust, it is assumed that crude oil and natural gas (petroleum) are thermal generation products from the relics of biological organic matter accumulated in sedimentary rocks during geological time and deeply buried in a region of high pressure and temperature. In this sedimentary-migration (“biogenic”) concept of the origin of oil, the direction of the proposed evolutionary process of carbon transformation was determined: buried biological material → kerogen → oil → gas as a manifestation of progressive metamorphism (pressure and temperature increase). However, the discovery of kerogen in the meteorite's composition does not allow us to suggest a biological source of carbon for the formation of this polymeric “organic” substance, but in turn allows us to suggest inorganic sources of kerogen, namely “oil” and “gas” non methane hydrocarbons (HCs), originated in the depths of their parent bodies (icy planetesimals). The genetic relationship of oil, natural gas and carbon matter of black shale formations (kerogen) on Earth is also beyond doubt, and therefore, in this paper, the evolution of petrogenic carbon reservoirs, including oil shale rocks in the lithosphere, is considered on the basis of a deep inorganic concept, in which the direction of the carbon transformation process is the opposite of the biogenic concept and is represented as HCs → gas → oil → kerogen. The analysis of phase diagrams and experimental data made it possible to determine two trends in the evolution of non-methane hydrocarbons in the Earth's interior. In the upper mantle, the “metastability” of heavy (with a lower H/C ratio) HCs increases with depth. However, at temperatures and pressures corresponding to the surface mantle-crustal hydrothermal conditions, the “relative metastability” of heavy hydrocarbons increases with approach to the surface. When deep HCs fluids rise to the surface, petrogenic oil reservoirs are formed as a result of the decreases in hydrogen fugacity and a phase transition: gas HCs → liquid oil. At the physical and chemical conditions of an oil reservoir, metastable reversible phase equilibria are established between liquid oil and H₂O, gas HCs and CO₂, and solid (pseudocrystalline) “mature” and “immature” kerogens of “oil source” rocks. A decrease in hydrogen pressure and temperature leads to a stoichiometric phase transition (“freezing”) of liquid oil into solid kerogens. This occurs as a result of oil dehydrogenation in the processes of high-temperature CO₂ fixation and low-temperature hydration of oil hydrocarbons, which are the main geochemical pathways for its transformation into kerogen. Thus, the formation of carbon matter in petrogenic reservoirs is the result of regressive (retrograde) metamorphism of deep hydrocarbon fluids, natural gas, liquid oil, and naphthide accumulations.

Keywords: phase diagrams, chemical potentials, metastable equilibria, hydrocarbons, fluids, petrogenic carbon reservoirs, naphthide genesis, oil, kerogen, black shales, regressive metamorphism, CO₂ fixation, hydration.

Citation: Marakushev, S. A., and O. V. Belonogova, (2022), Thermodynamic Model of Deep Oil Origin and its Phase “Freezing”, *Russ. J. Earth. Sci.*, v. 22, ES6011, 10.2205/2022ES000807.

REFERENCES

- Alexander C. M. O., Cody G. D., De Gregorio B. T., *et al.* The nature, origin and modification of insoluble organic matter in chondrites, the major source of Earth's C and N // *Geochemistry*. — 2017. — Vol. 77, no. 2. — P. 227–256. — DOI: [10.1016/j.chemer.2017.01.007](https://doi.org/10.1016/j.chemer.2017.01.007).
- Ancilotto F., Chiarotti G. L., Scandolo S., *et al.* Dissociation of Methane into Hydrocarbons at Extreme (Planetary) Pressure and Temperature // *Science*. — 1997. — Vol. 275, no. 5304. — P. 1288–1290. — DOI: [10.1126/science.275.5304.1288](https://doi.org/10.1126/science.275.5304.1288).
- Aubert J., Tarduno J. A., Johnson C. L. Observations and Models of the Long-Term Evolution of

- Earth's Magnetic Field // *Space Sci. Rev.* — 2010. — Vol. 155, no. 1. — P. 337–370. — DOI: [10.1007/s11214-010-9684-5](https://doi.org/10.1007/s11214-010-9684-5).
- Bebout G. E. Metamorphic chemical geodynamics of subduction zones // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 2007. — Vol. 260, no. 3/4. — P. 373–393. — DOI: [10.1016/j.epsl.2007.05.050](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.05.050).
- Beeskov B., Treloar P. J., Rankin A. H., *et al.* A reassessment of models for hydrocarbon generation in the Khibiny nepheline syenite complex, Kola Peninsula, Russia // *Lithos.* — 2006. — Vol. 91, no. 1. — P. 1–18. — DOI: [10.1016/j.lithos.2006.03.006](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.006).
- Belonoshko A. B., Lukinov T., Rosengren A., *et al.* Synthesis of heavy hydrocarbons at the core-mantle boundary // *Sci. Rep.* — 2015. — Vol. 5. — P. 18382. — DOI: [10.1038/srep18382](https://doi.org/10.1038/srep18382).
- Benedetti L. R., Nguyen J. H., Caldwell W. A., *et al.* Dissociation of CH₄ at high pressures and temperatures: diamond formation in giant planet interiors? // *Science.* — 1999. — Vol. 286, no. 5437. — P. 100–102. — DOI: [10.1126/science.286.5437.100](https://doi.org/10.1126/science.286.5437.100).
- Berner R. A. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition // *Nature.* — 2003. — Vol. 426, no. 6964. — P. 323–326. — DOI: [10.1038/nature02131](https://doi.org/10.1038/nature02131).
- Bochkarev V. A., Bochkarev A. V. Renewable Hydrocarbon Reserves. — M. Publishing house: All-Russian Research Institute of Organization, Management, Economics of the Oil, Gas Industry, 2017. — P. 275.
- Bonini M., Rudolph M. L., Manga M. Long- and short-term triggering and modulation of mud volcano eruptions by earthquakes // *Tectonophysics.* — 2016. — Vol. 672/673. — P. 190–211. — DOI: [10.1016/j.tecto.2016.01.037](https://doi.org/10.1016/j.tecto.2016.01.037).
- Boreham C. J., Sohn J. H., Cox N., *et al.* Hydrogen and hydrocarbons associated with the Neoproterozoic Frog's Leg Gold Camp, Yilgarn Craton, Western Australia // *Chem. Geol.* — 2021. — Vol. 575. — P. 120098. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2021.120098](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120098).
- Bowling T. J., Johnson B. C., Marchi S., *et al.* An endogenic origin of cerean organics // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 2020. — Vol. 534. — P. 116069. — DOI: [10.1016/j.epsl.2020.116069](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116069).
- Bulbak T. A., Tomilenko A. A., Gibsher N. A., *et al.* Hydrocarbons in fluid inclusions from native gold, pyrite and quartz of the Sovetskoye deposit (Yenisei Ridge, Russia) according to pyrolysis-free gas chromatography-mass spectrometry // *Geology and geophysics.* — 2020. — Vol. 61, no. 11. — P. 1535–1560. — DOI: [10.15372/GiG2020145](https://doi.org/10.15372/GiG2020145).
- Canfield D. E., Zuilen M. A. van, Nabhan S., *et al.* Petrographic carbon in ancient sediments constrains Proterozoic Era atmospheric oxygen levels // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* — 2021. — Vol. 118, no. 23. — P. 2101544118. — DOI: [10.1073/pnas.2101544118](https://doi.org/10.1073/pnas.2101544118).
- Chekaluk E. B. Earth's upper mantle oil. — Kyiv : Science thought, 1967. — P. 256.
- Chepurov A. I., Tomilenko A. A. Fluid inclusions in natural diamonds from placers in Yakutia // *Reports of the Academy of Sciences of the USSR.* — 1994. — Vol. 336, no. 5. — P. 662–666.
- Connolly D. L., Brouwer F., Walraven D. Detecting fault-related hydrocarbon migration pathways in seismic data: Implications for fault-seal, pressure, and charge prediction // *GulfCoast Association of Geological Societies Transactions.* — 2008. — Vol. 58. — P. 191–203.
- d'Ischia M., Manini P., Martins Z., *et al.* Insoluble organic matter in chondrites: Archetypal melanin-like PAH-based multifunctionality at the origin of life? // *Phys. Life Rev.* — 2021. — Vol. 37. — P. 65–93. — DOI: [10.1016/j.plprev.2021.03.002](https://doi.org/10.1016/j.plprev.2021.03.002).
- Dasgupta R., Hirschmann M. M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 2010. — Vol. 298, no. 1. — P. 1–13. — DOI: [10.1016/j.epsl.2010.06.039](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.06.039).
- Day H. W. A revised diamond-graphite transition curve // *Am. Mineral.* — 2012. — Vol. 97, no. 1. — P. 52–62. — DOI: [10.2138/am.2011.3763](https://doi.org/10.2138/am.2011.3763).
- Frezzotti M.-L., Huizenga J.-M., Compagnoni R., *et al.* Diamond formation by carbon saturation in C–O–H fluids during cold subduction of oceanic lithosphere // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2014. — Vol. 143. — P. 68–86. — DOI: [10.1016/j.gca.2013.12.022](https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.022).
- Galimov E. M., Kaminsky F. V. Diamonds in the oceanic lithosphere. Volcanic diamonds and diamonds in ophiolites // *Geochemistry.* — 2021. — Vol. 66, no. 1. — P. 3–14. — DOI: [10.31857/S0016752521010040](https://doi.org/10.31857/S0016752521010040).
- Galimov E. M., Kaminsky F. V., Karpov G. A., *et al.* On Compositional Features and Nature of Volcanogenic Diamonds // *Geology and geophysics.* — 2020. — Vol. 61, no. 5. — P. 1303–1315. — DOI: [10.15372/gig2020172](https://doi.org/10.15372/gig2020172).
- Galvez M. E., Fischer W. W., Jaccard S. L., *et al.* Materials and pathways of the organic carbon cycle through time // *Nat. Geosci.* — 2020. — Vol. 13, no. 8. — P. 535–546. — DOI: [10.1038/s41561-020-0563-8](https://doi.org/10.1038/s41561-020-0563-8).
- Gizé A. F., Macdonald R. Hydrocarbons act as ore fluid // *Geology.* — 1993. — Vol. 21. — P. 129–132.

- Glein C. R., Shock E. L. A geochemical model of non-ideal solutions in the methane–ethane–propane–nitrogen–acetylene system on Titan // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2013. — Vol. 115. — P. 217–240. — DOI: [10.1016/j.gca.2013.03.030](https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.030).
- Gold T. Terrestrial sources of carbon and earthquake outgassing // *J. Pet. Geol.* — 1979. — Vol. 1. — P. 3–19. — DOI: [10.1111/j.1747-5457.1979.tb00616.x](https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1979.tb00616.x).
- Gold T. The Origin of Natural Gas and Petroleum, and the Prognosis for Future Supplies // *Annu. Rev. Energy Environ.* — 1985. — Vol. 10, no. 1. — P. 53–77. — DOI: [10.1146/annurev.eg.10.110185.000413](https://doi.org/10.1146/annurev.eg.10.110185.000413).
- Gold T. The deep, hot biosphere // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* — 1992. — Vol. 89, no. 13. — P. 6045–6049. — DOI: [10.1073/pnas.89.13.6045](https://doi.org/10.1073/pnas.89.13.6045).
- Gottikh R. P., Pisotskiy B. I., Plotnikova I. N. Reduced fluids in the crystalline basement and the sedimentary basin (on an example of Romashkino and Verkhne-Chonskoye oil fields // *ARPN Journal of Earth Sciences.* — 2014. — Vol. 3. — P. 25–41. — DOI: [10.1016/j.gexplo.2008.11.041](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.11.041).
- He D., Wang X., Yang Y. *u dp*. Hydrothermal synthesis of long-chain hydrocarbons up to C_{>24} with NaHCO₃-assisted stabilizing cobalt // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* — 2021. — T. 118, № 51. — e2115059118. — DOI: [10.1073/pnas.2115059118](https://doi.org/10.1073/pnas.2115059118).
- Helgeson H. C., Knox A. M., Owens C. E. *u dp*. Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages Are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 1993. — T. 57, № 14. — P. 3295–3339. — DOI: [10.1016/0016-7037\(93\)90541-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90541-4).
- Helgeson H. C., Richard L., McKenzie W. F., *et al.* A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 2009. — Vol. 73, no. 3. — P. 594–695. — DOI: [10.1016/j.gca.2008.03.004](https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.004).
- Hsu C.-W., Marcon Y., Römer M., *et al.* Heterogeneous hydrocarbon seepage at Mictlan asphalt knoll of the southern Gulf of Mexico // *Mar. Pet. Geol.* — 2021. — Vol. 132. — P. 105185. — DOI: [10.1016/j.marpetgeo.2021.105185](https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105185).
- Huang F., Daniel I., Cardon H., *et al.* Immiscible hydrocarbon fluids in the deep carbon cycle // *Nat. Commun.* — 2017. — Vol. 8. — P. 15798. — DOI: [10.1038/ncomms15798](https://doi.org/10.1038/ncomms15798).
- Hunt J. M. *Petroleum Geochemistry and Geology.* — New York : W.H. Freeman, 1996. — P. 743.
- Ivanov K. S., Fedorov Y. N., Petrov L. A., *et al.* On the Nature of Oil Biomarkers // *Doklady Akademii Nauk.* — 2010. — Vol. 432. — P. 227–231.
- Ivanov K. S., Erokhin Y. V., Kudryavtsev D. A. Inorganic geochemistry of crude oils of northern Eurasia after ICP-MS data as a clear evidence for their deep origin. — 2021.
- Jin Z., Zhang L., Wang Y., *et al.* Using carbon, hydrogen and helium isotopes to unravel the origin of hydrocarbons in the Wujiaweizi area of the Songliao Basin, China // *Episodes.* — 2009. — Vol. 32, no. 3. — P. 167–176. — DOI: [10.18814/epiiugs/2009/v32i3/003](https://doi.org/10.18814/epiiugs/2009/v32i3/003).
- Kaminsky F. V., Voropaev S. A. Modern ideas about the genesis of the diamond // *Geochemistry.* — 2021. — Vol. 66, no. 11. — P. 993–1007. — DOI: [10.31857/s0016752521110030](https://doi.org/10.31857/s0016752521110030).
- Kaminsky F. V., Ryabchikov I. D., McCammon C. A., *et al.* Oxidation potential in the Earth's lower mantle as recorded by ferropiclsite inclusions in diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 2015. — Vol. 417. — P. 49–56. — DOI: [10.1016/j.epsl.2015.02.029](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.029).
- Karpov I. K., Zubkov V. S., Bychinsky V. A., *et al.* Detonation of heavy hydrocarbons in mantle flows // *Geology and geophysics.* — 1998. — Vol. 39, no. 6. — P. 754–762.
- Kenney J. F., Kutcherov V. A., Bendeliani N. A., *et al.* The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen–carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* — 2002. — Vol. 99, no. 17. — P. 10976–10981. — DOI: [10.1073/pnas.172376899](https://doi.org/10.1073/pnas.172376899).
- Kerridge J. F. Isotopic composition of carbonaceous-chondrite kerogen: evidence for an interstellar origin of organic matter in meteorites // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 1983. — Vol. 64, no. 2. — P. 186–200. — DOI: [10.1016/0012-821X\(83\)90203-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90203-0).
- Khomich V. G., Nemeth K., Boriskina N. G. Indicators of geodynamic control of the formation of mineral resources along a convergent plate margin: Sakhalin-South Kuril areas, Russia // *International Journal of Earth Sciences.* — 2020. — T. 109, № 8. — P. 2759–2772. — DOI: [10.1007/s00531-020-01923-8](https://doi.org/10.1007/s00531-020-01923-8).
- Kissin Y. V. Hydrocarbon components in carbonaceous meteorites // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 2003. — T. 67, № 9. —

- C. 1723–1735. — DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00982-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00982-1).
- Kolesnikov A., Kutcherov V. G., Goncharov A. F. Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions // *Nat. Geosci.* — 2009. — Vol. 2, no. 8. — P. 566–570. — DOI: [10.1038/ngeo591](https://doi.org/10.1038/ngeo591).
- Korzinsky D. S. On thermodynamics of open systems and phase rule // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1966. — Vol. 30. — P. 829–836.
- Krayushkin V. A. Non-biogenic nature of a giant gas and oil accumulation on the continental slope of the World Ocean // *Deep Oil.* — 2014. — Vol. 2. — P. 739–751.
- Krissansen-Totton J., Kipp M. A., Catling D. C. Carbon cycle inverse modeling suggests large changes in fractional organic burial are consistent with the carbon isotope record and may have contributed to the rise of oxygen // *Geobiology.* — 2021. — Vol. 19, no. 4. — P. 342–363. — DOI: [10.1111/gbi.12440](https://doi.org/10.1111/gbi.12440).
- Kropotkin P. N. Degassing of the Earth and the origin of hydrocarbons // *Int. Geol. Rev.* — 1985. — Vol. 27, no. 11. — P. 1261–1275. — DOI: [10.1080/00206818509466501](https://doi.org/10.1080/00206818509466501).
- Kudryavtsev N. A. Against the organic hypothesis of the origin of oil // *Oil industry.* — 1951. — Vol. 9. — P. 17–29.
- Kudryavtsev N. A. *Oil and Gas Genesis.* — Tr. VNIGRI, Nedra, L., 1973. — P. 216.
- Kusov B. R. *The Genesis of Some Carboniferous Minerals (From Methane to Diamond).* — 2nd ed. — Vladikavkaz : IPO SOIGSI, 2012.
- Kutcherov V. G., Krayushkin V. A. Deep-seated abiogenic origin of petroleum: From geological assessment to physical theory // *Rev. Geophys.* — 2010. — Vol. 48, no. 1. — DOI: [10.1029/2008rg000270](https://doi.org/10.1029/2008rg000270).
- Letnikov F. A., Dorogokupets P. I. To the question of the role of superdeep fluid systems of the Earth's core in endogenous geological processes // *Reports of the Academy of Sciences.* — 2001. — Vol. 378. — P. 535–537.
- Lifshits S. Deep fluids and their role in hydrocarbon migration and oil deposit formation exemplified by supercritical CO₂ // *Earth Environ. Sci. Trans. R. Soc. Edinb.* — 2021. — Vol. 112, no. 1. — P. 1–11. — DOI: [10.1017/S1755691021000013](https://doi.org/10.1017/S1755691021000013).
- Lobanov S. S., Chen P.-N., Chen X.-J., *et al.* Carbon precipitation from heavy hydrocarbon fluid in deep planetary interiors // *Nat. Commun.* — 2013. — Vol. 4. — P. 2446. — DOI: [10.1038/ncomms3446](https://doi.org/10.1038/ncomms3446).
- Lunine J. I., Lorenz R. Rivers, Lakes, Dunes, and Rain: Crustal Processes in Titan's Methane Cycle // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* — 2009. — Vol. 37, no. 1. — P. 299–320. — DOI: [10.1146/annurev.earth.031208.100142](https://doi.org/10.1146/annurev.earth.031208.100142).
- Managadze G. A new universal mechanism of organic compounds synthesis during prebiotic evolution // *Planet. Space Sci.* — 2007. — Vol. 55, no. 1. — P. 134–140. — DOI: [10.1016/j.pss.2006.05.024](https://doi.org/10.1016/j.pss.2006.05.024).
- Manning C. E., Shock E. L., Sverjensky D. A. The chemistry of carbon in aqueous fluids at crustal and upper-mantle conditions: experimental and theoretical constraints // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* — 2013. — Vol. 75. — P. 109–148. — DOI: [10.2138/rmg.2013.75.5](https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.5).
- Manuella F. C., Scribano V., Carbone S. Abyssal serpentinites as gigantic factories of marine salts and oil // *Marine and Petroleum Geology.* — 2018. — Vol. 92. — P. 1041–1055. — DOI: [10.1016/j.marpetgeo.2018.03.026](https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.03.026).
- Marakushev A. A., Paneyakh N. A., Marakushev S. A. Sulfide ore formation and its hydrocarbon specialization. — GEOS, M., 2014. — P. 184.
- Marakushev A. A. The origin of the Earth and the nature of its endogenous activity. — 1999. — P. 255.
- Marakushev A. A., Glazovskaya L. I., Marakushev S. A. Evolution of the iron-silicate and carbon material of carbonaceous chondrites // *Moscow University Geology Bulletin.* — 2013. — Vol. 68, no. 5. — P. 265–281. — DOI: [10.3103/S0145875213050074](https://doi.org/10.3103/S0145875213050074).
- Marakushev A. A., Marakushev S. A. PT facies of elementary, hydrocarbon, and organic substances in the C–H–O system // *Doklady Earth Sciences.* — 2006a. — Vol. 406, no. 1. — P. 141–147. — DOI: [10.1134/S10283334X0601034X](https://doi.org/10.1134/S10283334X0601034X).
- Marakushev A. A., Marakushev S. A. Factors of formation of carbon isotope anomalies in sedimentary rocks // *Bulletin of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.* — 2006b. — Vol. 7. — P. 2–4.
- Marakushev A. A., Marakushev S. A. Formation of oil and gas fields // *lithology and minerals.* — 2008a. — Vol. 5. — P. 505–521. — DOI: [10.1134/S0024490208050039](https://doi.org/10.1134/S0024490208050039).
- Marakushev A. A., Marakushev S. A. Earth's hydrogen respiration – its origin, geological and biological consequences // *Alternative energy and ecology.* — 2008b. — Vol. 1. — P. 156–174.
- Marakushev A. A., Marakushev S. A. Fluid Evolution of the Earth and Origin of the Biosphere // *Man and the Geosphere / ed. by I. V. Florinsky.* — New York : Nova Science Publishers Inc., 2010a. — P. 3–31. — (Earth Sciences in the 21ST Century Series). — DOI: [10.13140/2.1.4787.9363](https://doi.org/10.13140/2.1.4787.9363).

- Marakushev A. A., Marakushev S. A. Origin and Fluid Evolution of the Earth // Space and time. — 2010b. — Vol. 1. — P. 98–118.
- Marakushev A. A., Marakushev S. A. Genetic connection of oil deposits with deep alkaline magmatism // deep oil. — 2013. — Vol. 1, no. 10. — P. 1486–1497.
- Marakushev A. A., Perchuk L. L., Rast N., *et al.* Physico-chemical analysis of paragenesis of minerals: A review // Geological Journal. — 1966. — Vol. 5, no. 1. — P. 67–94. — DOI: [10.1002/gj.3350050107](https://doi.org/10.1002/gj.3350050107).
- Marakushev S. A., Belonogova O. V. The parageneses thermodynamic analysis of chemoautotrophic CO₂ fixation archaic cycle components, their stability and self-organization in hydrothermal systems // Journal of Theoretical Biology. — 2009. — Vol. 257, no. 4. — P. 588–597. — DOI: [10.1016/j.jtbi.2008.11.032](https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2008.11.032).
- Marakushev S. A., Belonogova O. V. The Divergence and Natural Selection of Autocatalytic Primordial Metabolic Systems // Origins of Life and Evolution of Biospheres. — 2013. — Vol. 43, no. 3. — P. 263–281. — DOI: [10.1007/s11084-013-9340-7](https://doi.org/10.1007/s11084-013-9340-7).
- Marakushev S. A., Belonogova O. V. Ideas and perspectives: Development of nascent autotrophic carbon fixation systems in various redox conditions of the fluid degassing on early Earth // Biogeosciences. — 2019. — Vol. 16, no. 8. — P. 1817–1828. — DOI: [10.5194/bg-16-1817-2019](https://doi.org/10.5194/bg-16-1817-2019).
- Marakushev S. A., Belonogova O. V. An inorganic origin of the “oil-source” rocks carbon substance // Georesursy. — 2021. — Vol. 23, no. 3. — P. 164–176. — DOI: [10.18599/grs.2021.3.19](https://doi.org/10.18599/grs.2021.3.19).
- Mastrogiuseppe M., Poggiali V., Hayes A. G., *et al.* Deep and methane-rich lakes on Titan // Nature Astronomy. — 2019. — Vol. 3, no. 6. — P. 535–542. — DOI: [10.1038/s41550-019-0714-2](https://doi.org/10.1038/s41550-019-0714-2).
- Matthewman R., Martins Z., Sephton M. A. Type IV kerogens as analogues for organic macromolecular materials in aqueously altered carbonaceous chondrites // Astrobiology. — 2013. — Vol. 13, no. 4. — P. 324–333. — DOI: [10.1089/ast.2012.0820](https://doi.org/10.1089/ast.2012.0820).
- McCollom T. M. Laboratory Simulations of Abiotic Hydrocarbon Formation in Earth’s Deep Subsurface // Rev. Mineral. Geochem. — 2013. — Vol. 75, no. 1. — P. 467–494. — DOI: [10.2138/rmg.2013.75.15](https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.15).
- McCollom T. M., Seewald J. S. A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2001. — Vol. 65, no. 21. — P. 3769–3778. — DOI: [10.1016/S0016-7037\(01\)00655-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00655-X).
- Mendeleev D. Entstehung und Vorkommen des materials // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. — 1877a. — T. 10. — C. 229.
- Mendeleev D. L’Origine du pétrole // Revue Scientifique. — 1877b. — Vol. VIII. — P. 409–416.
- Mendeleev D. The Principles of chemistry. Part 1. — 2nd English. — New York, USA : P. F. Collier, 1902.
- Mukhina E. D., Yu Kolesnikov A., Yu Serovaikii A., *et al.* Experimental Modelling of Hydrocarbon Migration Processes // J. Phys. Conf. Ser. — 2017. — Vol. 950, no. 4. — P. 042040. — DOI: [10.1088/1742-6596/950/4/042040](https://doi.org/10.1088/1742-6596/950/4/042040).
- Muslimov R. K., Plotnikova I. N. Replenishment of oil deposits from the position of a new concept of oil and gas formation // Georesursy. — 2019. — Vol. 21, no. 4. — P. 40–48. — DOI: [10.18599/grs.2019.4.40-48](https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.40-48).
- Nivin V. The Origin of Hydrocarbon Gases in the Lovozero Nepheline-Syenite Massif (Kola Peninsula, NW Russia), as Revealed from He and Ar Isotope Evidence // Minerals. — 2020. — Vol. 10, no. 9. — P. 830. — DOI: [10.3390/min10090830](https://doi.org/10.3390/min10090830).
- Odintsova A., Gvishiani A., Nakicenovic N., *et al.* The world’s largest oil and gas hydrocarbon deposits: ROSA database and GIS project development // Russian Journal of Earth Sciences. — 2018. — Vol. 18, no. 3. — P. 1–14.
- Oelkers E. H., Helgeson H. C., Shock E. L., *et al.* Summary of the Apparent Standard Partial Molar Gibbs Free Energies of Formation of Aqueous Species, Minerals, and Gases at Pressures 1 to 5000 Bars and Temperatures 25 to 1000 °C // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1995. — Vol. 24, no. 4. — P. 1401–1560. — DOI: [10.1063/1.555976](https://doi.org/10.1063/1.555976).
- Peña-Alvarez M., Brovarone A. V., Donnelly M.-E., *et al.* In-situ abiogenic methane synthesis from diamond and graphite under geologically relevant conditions // Nat. Commun. — 2021. — Vol. 12, no. 1. — P. 6387. — DOI: [10.1038/s41467-021-26664-3](https://doi.org/10.1038/s41467-021-26664-3).
- Petersilie I. A., Sørensen H. Hydrocarbon gases and bituminous substances in rocks from the Ilímaussaq alkaline intrusion, South Greenland: (Contribution to the Mineralogy of Ilímaussaq No. 18) // Lithos. — 1970. — Vol. 3, no. 1. — P. 59–76. — DOI: [10.1016/0024-4937\(70\)90088-5](https://doi.org/10.1016/0024-4937(70)90088-5).
- Pokrovskii V. A., Helgeson H. C. Solubility of petroleum in oil-field waters as a function of the oxidation state of the system // Geology. — 1994. — T. 22, № 9. — C. 851–854. — DOI: [10.1130/0091-7613\(1994\)022<0851:SOPIOF>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1994)022<0851:SOPIOF>2.3.CO;2).

- Porfir'yev V. B. Inorganic origin of petroleum // AAPG Bull. — 1974. — Vol. 58. — P. 3–33. — DOI: [10.1306/83D9136C-16C7-11D7-8645000102C1865D](https://doi.org/10.1306/83D9136C-16C7-11D7-8645000102C1865D).
- Potter J., Konnerup-Madsen J. A review of the occurrence and origin of abiogenic hydrocarbons in igneous rocks, Hydrocarbons in Crystalline Rocks // Geological Society London Special Publication. — 2003. — Vol. 214. — P. 151–173. — DOI: [10.1144/GSL.SP.2003.214.01.10](https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2003.214.01.10).
- Potter J., Rankin A. H., Treloar P. J. Abiogenic Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons in alkaline igneous rocks; fluid inclusion, textural and isotopic evidence from the Lovozero complex, N.W. Russia // Lithos. — 2004. — Vol. 75, no. 3. — P. 311–330. — DOI: [10.1016/j.lithos.2004.03.003](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.03.003).
- Potter J., Salvi S., Longstaffe F. J. Abiogenic hydrocarbon isotopic signatures in granitic rocks: Identifying pathways of formation // Lithos. — 2013. — Vol. 182/183. — P. 114–124. — DOI: [10.1016/j.lithos.2013.10.001](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.10.001).
- Quirico E., Bonal L., Beck P., *et al.* Prevalence and nature of heating processes in CM and C2-ungrouped chondrites as revealed by insoluble organic matter // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2018. — Vol. 241. — P. 17–37. — DOI: [10.1016/j.gca.2018.08.029](https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.029).
- Rezanov I. A. Biogenic oil from inorganic carbon // Genesis of hydrocarbon fluids and deposits / ed. by A. N. Dmitrievsky. — GEOS, 2006. — P. 103–111.
- Richard L., Helgeson H. C. Calculation of the thermodynamic properties at elevated temperatures and pressures of saturated and aromatic high molecular weight solid and liquid hydrocarbons in kerogen, bitumen, petroleum, and other organic matter of biogeochemical interest // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1998. — Vol. 62, no. 23. — P. 3591–3636. — DOI: [10.1016/S0016-7037\(97\)00345-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00345-1).
- Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures : tech. rep. — 1995. — P. 470. — DOI: [10.3133/b2131](https://doi.org/10.3133/b2131).
- Salvi S., Williams-Jones A. E. Alteration, HFSE mineralisation and hydrocarbon formation in peralkaline igneous systems: Insights from the Strange Lake Pluton, Canada // Lithos. — 2006. — Vol. 91, no. 1. — P. 19–34. — DOI: [10.1016/j.lithos.2006.03.040](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.040).
- Sanz-Robinson J., Brisco T., Warr O., *et al.* Advances in carbon isotope analysis of trapped methane and volatile hydrocarbons in crystalline rock cores // Rapid Commun. Mass Spectrom. — 2021. — Vol. 35, no. 20. — e9170. — DOI: [10.1002/rcm.9170](https://doi.org/10.1002/rcm.9170).
- Savelyeva V. B., Danilova Y. V., Shumilova T. G., *et al.* Epigenetic graphitization in the basement of the Siberian craton - evidence of the migration of hydrocarbon-enriched fluids in the paleoproterozoic // Dokl. Akad. Nauk. — 2019. — Vol. 486, no. 2. — P. 217–222. — DOI: [10.31857/s0869-56524862217-222](https://doi.org/10.31857/s0869-56524862217-222).
- Seewald J. S. Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions // Nature. — 1994. — Vol. 370, no. 6487. — P. 285–287. — DOI: [10.1038/370285a0](https://doi.org/10.1038/370285a0).
- Seewald J. S. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: constraints from mineral buffered laboratory experiments // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2001. — Vol. 65, no. 10. — P. 1641–1664. — DOI: [10.1016/s0016-7037\(01\)00544-0](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(01)00544-0).
- Seewald J. S., Benitez-Nelson B. C., Whelan J. K. Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1998. — Vol. 62, no. 9. — P. 1599–1617. — DOI: [10.1016/s0016-7037\(98\)00000-3](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(98)00000-3).
- Seewald J. S., Zolotov M. Y., McCollom T. Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2006. — Vol. 70, no. 2. — P. 446–460. — DOI: [10.1016/j.gca.2005.09.002](https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.002).
- Sephton M. A., Hazen R. M. On the origins of deep hydrocarbons // Rev. Mineral. Geochem. — 2013. — Vol. 75, no. 1. — P. 449–465. — DOI: [10.2138/rmg.2013.75.14](https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.14).
- Serovaiskii A., Dubrovinky L., Kutcherov V. Stability of a Petroleum-Like Hydrocarbon Mixture at Thermobaric Conditions That Correspond to Depths of 50 km // Minerals. — 2020. — Vol. 10, no. 4. — P. 355. — DOI: [10.3390/min10040355](https://doi.org/10.3390/min10040355).
- Serovaiskii A., Kutcherov V. Formation of complex hydrocarbon systems from methane at the upper mantle thermobaric conditions // Sci. Rep. — 2020. — Vol. 10, no. 1. — P. 4559. — DOI: [10.1038/s41598-020-61644-5](https://doi.org/10.1038/s41598-020-61644-5).
- Sherwood Lollar B., Lacrampe-Couloume G., Voglesonger K. *u dp.* Isotopic signatures of CH₄ and higher hydrocarbon gases from Precambrian Shield sites: A model for abiogenic polymerization of hydrocarbons // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 2008. — T. 72, № 19. — C. 4778–4795. — DOI: [10.1016/j.gca.2008.07.004](https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.004).
- Shirey S. B., Cartigny P., Frost D. J., *et al.* Diamonds and the geology of mantle carbon // Rev.

- Mineral. Geochem. — 2013. — Vol. 75, no. 1. — P. 355–421. — DOI: [10.2138/rmg.2013.75.12](https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.12).
- Shock E. L. Organic acid metastability in sedimentary basins // *Geology*. — 1988. — Vol. 16, no. 10. — P. 886. — DOI: [10.1130/0091-7613\(1988\)016<0886:oamisb>2.3.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016<0886:oamisb>2.3.co;2).
- Simonyan G. S., Pirumyan G. P. New judgment on the genesis of oil. — Yerevan, 2021. — P. 288.
- Sircar A. Hydrocarbon production from fractured basement formations // *Curr. Sci.* — 2004. — Vol. 87. — P. 147–151.
- Skufin P., Samarina V., Skufina T., *et al.* To the question about the origins of oil and oil exploration of the Arctic zone of the Russian Federation // *Int. J. Global Energy Issues*. — 2021. — Vol. 43, no. 2/3. — P. 99–113. — DOI: [10.1504/IJGEI.2021.115138](https://doi.org/10.1504/IJGEI.2021.115138).
- Sobolev N. V., Logvinova A. M., Tomilenko A. A., *et al.* Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N₂ and hydrocarbons in fluid inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2019a. — Vol. 266. — P. 197–219. — DOI: [10.1016/j.gca.2019.08.028](https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.08.028).
- Sobolev N. V., Tomilenko A. A., Bul'bak T. A., *et al.* Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and Olivine from diamondiferous peridotites from the udachnaya pipe in Yakutia, Russia // *Engineering*. — 2019b. — Vol. 5, no. 3. — P. 471–478. — DOI: [10.1016/j.eng.2019.03.002](https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.03.002).
- Sokol A. G., Tomilenko A. A., Bul'bak T. A., *et al.* Hydrogenation of carbon at 5.5–7.8 GPa and 1100–1400 °C: Implications to formation of hydrocarbons in reduced mantles of terrestrial planets // *Phys. Earth Planet. Inter.* — 2019. — Vol. 291. — P. 12–23. — DOI: [10.1016/j.pepi.2019.04.002](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2019.04.002).
- Sonin V. M., Bulbak T. A., Zhimulev E. I., *et al.* Synthesis of heavy hydrocarbons at the temperature and pressure of the Earth's upper mantle // *Reports of the Academy of Sciences*. — 2014. — Vol. 454, no. 1. — P. 84–88. — DOI: [10.7868/s0869565214010216](https://doi.org/10.7868/s0869565214010216).
- Sorokhtin N. O., Nikiforov S. L., Kozlov N. E. Crust-mantle branch of the global carbon cycle and origin of deep-seated hydrocarbons // *Vestn. MGTU*. — 2018. — Vol. 21, no. 1. — P. 61–79. — DOI: [10.21443/1560-9278-2018-21-1-61-79](https://doi.org/10.21443/1560-9278-2018-21-1-61-79).
- Spanu L., Donadio D., Hohl D., *et al.* Stability of hydrocarbons at deep Earth pressures and temperatures // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2011. — Vol. 108, no. 17. — P. 6843–6846. — DOI: [10.1073/pnas.1014804108](https://doi.org/10.1073/pnas.1014804108).
- Sverjensky D., Daniel I., Brovarone A. V. The Changing Character of Carbon in Fluids with Pressure // *Carbon in Earth's Interior*. Vol. 249. — American Geophysical Union, John Wiley & Sons, Inc. USA, 2020. — P. 259–269. — (Geophysical Monograph Series). — DOI: [10.1002/9781119508229.ch22](https://doi.org/10.1002/9781119508229.ch22).
- Sverjensky D., Stagno V., Huang F. Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle // *Nat. Geosci.* — 2014. — Vol. 7, no. 12. — P. 909–913. — DOI: [10.1038/ngeo2291](https://doi.org/10.1038/ngeo2291).
- Svyrotkin V. L., Pavlenkova N. I. World rift system and oil and gas belts of the planet // *deep oil*. — 2013. — Vol. 1, no. 10. — P. 1576–1585.
- Tao R., Zhang L., Tian M., *et al.* Formation of abiogenic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2018. — Vol. 239. — P. 390–408. — DOI: [10.1016/j.gca.2018.08.008](https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.008).
- Tassi F., Bonini M., Montegrossi G., *et al.* Origin of light hydrocarbons in gases from mud volcanoes and CH₄-rich emissions // *Chemical Geology*. — 2012. — Vol. 294/295. — P. 113–126. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2011.12.004](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.12.004).
- Timurziev A. I. Mantle sources of hydrocarbon generation: geological and physical signs and predictive and search criteria for mapping; patterns of oil and gas content of the subsoil as a reflection of the unloading of mantle hydrocarbon systems in the Earth's crust // *Deep Oil*. — 2013. — Vol. 1, no. 10. — P. 1498–1544.
- Tomilenko A. A., Chepurov A. A., Sonin V. M., *et al.* Composition of volatile components captured by diamonds during growth in a metal-carbon-silicate system at high pressure and temperature // *geokhimiya*. — 2021. — Vol. 66, no. 9. — P. 799–810. — DOI: [10.31857/s0016752521080082](https://doi.org/10.31857/s0016752521080082).
- Tomilenko A. A., Chepurov A. I., Sonin V. M., *et al.* The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-ironserpentine at 2 and 4 GPa and 1200 °C // *High Temp. High Press.* — 2015. — Vol. 44, no. 6. — P. 451–465.
- Vinogradoff V., Poggiali G., Raponi A., *et al.* Laboratory Investigations Coupled to VIR/Dawn Observations to Quantify the Large Concentrations of Organic Matter on Ceres // *Minerals*. — 2021. — Vol. 11, no. 7. — P. 719. — DOI: [10.3390/min11070719](https://doi.org/10.3390/min11070719).
- Wang X., Ouyang Z., Zhuo S. *u dp.* Serpentinization, abiogenic organic compounds, and deep life // *Science China Earth Sciences*. — 2014. — T. 57,

- № 5. — С. 878–887. — DOI: [10.1007/s11430-014-4821-8](https://doi.org/10.1007/s11430-014-4821-8).
- Weiss Y., Czas J., Navon O. Fluid inclusions in fibrous diamonds // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. — 2022. — Vol. 88. — P. 475–532. — DOI: [10.2138/rmg.2022.88.09](https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.09).
- Xia X., Gao Y. Validity of geochemical signatures of abiogenic hydrocarbon gases on Earth // *J. Geol. Soc.* — 2021. — Vol. 179. — P. 2021–077. — DOI: [10.1144/jgs2021-077](https://doi.org/10.1144/jgs2021-077).
- Zhao Z., Liu X. Abiogenic Hydrocarbons Generation Simulated by Fischer-Tropsch Synthesis under Hydrothermal Conditions in Ultra-deep Basins // *Acta Geologica Sinica – English Edition*. — 2022. — Vol. 96, no. 4. — P. 1331–1341. — DOI: [10.1111/1755-6724.14977](https://doi.org/10.1111/1755-6724.14977).
- Zubkov B. C., Stepanov A. N., Karpov I. K., *et al.* Thermodynamic model of the C–H system under conditions of high temperatures and pressures // *Geochemistry*. — 1998. — Vol. 1. — P. 95–101.
- Zubkov V. S. Patterns of distribution and hypotheses of the origin of condensed naphthides in igneous rocks of various geodynamic settings // *Geochemistry International*. — 2009. — Vol. 8. — P. 787–804. — DOI: [10.1134/S0016702909080011](https://doi.org/10.1134/S0016702909080011).