

## ДИСКУССИОННАЯ СТАТЬЯ

DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2021.3.19>

УДК 553.9:550.47.31

## Неорганическое происхождение углеродного вещества «нефтематеринских» пород

С.А. Маракушев\*, О.В. Белоногова

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия*

На основе неорганической концепции происхождения нефти рассмотрены взаимоотношения твердых фаз керогенов черных сланцев и жидкой нефти в физико-химических условиях типичной геобаротермы на шельфе Мексиканского залива. В условиях высокого флюидного давления двуокиси углерода ( $\text{CO}_2$ ) с понижением температуры и давления водорода происходит процесс трансформации нефти в керогены различной степени «зрелости» (регрессивный метаморфизм). Генерация керогена в породах черных сланцев протекает путем последовательного перехода через метастабильные равновесия жидкой нефти и псевдокристаллических керогенов (фазовое «замерзание» нефти). Восходящая миграция углеводородов (УВ) нефтяных флюидов, отчетливо фиксируемая в процессах восполнения запасов нефти в нефтяных залежах, сдвигает равновесие нефть ↔ кероген в сторону образования керогена. Это происходит при понижении химического потенциала водорода в результате процессов высокотемпературного карбоксилирования и низкотемпературной гидратации компонентов нефти с образованием «зрелых» и «незрелых» керогенов соответственно.

Рассмотрены фазовые взаимоотношения черносланцевых керогенов и жидкой нефти в гипотетических условиях высокого флюидного давления УВ генерирующихся в режиме геодинамического сжатия силикатных оболочек Земли в результате развития глубинного щелочного магматизма. Обосновывается, что снижение давления водорода в системе будет приводить к трансформации восходящих флюидных УВ в жидкую нефть, а при подъеме УВ флюидов к поверхности равновесие УВ ↔ нефть ↔ кероген будет сдвигаться в сторону образования нефти и керогена. Показано, что как в геодинамическом режиме сжатия, так и в режиме расширения мантии и коры, фиксация  $\text{CO}_2$  и гидратация являются основными геохимическими путями трансформации УВ нефти в кероген и, следовательно, мощнейшим геологическим механизмом образования черносланцевых формаций.

**Ключевые слова:** химические потенциалы, фазовые диаграммы, метастабильные равновесия, углеводороды, флюиды, нефть, кероген, черные сланцы, восполнение залежей, регрессивный метаморфизм, фиксация  $\text{CO}_2$ , гидратация

**Для цитирования:** Маракушев С.А., Белоногова О.В. (2021). Неорганическое происхождение углеродного вещества «нефтематеринских» пород. *Георесурсы*, 23(3), с. 164–176. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2021.3.19>

### Введение

Происхождение и эволюция углеродного вещества органо-минералогических ассоциаций, широко представленных даже в древних Архейских геологических породах (Alleon et al., 2019), являются фундаментальными проблемами. Эти проблемы нашли свое отражение в альтернативных концепциях образования нефти и керогена черных сланцев, и оказались особенно актуальными в последние несколько лет, в связи с тем, что черные сланцы стали объектами коммерческой добычи. Согласно наиболее признанной осадочно-миграционной («биогенной») концепции, образование нефти в углеродных «материнских породах» обусловлено дегенерацией (катагенезом) керогена и битума в условиях повышения температуры и увеличения глубины захоронения в осадочных бассейнах (Губкин, 1975; Тиссо, Вельте, 1981; Петров, 1984; Вассоевич, 1986; Hunt, 1996; Tissot, 2003; Конторович, 2004; Vandenbroucke, Largeau, 2007; Bjørlykke, 2015). Считается, что фоссилизированное органическое вещество – важнейший, и, скорее всего, единственный источник нефти в земной коре (Конторович, Вышемирский,

1997; Curiale, Curtis, 2016), а сам процесс генерации нефти происходит в главной фазе (зоне) нефтеобразования («нефтяном окне») при температуре от 80 до 150–180 °С путем термического и каталитического «крекинга» керогена и битума с образованием низкомолекулярных компонентов нефти (Тиссо, Вельте, 1981; Конторович, Меленевский, 1988; Hunt, 1996).

В фундаментальной работе Ричарда Хелгесона с соавторами (Helgeson et al., 2009) приводится термодинамическое обоснование геохимической и геологической альтернативы традиционной неравновесной «крекинг» парадигме генерации нефти в углеводородных «материнских» породах. Этой альтернативой является неконгруэнтное плавление керогена с увеличением глубины захоронения органического вещества. Равновесные фазовые взаимоотношения нефти, битумов и керогенов различной степени окисления, приведенные в этих расчетах, рассматриваются на основе осадочно-миграционной концепции нефтидогенеза, и предполагается, что созревание керогена и нефтеобразование являются неизбежными последствиями редокс реакций диспропорционирования, вызванных прогрессивным метаморфизмом пород органо-углеродного (биогенного) сырья с увеличением давления и температуры. Согласно этой концепции общая последовательность событий должна выглядеть следующим образом:

\* Ответственный автор: Сергей Алексеевич Маракушев  
e-mail: marak@cat.icp.ac.ru

© 2021 Коллектив авторов

захороненное органическое вещество → углеродные сланцы (керогены, битума) → (нефть, газ) при достаточно неестественном погружении исходного органического вещества в область высоких глубин, температур и литостатических давлений.

Однако неорганическая концепция происхождения нефти (Менделеев, 1949; Кудрявцев, 1951, 1973; Porfir'ev, 1974; Кропоткин, 1986; Gold, 1992; Летников, 2005; Тимурзиев, 2007; Маракушев, Маракушев, 2008; Kutcherov, Krauyushkin, 2010; Симонян, 2016; Муслимов и др., 2019) постулирует глубинный неорганический источник углерода нефти, вместо поверхностного – биогенного. Тогда при понижении температуры и давления последовательность событий должна идти в обратном направлении (процесс обратный экспериментальному пиролизу): эндогенные углеводороды → (нефть, газ) → углеродные сланцы (керогены, битума, асфальтены) → шунгит → графит (регрессивный метаморфизм). В настоящей работе анализируются термодинамические равновесные соотношения фаз жидкой нефти и твердого керогена черных сланцев, и обосновывается последовательность трансформации углеродного вещества в процессе подъема глубинных флюидов к поверхности Земли.

### Методический подход

Примененный в настоящей работе парагенетический анализ системы С–Н–О основан на методе термодинамических потенциалов (Гиббс, 1950; Korzhinskii, 1959), позволяющий исследовать систему геохимических органо-минеральных фаций (областей термодинамической устойчивости) (Marakushev, Perchuk, 1966; Marakushev, Belonogova, 2009). Основой исследования является правило фаз Гиббса, согласно которому число степеней свободы равновесной термодинамической системы равно количеству независимых компонентов системы плюс два за вычетом числа фаз. Правило фаз не ограничивается рассмотрением экстенсивных параметров системы и поэтому в полном виде применимо к открытым системам, для которых независимым параметром является химический потенциал (Korzhinskii, 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. Термодинамические расчеты основаны на предположении, что необратимые реакции, которые управляют метаморфическим процессом, протекают в соответствии со вторым законом термодинамики к состоянию метастабильного равновесия, которое совпадает с метастабильным минимумом свободной энергии Гиббса для системы. Нефти, битумы и керогены рассматриваются как вещества, имеющие свои собственные термодинамические характеристики и способные образовывать стехиометрические фазы в фазовом пространстве давлений температур и химических потенциалов веществ окружающей среды. Соответственно, как легкие, так и тяжелые нефти ( $C_{8,8}H_{16,9}$ ,  $C_{7,7}H_{14,2}$ ,  $C_{7,6}H_{13,0}$ ,  $C_{7,9}H_{12,2}$ ,  $C_{8,1}H_{11,5}$ ) могут находиться в стехиометрическом фазовом равновесии с твердыми фазами керогенов ( $C_{128}H_{68}O_7$  и  $C_{292}H_{288}O_{12}$ ), а также с газовой фазой УВ (алканы ( $C_nH_{2n+2}$ )) согласно уравнениям:  $8,8C_nH_{2n+2} = nC_{8,8}H_{16,9} + (8,8+0,35n)H_2$ ,  $7,7C_nH_{2n+2} = nC_{7,7}H_{14,2} + (7,7+0,6n)H_2$ ,  $7,6C_nH_{2n+2} =$

$nC_{7,6}H_{13} + (7,6+1,1n)H_2$ ,  $7,9C_nH_{2n+2} = nC_{7,9}H_{12,2} + (7,9+1,8n)H_2$ ,  $8,1C_nH_{2n+2} = nC_{8,1}H_{11,5} + (8,1+2,35n)H_2$ . Керогены с относительно высокими Н/С обычно являются аморфными, однако кристалличность керогена увеличивается с уменьшением Н/С керогена в процессе «созревания», благодаря увеличению размера ароматических кластеров внутри структур, а в работе (Helgeson et al., 2009) было показано, что рассмотрение вместо кристаллических компонентов твердых растворов керогена оказывает незначительное влияние на результаты термодинамических расчетов. Рассмотренные идеализированные структуры керогенов принадлежат к системе С–Н–О, в которой не рассматриваются азот и серосодержащие гетероциклы – пирролин, пирролидин и тиофен, обычно являющимися стабильными функциональными группами керогена.

Для вычисления химических потенциалов водорода при соответствующих им температурах использовались диаграммы фугитивности водорода (Helgeson et al., 2009, Fig. 21, 23), а из диаграммы (Helgeson et al., 2009, Fig. 5) в точке пересечения прямых были определены химические потенциалы газовых кислорода ( $\mu_{O_2} = -402.64$  кДж/моль) и водорода ( $\mu_{H_2} = -15.69$  кДж/моль) при температуре 150 °С и давлении 830 бар, связанные с фугитивностью ( $f$ ), согласно уравнениям  $\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + 2,303 RT \log f_{O_2}$  и  $\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^0 + 2,303 RT \log f_{H_2}$ , где  $\mu_{H_2}^0$  и  $\mu_{O_2}^0$  относятся к химическим потенциалам газовых  $H_2$  и  $O_2$  в стандартном состоянии,  $R$  – газовая постоянная (8,3145 Дж/моль · К), а  $T$  – температура в кельвинах. В работе использованы  $P$ - $T$  параметры типичной геобаротермы побережья Мексиканского залива США из работы (Helgeson et al., 2009). Уравнения реакций, представленные на диаграмме (Fig. 5) можно записать как систему алгебраических уравнений:  $14,545P + 3,5O_2 = K + 88,909H_2$ ,  $P + 8,8O_2 = 8,8CO_2 + 8,45H_2$ ,  $K + 124,5O_2 = 128CO_2 + 34H_2$ , где  $P = C_{8,8}H_{16,9}$  (нефть),  $K = C_{128}H_{68}O_7$  («зрелый» кероген). Для каждой реакции можно записать выражение свободной энергии реакции через энергии образования этих веществ. Например:  $\Delta G_r = \Delta G_k + 88,909\Delta H_2 - 14,545\Delta G_p + 3,5\Delta O_2$  в состоянии равновесия  $3,5\Delta O_2 = (\Delta G_k - 14,545\Delta G_p) + 88,909\Delta H_2$ , где  $\Delta G_r$  – свободная энергия реакции, а  $\Delta G_p$  и  $\Delta G_k$  – свободные энергии образования нефти и керогена при 150 °С и давлении 830 бар, соответственно. Зная химические потенциалы  $O_2$  и  $H_2$ , можно вычислить свободную энергию реакции, в данном случае  $\Delta G_r = \Delta G_k - 14,545\Delta G_p$ , и так для каждой реакции. Полученная система алгебраических уравнений решается обычным способом подстановки. Таким образом, были определены свободные энергии образования кристаллического керогена ( $K_2$ ), жидких нефти и воды, углекислого газа и газообразных УВ: метана, этана этилена, ацетилен, пропана, бутана, гексана и декана при 150 °С и давлении 830 бар (таблица).

### Результаты и их обсуждение

На диаграмме составов С–О–Н (рис. 1) приведены средние элементные составы организмов в различных биологических таксонах (Vandenbroucke, Largeau, 2007; Ермаков, Ковальский, 2018), в том числе в континентальных растениях, планктоне и морских водорослях, считающихся главным источником ОВ «нефтематеринских» пород («oil-source» rocks). Кероген определяется как нерастворимое осадочное органическое вещество

Соединение	ΔG (кДж/моль)	Соединение	ΔG (кДж/моль)	Соединение	ΔG (кДж/моль)
Кероген (к)	-964.78	CO <sub>2</sub> (г)	-395.0	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-31.79
Нефть (ж)	-65.35	CH <sub>4</sub> (г)	-23.74	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	-16.1
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	-0.41	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г)	-39.84	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г)	-47.89
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (г)	-64.0	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> (г)	-96.19	H <sub>2</sub> O (ж)	-215.6

Таблица. Свободные энергии образования Гиббса кристаллического керогена (C<sub>128</sub>H<sub>68</sub>O<sub>7</sub>), газообразных углеводородов и углекислого газа (CO<sub>2</sub>), жидких нефти (C<sub>8,8</sub>H<sub>16,9</sub>) и воды (H<sub>2</sub>O) при температуре 150 °C и давлении 830 бар

(геополимер), способное генерировать нефть, и исследование его элементного состава позволило выделить три их типа, обозначенные на диаграмме (рис. 1) как I, II и III (Тиссо, Вельте, 1981). Считается, что источником органического вещества керогена типа I с высоким отношением Н/С являются озерные водоросли, керогена типа II – морской планктон, водоросли, наземные растения, керогена типа III с самым низким соотношением Н/С – наземные растения и животные (Tissot, Welte, 2013; Sephton, Hazen, 2013; Huang et al., 2018). Общепринято, что с уменьшением соотношения Н/С происходит «созревание» нефти и керогенов – «незрелые» керогены превращаются в «зрелые». Схематическое изображение идеализированных структур керогенов типа II («незрелый» кероген) и типа III

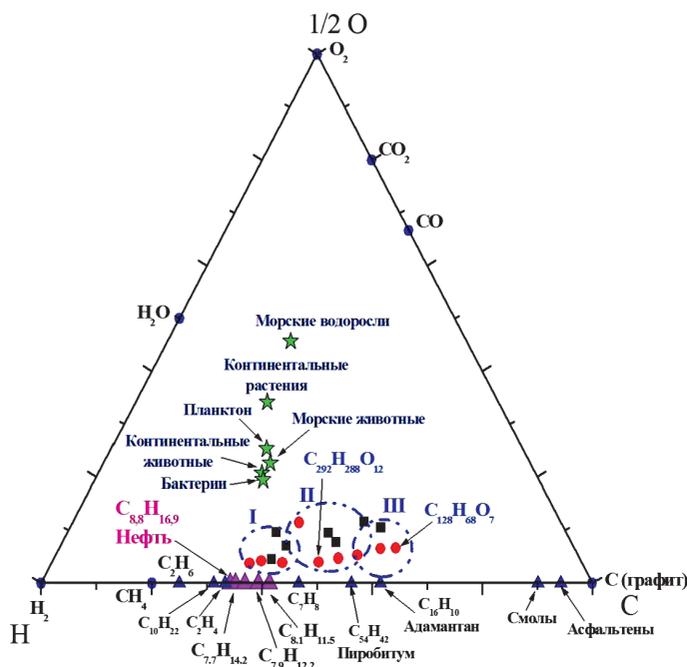


Рис. 1. Фазовая диаграмма C–O–H составов живых организмов (сухое вещество), нефтей и керогенов. Атомное количество кислорода в исследуемых веществах увеличено в два раза. Средние составы пяти типов сырых нефтей по данным (Helgeson et al., 2009) обозначены крупными розовыми треугольниками в последовательности уменьшения Н/С отношения: C<sub>8,8</sub>H<sub>16,9</sub> → C<sub>7,7</sub>H<sub>14,2</sub> → C<sub>7,6</sub>H<sub>13,0</sub> → C<sub>7,9</sub>H<sub>12,2</sub> → C<sub>8,1</sub>H<sub>11,5</sub>. Углеводороды – темно-синие треугольники. Звезды – элементный состав континентальных и морских растений и животных, планктона и бактерий по данным (Vandenbroucke, Largeau, 2007; Ермаков, Ковальский, 2018). Красные кружки – составы идеализированных природных керогенов из работы (Helgeson et al., 2009). Черные квадраты – составы экспериментальных высокотемпературных керогенов (Huang et al., 2018). Три группы керогенов в соответствии с классификацией Тиссо окружены пунктирными кругами и обозначены римскими цифрами (I, II, III). Состав пиробитума по (Helgeson et al., 2009), смолы и асфальтены по (Tissot, 2003).

(«зрелый»), рассматриваемых в настоящей работе, представлено на рис. 2. Состав пяти типов нефтей, согласно (Helgeson et al., 2009), расположен на диаграмме между составами алканов и конденсированных УВ, и их средний состав изменяется от высоко-парафинистых (с наиболее высоким отношением Н/С) до ароматико-нафтеновых (с низким Н/С) сырых нефтей в соответствии с классификацией Тиссо (Tissot, Welte, 2013).

Осадочно-миграционная концепция постулирует, что нефть, битум, шунгит, графит и т.п. образуются исключительно из углерода керогенов (продуктов распада биологического вещества), тогда как в неорганической концепции, наоборот: в результате деградации нефти, сконцентрированной в залежах в результате подъема флюидного неорганического углеводородного вещества, образуются битума и керогены черных сланцев. Другими словами или нефть образуется из керогена (органическая концепция), или кероген из нефти (неорганическая концепция). Согласно неорганической концепции УВ устойчивы в высоких термобарических условиях и находятся в метастабильном состоянии в земной коре и верхней мантии (Карпов и др., 1998; Зубков, 2005; Маракушев, Маракушев, 2006а; Kolesnikov et al., 2017). При их подъеме к поверхности формируются залежи нефти, регрессивный (ретроградный) метаморфизм которых приводит к постоянному уменьшению в них отношения Н/С. Таким образом, в первую очередь образуются легкие (парафиновые), затем тяжелые (ароматико-нафтеновые) нефти, «зрелые» и «незрелые» керогены, битума, диамантоиды, асфальтены и, наконец, графит (рис. 1). Соответственно состав «первичной» высокопарафинистой нефти должен быть наиболее близок к составу алканов (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>).

На основе термодинамических характеристик веществ из работы (Helgeson et al., 2009), рассчитанных для физико-химических условий геобаротермы на шельфе Мексиканского залива построена диаграмма химический потенциал водорода–температура (рис. 3), где представлены термодинамические соотношения пяти фаз: «незрелого» (C<sub>292</sub>H<sub>288</sub>O<sub>12</sub>) и «зрелого» (C<sub>128</sub>H<sub>68</sub>O<sub>7</sub>) псевдокристаллических керогенов (K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub>, соответственно), газообразного CO<sub>2</sub> (г), жидкой воды (H<sub>2</sub>O) и типичного представителя сырой нефти жидкого алкана 2-метилпентана (2-МП,

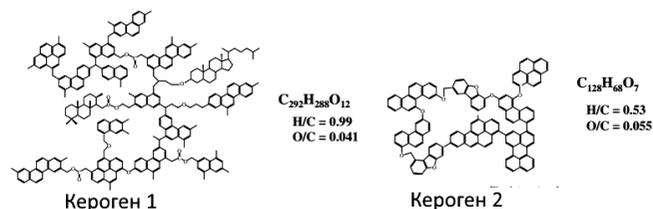


Рис. 2. Структуры идеализированных псевдокристаллических «незрелого» (K<sub>1</sub> – C<sub>292</sub>H<sub>288</sub>O<sub>12</sub>) и «зрелого» (K<sub>2</sub> – C<sub>128</sub>H<sub>68</sub>O<sub>7</sub>), керогенов согласно (Helgeson et al., 2009)

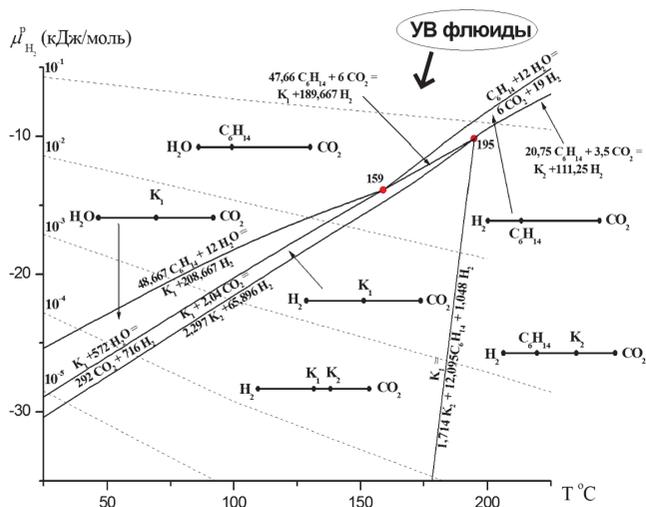


Рис. 3. Диаграмма температура (T) – химический потенциал газообразного водорода ( $\mu_{H_2}$ ), демонстрирующая метастабильные фазовые отношения псевдокристаллических керогенов  $K_1$  и  $K_2$ , газообразного  $CO_2$ , жидкой  $H_2O$  и представителя жидких алканов 2-метилпентана (2-МП,  $C_6H_{14}$ ) в системе C–H–O. Линии – моновариантные трехфазные равновесия, разделяющие дивариантные поля устойчивости (фации) веществ. Точки, обозначенные значением температуры – невариантные четырехфазные равновесия. Термодинамические характеристики веществ в P-T условиях типичной геобаротермы на шельфе Мексиканского залива США из работы (Helgeson et al., 2009). Фугитивность  $CO_2$  определяет флюидное окружающее давление 830 бар. Логарифмы активности жидкой воды ( $H_2O$ ) и 2-метилпентана (2-МП,  $C_6H_{14}$ ), а также твердых «зрелого» ( $K_2$ ,  $C_{128}H_{68}O_7$ ) и «незрелого» ( $K_1$ ,  $C_{292}H_{288}O_{12}$ ) керогенов равны единице для чистого жидкого и твердого вещества, соответственно. Парагенезисы в дивариантных фациях представлены на линейных диаграммах. Пунктирные линии ( $10^n$ ) – изобары фугитивности молекулярного водорода.

$C_6H_{14}$ ). В этом фазовом пространстве химической системы C–O–H водород, являясь химическим потенциалом, переходит из экстенсивных параметров в интенсивные, а система становится двухкомпонентной (C–O). Согласно правилу фаз число степеней свободы (C) в равновесной термодинамической системе равно числу независимых компонентов (K) минус число фаз (Ф) плюс два внешних фактора (давление и температура):  $C = K - \Phi + 2$ . Таким образом, в рассматриваемой системе невариантные равновесия являются четырехфазными, моновариантные – трехфазными, а дивариантные поля устойчивости (фации) – двухфазными (обозначены линейными парагенезисами). Нонвариантные парагенезисы четырех фаз (точки на диаграмме, при температурах 159 и 195 °C) соответствуют метастабильным равновесиям:  $C_{292}H_{288}O_{12} + 119,789H_2O = 37,684C_6H_{14} + 65,895CO_2$  и  $C_{292}H_{288}O_{12} = 1,705C_{128}H_{68}O_7 + 12,291C_6H_{14} + 0,033CO_2$ . Каждое невариантное равновесие координируется четырьмя трехфазными моновариантными равновесиями, разделяющими дивариантные двухфазные фации.

При восходящей миграции в трещиноватые пористые породы УВ флюиды, оказывающиеся в условиях ниже своих критических P-T параметров, становятся жидкостью. УВ фация, представленная парафиновым компонентом нефти жидким 2-метилпентаном (2-МП), занимает широкое пространство в условиях высокого химического

потенциала водорода ( $\mu_{H_2}$ ) (верхнее поле диаграммы, рис. 3). При его понижении в высокотемпературной области происходит гидратация 2-МП с образованием  $CO_2$  и его карбоксилирование с образованием «зрелого» (низкое отношение H/C) керогена ( $K_2$ ). В целом этот химический процесс является суммой ряда реакций, приводящих к фазовому переходу с появлением высокотемпературного метастабильного парагенезиса двух фаз – жидкого 2-МП и кристаллического «зрелого» керогена  $K_2$ . При дальнейшем понижении температуры фаза жидкого УВ исчезает с появлением фации с парагенезисом керогенов  $K_1$  и  $K_2$ . В области температур ниже невариантного парагенезиса при 159 °C трансформация 2-МП в «незрелый» (высокое отношение H/C) кероген ( $K_1$ ) определяется, главным образом равновесием гидратации алканов:  $48,667C_6H_{14} + 12H_2O = K_1 + 208,667H_2$ . В целом диаграмма (рис. 3) представляет собой термодинамическую модель трансформации жидких УВ в органическое вещество черных сланцев в области температур, значительно превышающих температуры традиционного «нефтяного окна», и этот температурный диапазон, видимо, может быть существенно расширен (напр., Serovaiskii et al., 2020). Таким образом, при восходящей миграции УВ нефтяных флюидов, отчетливо фиксируемой, например, в процессах восполнения запасов нефти в нефтяных залежах (напр., Муслимов и др., 2019), в результате процесса высокотемпературной фиксации  $CO_2$  и низкотемпературной гидратации УВ нефти образуются «зрелые» и «незрелые» керогены, соответственно.

Однако в большинстве нефтидо-проявлений трансформация нефти и керогена происходит главным образом при более низких температурах «нефтяного окна» от 60 до 180 °C (Тиссо, Вельте, 1981; Вассоевич, 1986; Конторович, Меленевский, 1988; Hunt, 1996; Конторович, 2004). Такое снижение температурного режима связано с различием термодинамических свойств жидких нефтей и алканов. Дело в том, что фация жидкой углеводородной фазы, представленная на диаграмме (рис. 3) чистым 2-МП, смещается в область более низкой температуры и фугитивности водорода по мере того, как активность 2-МП снижается до его активности в гипотетической нефти ( $C_{8,8}H_{16,9}$ ), соответствующей минимальному значению свободной энергии Гиббса в стехиометрическом фазовом равновесии нефть ↔ кероген (Helgeson et al., 2009). Т.е. замена углеводородной фазы фазой сырой нефти (алифатически обогащенная нефть со средним составом  $C_{8,8}H_{16,9}$ , что соответствует H/C = 1,92 и O/C = 0) оказывает существенное влияние на положение невариантных точек и исходящих из них моновариантных равновесий, которые перемещаются, как показано на диаграмме (рис. 4) в область более низких значений температур (100 и 128 °C) и химических потенциалов водорода. В этом температурном режиме при понижении химического потенциала водорода происходят метастабильные фазовые переходы жидкой нефти в твердые «зрелый» ( $K_2$ ) и «незрелый» ( $K_1$ ) керогены в результате процессов фиксации  $CO_2$  и гидратации нефти, соответственно. Например, высокотемпературное равновесие карбоксилирования жидкого 2-метилпентана ( $20,75C_6H_{14} + 3,5CO_2 = K_2 + 111,25H_2$ ) (рис. 3) заменяется равновесием фиксации  $CO_2$  нефтью ( $14,148C_{8,8}H_{16,9} (нефть) + 3,5CO_2 = K_2 + 85,548H_2$ ), которое наблюдается уже в области температур «нефтяного окна» (рис. 4).

Равновесие  $C_{292}H_{288}O_{12}$  ( $K_1$ ) =  $1,71C_{128}H_{68}O_7$  ( $K_2$ ) +  $8,31C_{8,8}H_{16,9} + 15,65H_2$  разделяет низкотемпературную фацию с парагенезисом «незрелый» кероген ( $K_1$ ) – «зрелый» кероген ( $K_2$ ) и высокотемпературную фацию с парагенезисом «зрелый» кероген – нефть (рис. 4). В работе (Helgeson et al., 2009) эти взаимоотношения фаз на основе биогенной концепции трактуются, как процесс прогрессивного неконгруэнтного плавления «незрелого» кристаллического керогена с образованием жидкой нефти и «зрелого» кристаллического керогена с увеличением глубины и температуры. В предлагаемой нами неорганической интерпретации этот фазовый переход с понижением температуры ниже 128 °С на глубинах около 3 км можно назвать регрессивным фазовым «замерзанием» жидкой нефтяной фазы с образованием парагенезиса кристаллических фаз «зрелого» и «незрелого» керогенов. В целом падение температуры и химического потенциала водорода приводит к фазовому «замерзанию» жидкой нефти и ее дегидрогенизации (реакции карбоксилирования и гидратации) с образованием твердых фаз керогенов различной степени «зрелости» (рис. 4).

Рассмотрим взаимоотношения трех фаз – жидкой нефти, газообразного  $CO_2$  и твердого керогена при температуре 150 °С на диаграмме химический потенциал водорода ( $\mu_{H_2}$ ) – химический потенциал кислорода ( $\mu_{O_2}$ ) (рис. 5). Кислород и водород в этой системе являются интенсивными параметрами, и, следовательно, рассматриваемая трехкомпонентная система С–Н–О становится однокомпонентной. В фазовом пространстве этих химических потенциалов метастабильный парагенезис трех фаз – жидкой нефти, кристаллического «зрелого»  $K_2$  и газообразного  $CO_2$  – представляет собой неинвариантную точку, тогда как моновариантные равновесия разделяют области их

термодинамической устойчивости. Кристаллический кероген в отличие от жидкой нефти и газового  $CO_2$  не может находиться в парагенезисе с жидкой водой, и, поэтому, согласно (Helgeson et al., 2009), при внезапном контакте «зрелого» керогена с водой в этих  $P$ - $T$  условиях он должен необратимо с ней взаимодействовать с образованием  $CO_2$  и/или нефти. Однако более вероятен обратный сценарий, когда происходит гидратация нефти. Например, образование рассматриваемого «зрелого» керогена при температуре 150 °С и давлении 830 бар, сопровождаемое водородной дегазацией термодинамически благоприятно:  $14,545C_{8,8}H_{16,9} + 7H_2O = C_{128}H_{68}O_7 + 95,905H_2$ ,  $\Delta G^p_T = -9,81$  кДж.

При понижении флюидного давления водорода (формирование окислительной среды) фаза жидкой нефти будет трансформироваться в фазу твердого керогена. Кроме того, восходящие УВ флюиды, обуславливающие подток нефти в залежи (Касьянова, 2010; Бочкарев, Бочкарев, 2017; Муслимов и др., 2019), будут постоянно сдвигать равновесие нефть ↔ «зрелый» кероген в сторону образования керогенов и далее – битумов, асфальтенов и самородного углерода (рис. 1). Такой процесс наблюдается в настоящее время, например, при восполнении запасов разрабатываемых нефтяных месторождений Южно-Татарского свода (Муслимов, Плотникова, 2019).

Согласно представлениям А.А. Маракушева эволюцию Земли определяет импульсная дегазация ее жидкого ядра вдоль структур дислокации твердых силикатных оболочек, которая проявлялась различно в зависимости от геодинамических обстановок, господствовавших в коре и мантии (Маракушев, 1999; Marakushev, Marakushev, 2010; Маракушев, Маракушев, 2010; Marakushev, Belonogova, 2019). Генерации водно-углекислых флюидов способствует обстановка растяжения земной коры, снижающая флюидное давление благодаря селективной миграции из флюидов в атмосферу водорода, как наиболее мобильного компонента. В результате кислородные компоненты в них становятся доминирующими над водородом, так что диспропорционирование компонентов приводит к генерации углекислых водных флюидов согласно реакции между компонентами  $H_2 + 2CO = H_2O + 0,5CO_2 + 1,5C$ .

Существенный перелом в магматизме связан с переходом к циклам сжатия подвижных мантийных структур, что препятствует миграции водорода, возрастающее давление которого приводит к ликвационной несмесимости в магмах, создающей антидромное развитие магматизма, принципиально отличного от гомодромного, где состав вулканических продуктов меняется от щелочных к кислым. Водород, создающий возможность антидромного магматического развития с последовательным понижением в магмах содержания кремния и алюминия и увеличением роли рудных и других металлов, является в то же время фактором нарастания щёлочности магм. Под высоким флюидным давлением водорода происходит синтез УВ ( $2CO + 5H_2 = 2H_2O + C_2H_6$ ,  $8CO + 17H_2 = 8H_2O + C_8H_{18}$  и др.) и разложение кислородных кислотных компонентов флюидов ( $H_2CO_3 + 4H_2 = 3H_2O + CH_4$  и др.), что создает щелочной уклон в магматизме. Таким образом, зарождение и формирование залежей нефти, очевидно, происходило в условиях геодинамического режима сжатия оболочек Земли при высоком флюидном давлении УВ, зарождающихся в очагах магматической дифференциации.

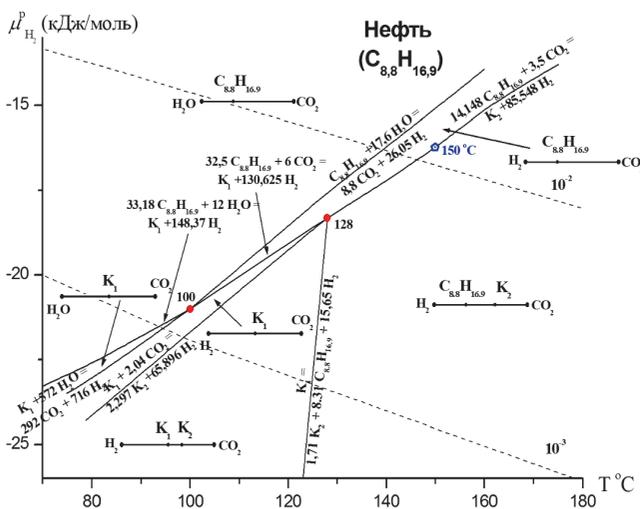


Рис. 4. Диаграмма температура ( $T$ ) – химический потенциал газообразного водорода ( $\mu_{H_2}$ ), демонстрирующая метастабильные фазовые отношения твердых керогенов и сырой нефти ( $C_{8,8}H_{16,9}$ ) в системе С–Н–О в температурном режиме «нефтяного окна». Рассчитанный логарифм активности нефти соответствует логарифму активности жидкого метилпентана – 0,76 и 0,86 при 150 и 200 °С, соответственно (Helgeson et al., 2009). Логарифмы активности жидкой воды ( $H_2O$ ) и нефти ( $C_{8,8}H_{16,9}$ ), а также псевдокристаллических «зрелого» ( $C_{128}H_{68}O_7$ ) ( $K_2$ ) и «незрелого» ( $C_{292}H_{288}O_{12}$ ) ( $K_1$ ) керогенов равны единице для чистого жидкого и твердого вещества, соответственно. Остальные обозначения приведены на рис. 3.

В истории Земли этот режим отражен в виде периодичности нефтеобразования (коррелирующийся с частотой инверсий геомагнитного поля) (Конторович, Вышемирский, 1997; Маракушев, Маракушев, 2008), когда совместно с нефтяными и битуминозными фазами отлагались рудоносные металлы в результате эволюционного преобразования общей для них флюидной системы. Метастабильные равновесные взаимоотношения фаз, рассмотренные на диаграммах (рис. 3, 4, 5), устанавливаются при высоком флюидном давлении  $\text{CO}_2$  в условиях моделирующих современные нафтидо-проявления шельфа Мексиканского залива. В подобных условиях происходили и происходят фиксация  $\text{CO}_2$ , окисление и гидратация компонентов нефтей с образованием черносланцевых концентраций углерода, однако само формирование нефтяных залежей видимо происходило в условиях высокого флюидного давления УВ.

Теперь рассмотрим фазовые соотношения УВ флюидов, жидкой нефти и твердого керогена при гипотетическом флюидном давлении УВ (сумме парциальных давлений) 830 бар и температуре 150 °C на диаграмме химических потенциалов водорода ( $\mu_{\text{H}_2}$ ) и кислорода ( $\mu_{\text{O}_2}$ ) (рис. 6). В фазовом пространстве этих химических потенциалов метастабильный парагенезис трех фаз – жидкой нефти, кристаллического «зрелого» керогена ( $\text{K}_2$ ) и газообразных УВ – представляет собой неинвариантную точку, тогда как моновариантные равновесия разделяют области их термодинамической устойчивости. Моновариантное равновесие между УВ и нефтью при  $\mu_{\text{H}_2} = -15.69$  кДж представляет собой сумму метастабильных стехиометрических равновесий отдельных алканов с нефтью с общей формулой  $8.8\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = n\text{C}_{8.8}\text{H}_{16.9} + (8.8+0.35n)\text{H}_2$ . Таким образом, первичная нефть имеет состав близкий к алканам. Экспериментально показано, что в подобных гидротермальных условиях (выше равновесия образования воды, рис. 6) n-алканы также находятся в метастабильных фазовых равновесиях друг с другом (Seewald, 1994).

С приближением к поверхности парциальное давление водорода, как правило, уменьшается, что наблюдается, например, в нефтяных скважинах Восточной Сибири (Levshounova, 1991), а из диаграммы (рис. 6) следует, что падение давления водорода в восходящих УВ флюидах будет приводить к трансформации флюидных УВ в жидкую нефть ( $\text{C}_{8.8}\text{H}_{16.9}$ ). Более того при подъеме УВ флюидов к поверхности равновесие УВ ↔ нефть будет сдвигаться в сторону образования нефти. При повышении химического потенциала кислорода до значения -402, 69 кДж (метастабильное неинвариантное равновесие всех трех фаз) происходит последовательное окисление УВ до керогена, причем первыми окисляются тяжелые алканы (с более низким отношением Н/С). В этом случае окисление алканов видимо протекает через последовательность реакций с участием алкеновых, спиртовых, кетоновых и карбокси-интермедиатов, как это показано в экспериментах (Seewald, 2001). Таким образом, высокое флюидное давление эндогенных УВ обуславливает их трансформацию в жидкую нефть и твердый кероген в физико-химических условиях «нефтяного окна». В этих условиях парагенезис нефти с водой отсутствует (рис. 6), и поэтому любая вода, которая присутствует во вмещающей породе и контактирует с нефтью, будет реагировать

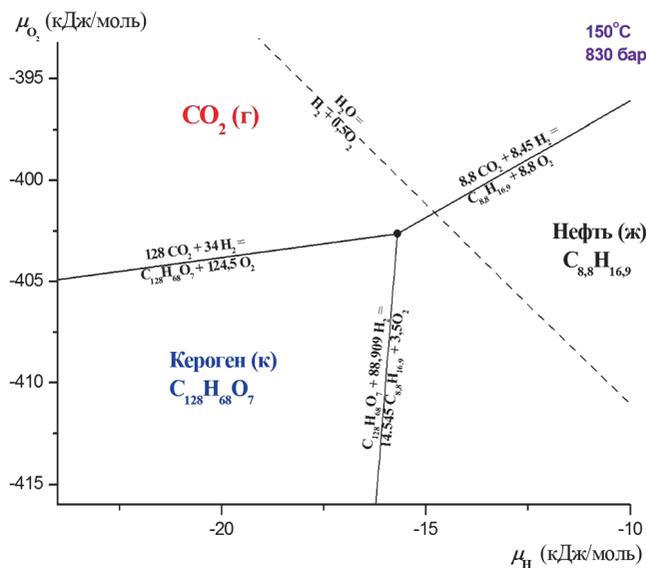


Рис. 5. Фаши жидкой нефти, псевдокристаллического керогена и газообразного  $\text{CO}_2$  на фазовой диаграмме химических потенциалов газообразных  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  при температуре 150 °C согласно вычисленным константам по данным (Helgeson et al., 2009). Флюидное давление в системе, определяется давлением  $\text{CO}_2$  равным 830 бар,  $\log a$  жидкой нефти и кристаллического керогена = 1. Линии – моновариантные равновесия, разделяющие дивариантные поля устойчивости рассматриваемых фаз: газовая  $\text{CO}_2$ , твердая ( $\text{K}_2$ ,  $\text{C}_{128}\text{H}_{68}\text{O}_7$ ) и жидкая (нефть  $\text{C}_{8.8}\text{H}_{16.9}$ ). Точка – метастабильное неинвариантное равновесие всех трех фаз. Фашия жидкой воды расположена выше штриховой линии – изоплеты насыщения.

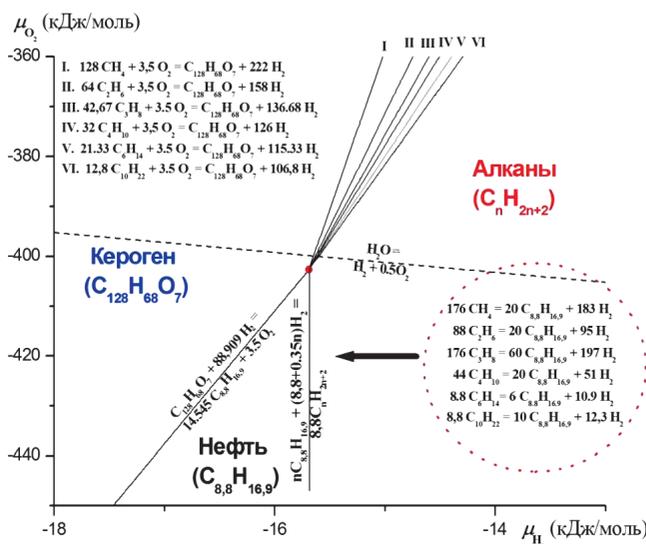


Рис. 6. Фаши жидкой нефти, псевдокристаллического керогена и УВ флюидов на фазовой диаграмме химических потенциалов газообразных  $\text{H}_2$  ( $\mu_{\text{H}_2}$ ) и  $\text{O}_2$  ( $\mu_{\text{O}_2}$ ) при температуре 150 °C. Флюидное давление в системе соответствует суммарному парциальному давлению УВ фаз равному 830 бар, Логарифмы активности ( $\log a$ ) жидкой нефти и кристаллического керогена равны 1. Моновариантные равновесия разделяют дивариантные поля устойчивости рассматриваемых фаз: газовая (алканы,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ), твердая («зрелый» кероген –  $\text{K}_2$ ,  $\text{C}_{128}\text{H}_{68}\text{O}_7$ ) и жидкая (нефть,  $\text{C}_{8.8}\text{H}_{16.9}$ ). Точка – их неинвариантное равновесие.

с ней необратимо с образованием «зрелого» керогена. Т.е. именно гидратация компонентов нефти является фактором необратимости формирования черносланцевых отложений. Поскольку термодинамика определяет возможность

или невозможность проведения реакций в геологическом масштабе времени, влияние катализаторов на процесс должно быть невелико. Равновесия, приведенные в работе, являются стехиометрической суммой разнообразных реакций, механизмы и катализаторы которых необходимо рассматривать в отдельном исследовании.

Карбоксилирования и декарбоксилирования – это два основных класса реакций, которые влияют на круговорот углерода в земной коре (Sheik et al., 2020). Ядром осадочно-миграционной концепции происхождения нефти является трансформация керогена черных сланцев в нефть, при которой происходит декарбоксилирование керогена с образованием низкомолекулярных компонентов нефти (напр. Kissin, 1987). Однако температурные диаграммы на рис. 3 и 4 интерпретируются в обратном направлении, как процесс образования керогена при уменьшении химического потенциала водорода, в результате высокотемпературной фиксации CO<sub>2</sub> нефтью (равновесие  $14,148C_{8,8}H_{16,9} + 3,5CO_2 = K_2 + 85,548H_2$ , рис. 3) или ее компонентами ( $20,75C_6H_{14} + 3,5CO_2 = K_2 + 111,25H_2$ , рис. 2). Поэтому влияние химического потенциала CO<sub>2</sub> на фазовую трансформацию нефти в кероген в условиях высокого флюидного давления УВ также должно быть очень существенно.

Фациальные взаимоотношения трех фаз – газовых УВ, жидкой нефти и псевдокристаллического «зрелого» керогена – показаны на диаграмме химический потенциал водорода ( $\mu_{H_2}$ ) – химический потенциал CO<sub>2</sub> ( $\mu_{CO_2}$ ) (рис. 7), при гипотетическом суммарном давлении УВ 830 бар. Результатом падения давления водорода в этой системе является трансформация флюидных УВ в жидкую нефть (C<sub>8,8</sub>H<sub>16,9</sub>), которая фиксируя CO<sub>2</sub> осуществляет фазовый переход жидкая нефть → твердый кероген. Карбоксилирование флюидных УВ с образованием

керогена происходит при более высоком химическом потенциале двуокиси углерода, и в целом фиксация CO<sub>2</sub> термодинамически более благоприятна для тяжелых УВ и сопровождается выделением водорода. Таким образом, в температурном режиме «нефтяного окна» фиксация CO<sub>2</sub> видимо является основным геохимическим путем трансформации УВ нефти в кероген и, следовательно, мощнейшим геологическим механизмом образования черносланцевых формаций.

### Заключение

Генетическая связь углеродного вещества пород и нефтей очевидна, однако геологическая пространственная направленность процесса его трансформации остается дискуссионной, хотя не существует ни одного веского аргумента в пользу образования нефти из захороненного органического (биогенного) вещества. С другой стороны, концепция глубинного неорганического происхождения УВ нефтей и черносланцевых отложений опирается на многочисленные факты:

а) Присутствие очевидно абиогенных УВ в метеоритах, планетах и спутниках Солнечной системы (Kissin, 2003; Lunine, Lorenz, 2009; Маракушев и др., 2010, 2013; Glein, Shock, 2013; Малышева, 2019; Bowling et al., 2020; Mastrogiuseppe et al., 2020);

б) Тенденция расположения нефтяных и газовых залежей над рифтогенными зонами и разломами, связанными с мантийными структурами (Сывороткин, Павленкова, 2013; Тимурзиев, 2013; Муслимов и др., 2019; Павленкова, 2018; Астафьев и др., 2019);

в) Восполнение запасов нефти в залежах и восходящая миграция УВ через фундамент в осадочный чехол (Муслимов и др., 2004; Гаврилов, 2008; Касьянова, 2011; Zou et al., 2013; Горюнов, 2015; Gottikh et al., 2014; Бочкарев, Бочкарев, 2017; Муслимов и др., 2019; Муслимов, Плотникова, 2019);

г) Ассоциация нефтяных залежей с гелием и другими следовыми газами, предположительно мантийного происхождения (Levshounova, 1991; Jenden et al., 1993; Pinti, Marty, 2000; Дмитриевский и др., 2018, 2019);

д) Газово-жидкие включения УВ в архейском кварце (Touret, 2003; Schreiber et al., 2017), метаморфизированных офикарбонатах (Huang et al., 2017), минералах щелочных пород (Potter, Konnerup-Madsen, 2003), минералах гранитоидов фундамента нефтегазоносных областей (Шнип, 1997);

е) Металлогенетическая специфика нефтей и черных сланцев (Маракушев, Маракушев, 2006 б,в; Готтих и др., 2012; Маракушев и др., 2012; Henderson et al., 2019; Sanz-Robinson et al., 2020);

ж) Связь нефте- и рудообразования (Зубков, 2010; Кусов, 2011; Летников, 2013; Лурье, 2013; Маракушев и др., 2012, 2014);

з) Существование гигантских сверхглубоких залежей нефти на глубинах более 10 км в различных нефтяных мировых бассейнах (Sephton, Hazen, 2013; Иванов, 2018).

и) Локализация ряда нефтяных залежей в кристаллических породах фундамента (Арешев, 2004; Маракушев, Маракушев, 2008; Kutcherov, Krayushkin, 2010; Старостенко и др., 2011; Пунанова, 2019; Skvortsov, 2020).

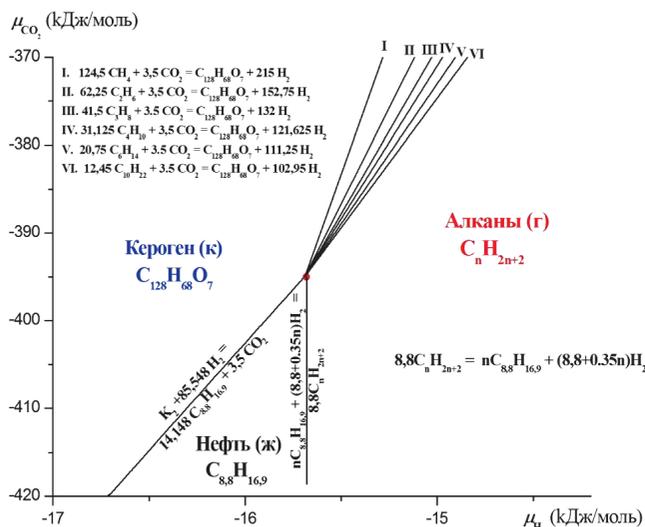


Рис. 7. Фации жидкой нефти, псевдокристаллического керогена и УВ флюидов на фазовой диаграмме химических потенциалов газообразных H<sub>2</sub> ( $\mu_{H_2}$ ) и CO<sub>2</sub> ( $\mu_{CO_2}$ ) при температуре 150 °С. Флюидное давление в системе соответствует суммарному парциальному давлению алканов равному 830 бар,  $\log a$  жидкой нефти и кристаллических керогенов = 1. Моновариантные равновесия разделяют дивариантные поля устойчивости рассматриваемых фаз: флюидная (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>), твердая (K<sub>2</sub>, C<sub>128</sub>H<sub>68</sub>O<sub>7</sub>) и жидкая нефть (C<sub>8,8</sub>H<sub>16,9</sub>). Точка – невариантное равновесие УВ, керогена и нефти.

УВ, сопровождающие импульсную водородную дегазацию Земли, синтезируются в глубинных щелочных магматических очагах в условиях высоких давлений и температур, что фундаментально обосновано как в теоретических (Кудрявцев, 1973, 2013; Porfir'ev, 1974; Кропоткин, 1986; Карпов и др., 1998; Gold, 1992; Летников, 2005; Маракушев, Маракушев, 2006, 2008; Зубков, 2009; Marakushev, Marakushev, 2010; Kutcherov, Krayushkin, 2010; Маракушев и др., 2014), так и в экспериментальных (Kenney et al., 2002; Mukhina et al., 2017; Kolesnikov et al., 2017; Кучеров, Серовайский, 2018; Tao et al., 2018; Sokol et al., 2019, 2020; Serovaiskii, Kutcherov, 2020) исследованиях. Водные флюиды существуют совместно с УВ флюидами, зародившимися в глубинных магматических очагах, которые достигая коры на глубинах около 50 км, трансформируются в нефтяной флюид (Serovaiskii et al., 2020), который просачивается к поверхности по разломам и трещинам (миграционным каналам) и образует нефтегазовые залежи в горных породах самого разнообразного литологического состава, генезиса и возраста.

В осадочно-миграционной и глубинно-неорганической концепциях происхождения нефти принципиально различно направление процесса – нефть из керогена черных сланцев («нефтематеринских пород») или наоборот. Проведенный термодинамический анализ согласуется с концепцией глубинного неорганического происхождения нефтей, битумов и керогенов черных сланцев. УВ при падении температуры ниже их критических значений из флюидной фазы переходят в жидкую фазу («эмбриональная» нефть), трансформирующуюся в сырую нефть. Дальнейшее уменьшение температуры и химического потенциала водорода приводит к стехиометрическому равновесному фазовому «замерзанию» жидкой нефти с образованием твердых керогенов и битумов (рис. 4). Т.е. УВ, замкнутые в коллекторе–ловушке, формируют нефтяную залежь, затем нефть мигрирует в трещиноватые пористые сланцевые породы, где с понижением давления температуры и химического потенциала водорода превращается в «зрелый» кероген, а затем в «незрелый». Это происходит в результате высокотемпературного процесса фиксации CO<sub>2</sub> и низкотемпературной гидратации УВ нефти, являющимися основными геохимическими путями ее трансформации в кероген. Таким образом, генерация керогена в породах черных сланцев – это необратимый процесс трансформации нефти, в котором происходит последовательный переход через метастабильные равновесия между нефтью, битумами и керогенами в геологическом временном интервале подъема глубинных флюидов. Мы предполагаем, что нерастворимое углеродное вещество, обнаруженное в углистых хондритах («зрелый» кероген) (Kissin, 2003; Matthewman et al., 2013), таким же образом образовывалось из УВ в недрах их материнских планет. Тем не менее, результаты и достижения цитированных во введении отечественных и зарубежных ученых, опирающиеся на осадочно-миграционную концепцию нафтидогенеза, безусловно, имеют огромное научное значение. Например, многочисленные данные по экспериментальному пиролизу черносланцевого и битуминозного органического вещества демонстрируют Р-Т условия трансформации кероген → нефть с анализом промежуточных стадий, и предлагают возможные

катализаторы, влияющие на скорость всего процесса и отдельных реакций. На основе подобных исследований и геологических наблюдений создана концепция главной фазы нефтеобразования (модель «нефтяного окна») (напр., Конторович, Меленевский, 1988; Тиссо, Вельте, 1981), использованная в настоящей статье для анализа процесса формирования нефтяных и черносланцевых формаций.

Признавая неорганическое происхождение нефти, необходимо подчеркнуть важность биологических факторов в процессе ее эволюции (напр., Gold, 1999). Во-первых, формирование залежей обусловлено широкомасштабным замещением нефтью осадочных пород платформенных и шельфовых депрессий (и отчасти кристаллических пород фундамента) с частичным захватом их бактериальной и растительной составляющей. Кроме того, большинство тяжелых нефтей являются результатом подземной микробной анаэробной биодеградациии парафиновой нефти (напр. Cheng et al., 2019; Seitz et al., 2019) протекающей в течение длительных геологических периодов времени. Нефть, по существу, представляет собой бионеорганический бульон из смеси эндогенных углеводородов, микроорганизмов и их метаболитов, образующих комплексы с металлами, вступающих в многочисленные реакции или являющихся их катализаторами. Слабая, средняя и высокая степени биодеградациии приводят к различным химическим типам нефтей (Пунанова, Виноградова, 2016). Бактерии изначально удаляют низкомолекулярные n-алканы, за которыми следуют тяжелые n-алканы, разветвленные алканы, циклические алканы и ароматические углеводороды, хотя в ряде случаев эта последовательность нарушается (Liu et al., 2020). Начиная с алканотрофных микроорганизмов, многочисленные трофические сети формируют структуру нефти, в том числе образование специфических биомаркеров (напр., Лурье, 2019), тогда как ее состав практически полностью определяется восходящей миграцией УВ, синтезированных в высоких термобарических условиях земных недр.

## Финансирование

*Работа выполнена по теме государственного задания, номер государственной регистрации АААА-А19-119071190045-0.*

## Литература

- Арешев Е.Г. (2004). Нефтегазоносные бассейны тихоокеанского подвижного пояса. М.: АВАНТИ, 287 с.
- Астафьев Д.А., Толстикова А.В., Наумова Л.А. (2019). Возможности уточнения ресурсов углеводородов и направлений нефтегазопроисхождения работ с учетом глубинных структур и геодинамических процессов в недрах Земли. *Вести газовой науки*, 2(39), с. 17–28.
- Бочкарев В.А., Бочкарев А.В. (2017). Восполняемые запасы залежей углеводородов. М.: Всероссийский НИИ организации, управления и экономики нефтегазовой промышленности, 275 с.
- Вассоевич Е.Б. (1986) Избранные труды. Геохимия органического вещества и происхождение нефти. М.: Наука, 367 с.
- Гаврилов В.П. (2008). Возможные механизмы естественного восполнения запасов на нефтяных и газовых месторождениях. *Геология нефти и газа*, 1, с. 56–64.
- Гиббс Д.В. (1950). О равновесии гетерогенных веществ. Термодинамические работы. М.-Л.: Гостехиздат, 492 с.
- Горюнов Е.Ю., Игнатов П.А., Климентьева Д.Н., Халиков А.Н., Кравченко М.Н. (2015). Проявление современных подтоков углеводородов в нефтегазовые комплексы на территории Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. *Геология нефти и газа*, 5, с. 62–69.

- Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Плотникова И.Н. (2012). Информативность малых элементов в нефтяной геологии. *Георесурсы*, 5(47), с. 24–31.
- Губкин И. М. (1975). Учение о нефти. М.: Наука, 385 с.
- Дмитриевский А.Н., Валяев Б.М., Дрёмин И.С. (2018). Изотопно-гелиевые и углерод-гелиевые показатели глубинности процессов нефтегазообразования и нефтегазоаккумуляции. *Актуальные проблемы нефти и газа*, 4(23), с. 2. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art2>
- Дмитриевский А.Н., Валяев Б.М., Родкин М.В. (2019). Изотопно-геохимические показатели глубинности процессов нефтегазообразования и нефтегазоаккумуляции. *Актуальные проблемы нефти и газа*, 4(27), с. 21. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-27.art21>
- Ермаков В.В., Ковальский Ю.В. (2018). Живое вещество биосферы: масса и химический элементный состав. *Геохимия*, 10, с. 931–944. <https://doi.org/10.1134/S0016752518100060>
- Зубков В.С. (2005). Термодинамическое моделирование системы С-Н-О-S в РТ-условиях верхней мантии. Иркутск: Иркутский ун-т, 180 с.
- Зубков В.С. (2009). Гипотезы происхождения тяжелых углеводородов и битумов в разновозрастных офиолитах. *Литосфера*, 1, с. 70–80.
- Зубков В.С. (2010). Рудная минерализация в нефтяках. Отечественная геология. 3, с. 60–66.
- Иванов К.С. (2018). О возможной максимальной глубине нахождения месторождений нефти. *Известия Уральского государственного горного университета*, 4(52), с. 41–49. <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2018-4-41-49>
- Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н., Бычинский В.А., Артменко М.В. (1998). Термодинамический критерий метастабильного состояния углеводородов в земной коре и верхней мантии. *Геология и геофизика*, 39(11), с. 1518–1528.
- Касьянова Н.А. (2010). Геофлюидодинамические доказательства современного восполнения запасов нефтегазовых залежей. *Геология, география и глобальная энергия*, 3(38), с. 14–17.
- Касьянова Н.А. (2011). Влияние новейших тектонических движений земной коры и разрывных нарушений на формирование залежей углеводородов и аномальные изменения термобарических условий в залежах. *Геология, география и глобальная энергия*, 3(42), с. 7–15.
- Конторович А.Э., Меленевский В.Н. (1988). Учение о главной фазе нефтеобразования и его место в осадочно-миграционной теории нефтидогенеза. *Изв. АН СССР, Сер. Геологич.*, 1, с. 3–13.
- Конторович А.Э., Вышемирский В.С. (1997). Неравномерность нефтеобразования в истории Земли, как результат циклического развития земной коры. *Докл. РАН*, 356(6), с. 794–797.
- Конторович А.Э. (2004). Очерки теории нефтидогенеза. Избранные статьи. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 545 с.
- Кропоткин П.Н. (1986). Дегазация Земли и генезис углеводородов. *Ж. Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*, 31(5), с. 540–547.
- Кудрявцев Н.А. (1951). Против органической гипотезы происхождения нефти. *Нефтяное хозяйство*, 9, с. 17–29.
- Кудрявцев Н.А. (1973). Генезис нефти и газа. *Тр. ВНИГРИ*, 319. Л.: Недра, 216 с.
- Кудрявцев Н.А. (2013). Генезис нефти и газа. Глава 2. *Глубинная нефть*, 1(10), с. 1586–1593.
- Кусов Б.Р. (2011). Генезис некоторых углеродсодержащих полезных ископаемых (От метана до алмаза). Владикавказ: ИПО СОИГСИ, 195 с.
- Кучеров В.Г., Серовацкий А.Ю. (2018). Стабильность углеводородных систем при сверхвысоких термобарических параметрах. *Актуальные проблемы нефти и газа*, 4(23), с. 37. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art37>
- Летников Ф.А. (2005). Флюидный механизм деструкции континентальной земной коры и формирования осадочных нефтегазовых бассейнов. *Докл. РАН*, 401(2), с. 205–207.
- Летников Ф.А. (2013). Синергетические аспекты проблемы образования глубинной нефти. *Глубинная нефть*, 1(6), с. 790–810.
- Лурье М.А. (2013). Существует ли генетическая связь между нефтяными и угольными системами. *Глубинная нефть*, 1(5), с. 648–651.
- Лурье М.А. (2019). Преобразование глубинных абиогенных флюидов в нефтяное вещество. *Геология нефти и газа*, 5, с. 73–82. <https://doi.org/10.31087/0016-7894-2019-5-73-82>
- Малышева Л.К. (2019). Абиогенные углеводороды Титана. *Тр. ИГТ УрО РАН*, 166, с. 108–113.
- Маракушев А.А. (1999). Происхождение Земли и природа ее эндогенной активности. М.: Наука, 255 с.
- Маракушев А.А., Маракушев С.А. (2006а). РТ – фации простых, углеводородных и органических веществ системы С-Н-О. *Докл. РАН*, 406(4), с. 521–527. <https://doi.org/10.1134/S1028334X0601034X>
- Маракушев А.А., Маракушев С.А. (2006б). Природа геохимической специфики нефти. *Докл. РАН*, 411(1), с. 111–117. <https://doi.org/10.1134/S1028334X06080319>
- Маракушев А.А., Маракушев С.А. (2006в). Факторы образования изотопных аномалий углерода в осадочных породах. *Вестн. Коми НЦ УрО РАН*, 7, с. 2–4.
- Маракушев А.А., Маракушев С.А. (2008). Образование нефтяных и газовых месторождений. *Литология и полезные ископаемые*, 5, с. 505–521. <https://doi.org/10.1134/S0024490208050039>
- Маракушев А.А., Маракушев С.А. (2010). Происхождение и флюидная эволюция Земли. *Пространство и Время*, 1, с. 98–118.
- Маракушев А.А., Глазовская Л.И., Панях Н.А., Маракушев С.А. (2012). Проблема происхождения ураново-золоторудного месторождения Витватерсранд. *Вестник МГУ (сер. геол.)*, 3, с. 3–16. <https://doi.org/10.3103/S0145875212030052>
- Маракушев А.А., Глазовская Л.И., Маракушев С.А. (2013). Эволюция железо-силикатного и углеродного вещества углистых хондритов. *Вестник МГУ (сер. геол.)*, 5, с. 3–17. <https://doi.org/10.3103/S0145875213050074>
- Маракушев А.А., Панях Н.А., Маракушев С.А. (2014). Сульфидное рудообразование и его углеводородная специализация. М.: ГЕОС, 184 с.
- Менделеев Д.И. (1949). Нефть. Л.-М.: Изд-во АН СССР, 25(10), 830 с.
- Муслимов Р.Х., Глумов Н.Ф., Плотникова И.Н., Трофимов В.А., Нургалеев Д.К. (2004). Нефтегазовые месторождения – саморазвивающиеся и постоянно возобновляемые объекты. *Геология нефти и газа*, Спец. вып., с. 43–49.
- Муслимов Р.Х., Трофимов В.А., Плотникова И.Н. (2019). Роль глубинной дегазации Земли и кристаллического фундамента в формировании и естественном восполнении запасов нефтяных и газовых месторождений. Казань: ФЭН, 264 с.
- Муслимов Р.Х., Плотникова И.Н. (2019). Восполнение нефтяных залежей в свете новой концепции нефтегазообразования. *Георесурсы*, 21(4), с. 40–48. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.40-48>
- Павленкова Н.И. (2018). Особенности миграции глубинных флюидов в консолидированной земной коре. *Актуальные проблемы нефти и газа*, 4(23), с. 42. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art42>
- Петров А.А. (1984). Углеводороды нефти. М.: Наука, 264 с.
- Пуланова С.А., Виноградова Т. Л. (2016). Сравнительная характеристика природных углеводородных систем различного генезиса. *Нефтехимия*, 56(4), с. 326–336. <https://doi.org/10.7868/S0028242116040146>
- Пуланова С.А. (2019). Нефтегазоносность кристаллического фундамента с учетом развития в нем неструктурных ловушек комбинированного типа. *Георесурсы*, 21(4), с. 19–26. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.19-26>
- Симонян Г.С. (2016). Эндогенное образование нефтяных в свете абиогенной теории образования нефти. *Технические науки*, 4, с. 77–100.
- Старостенко В.И., Лукин А.Е., Цветкова Т.А., Заец Л.Н., Донцов В.В., Савиных Ю.В. (2011). Об участии суперглубинных флюидов в нефтидогенезе (по данным изучения уникального нефтяного месторождения Белый Тигр). *Геофизический журнал*, 33(4), с. 3–32.
- Сывороткин В.Л., Павленкова Н.И. (2013). Мировая рифтовая система и нефтегазоносные пояса планеты. *Глубинная нефть*, 1(10), с. 1576–1585.
- Тимурзиев А.И. (2007). К созданию новой парадигмы нефтегазовой геологии на основе глубиннофильтрационной модели нефтегазообразования и нефтегазоаккумуляции. *Геофизика*, 4, с. 49–60.
- Тимурзиев А.И. (2013). Мантийные очаги генерации углеводородов: геолого-физические признаки и прогнозно-поисковые критерии картирования; закономерности нефтегазоносности недр как отражение разгрузки в земной коре мантийных УВ-систем. *Глубинная нефть*, 1(10), с. 1498–1544.
- Тиссо Б., Вельте Д. (1981). Образование и распространение нефти. М.: Мир, 502 с.
- Шнип О.А. (1997). Углеводороды газово-жидких включений в минералах гранитоидов фундамента нефтегазоносных областей. *Геология нефти и газа*, 2, с. 41–44.
- Alleen J., Flannery D.T., Ferralis N., Williford K.H., Zhang Y., Schuessler J.A., Summons R.E. (2019). Organo-mineral associations in chert of the 3.5 Ga Mount Ada Basalt raise questions about the origin of organic matter in Paleoproterozoic hydrothermally influenced sediments. *Sci. Rep.* 9, 16712. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53272-5>
- Bjørlykke K. (2015). Petroleum Geoscience. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 666 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34132-8>
- Bowling T.J., Johnson B.C., Marchi S., De Sanctis M.C., Castillo-Rogez J.C., Raymond C.A. (2020). An endogenic origin of cerean organics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 534, 116069. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116069>
- Cheng L., Shi S.-b., Yang L., Zhang Y., Dolfing J., Sun Y.-g., Liu L.-y., Li Q., Tu B., Dai L.-r., Shi Q., Zhang H. (2019). Preferential degradation n of long-chain alkyl substituted hydrocarbons in heavy oil under methanogenic conditions. *Org. Geochem.*, 138, 103927. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.103927>

- Curiale J.A., Curtis J.B. (2016). Organic geochemical applications to the exploration for source-rock reservoirs – A review. *J. Unconvent. Oil & Gas Resour.*, 13, pp. 1–31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.juogr.2015.10.001>
- Glein C.R., Shock E.L. (2013). A geochemical model of non-ideal solutions in the methane–ethane–propane–nitrogen–acetylene system on Titan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 115, pp. 217–240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.030>
- Gold T. (1992). The deep, hot biosphere. *Proc Natl Acad Sci USA*, 89, pp. 6045–6049. <https://doi.org/10.1073/pnas.89.13.6045>
- Gold T. (1999). The deep hot biosphere. New York: Copernicus, 235 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1400-7>
- Gottikh R.P., Pisotskiy B.I., Plotnikova I.N. (2014). Reduced fluids in the crystalline basement and the sedimentary basin (on an example of Romashkino and Verkhne-Chonskoye oil fields). *ARNP Journal of Earth Sciences*, 3(1), pp. 25–41. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.11.041>
- Helgeson H.C., Richard L., McKenzie W.F., Norton D.L., Schmitt A. (2009). A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, pp. 594–695. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.004>
- Henderson K.M., Williams-Jones A.E., Clark J.R. (2019). Metal transport by liquid hydrocarbons: evidence from metalliferous shale and pyrobitumen, Yukon. In: Rogers N. (ed.) Targeted Geoscience Initiative: 2018 Report of Activities. *Geological Survey of Canada*. pp. 179–187. Open File 8549. <https://doi.org/10.4095/313650>
- Huang F., Isabelle D., Cardon H., Montagnac G., Sverjensky D.A. (2017). Immiscible hydrocarbon fluids in the deep carbon cycle. *Nature Commun.*, 8, pp. 15798. <https://doi.org/10.1038/ncomms15798>
- Huang Z., Liang T., Zhan Z.-W., Zou Y.-R., Li M., Peng P. (2018). Chemical structure evolution of kerogen during oil generation. *Marine and Petroleum Geology*, 98, pp. 422–436. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.08.039>
- Hunt J. M. (1996). *Petroleum Geochemistry and Geology*. New York: W.H. Freeman, 743 p.
- Jenden P.D., Hilton D.R., Kaplan J.R., Craig H. (1993). Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields. *The Future of Energy Gases. U.S. Geological Survey Professional Paper*. 1570, pp. 31–56.
- Kenney J.F., Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alexeev V.A. (2002). The evolution of multicomponent system at high pressure: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: The genesis of hydrocarbon and the origin of petroleum. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99(17), pp. 10976–10981. <https://doi.org/10.1073/pnas.172376899>
- Kissin Y.V. (1987). Catagenesis and composition of petroleum: Origin of n-alkanes and isoalkanes in petroleum crudes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51(9), pp. 2445–2457. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90296-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90296-1)
- Kissin Y.V. (2003). Hydrocarbon components in carbonaceous meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(9), pp. 1723–1735. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00982-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00982-1)
- Kolesnikov A.Yu., Saul J.M., Kutcherov V.G. (2017). Chemistry of hydrocarbons under extreme thermobaric conditions. *Chemistry Select*, 2, pp. 1336–1352. <https://doi.org/10.1002/slct.201601123>
- Korzhinskii D.S. (1959). Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals. New York: Consultants Bureau, Inc., 142 p.
- Korzhinskii D.S. (1966). On thermodynamics of open systems and phase rule. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, pp. 829–836. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(66\)90135-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(66)90135-9)
- Kutcherov V.G., Krayushkin V.A. (2010). Deep-seated abiogenic origin of petroleum: From geological assessment to physical theory. *Rev. Geophys.*, 48, RG1001. <https://doi.org/10.1029/2008RG000270>
- Levshounova S.P. (1991). Hydrogen in petroleum geochemistry. *Terra Nova*, 3, pp. 579–585. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1991.tb00199.x>
- Liu Y., Huang H., Liu Q., Xu X., Cheng H., Cheng W. (2020). A reversed compositional pseudo-gradient in biodegraded oil column from Liaohai Basin, NE China. *Marine and Petroleum Geology*, 117, 104378. <http://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104378>
- Lunine J.I., Lorenz R.D. (2009). Rivers, lakes, dunes, and rain: crustal processes in Titan's methane cycle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 37, pp. 299–320. <http://doi.org/10.1146/annurev.earth.031208.100142>
- Marakushev A.A., Perchuk L.L. (1966). Physico-chemical analysis of paragenesis of minerals: A review. *Geological J.*, 5(1), pp. 67–94. <https://doi.org/10.1002/gj.3350050107>
- Marakushev A.A., Marakushev S.A. (2010). Fluid evolution of the Earth and origin of the biosphere. In: Man and the Geosphere, edited by I.V. Florinsky. New York: Nova Science Publishers Inc., pp. 3–31
- Marakushev S.A., Belonogova O.V. (2009). The parageneses thermodynamic analysis of chemoautotrophic CO<sub>2</sub> fixation archaic cycle components, their stability and self-organization in hydrothermal systems. *J. Theor. Biol.*, 257, pp. 588–597. <https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2008.11.032>
- Marakushev S.A., Belonogova O.V. (2019). Ideas and perspectives: Development of nascent autotrophic carbon fixation systems in various redox conditions of the fluid degassing on early Earth. *Biogeosciences*, 16, pp. 1817–1828. <https://doi.org/10.5194/bg-16-1817-2019>
- Mastrogioseppe M., Poggiali V., Hayes A.G., Lunine J. I., Seu R., Mitri G., Lorenz R. D. (2019). Deep and methane-rich lakes on Titan. *Nat Astron.* 3, pp. 535–542. <https://doi.org/10.1038/s41550-019-0714-2>
- Matthewman R., Martins Z., Sephton M.A. (2013). Type IV kerogens as analogues for organic macromolecular materials in aqueously altered carbonaceous chondrites. *Astrobiology*, 13(4), pp. 324–333. <http://doi.org/10.1089/ast.2012.0820>
- Mukhina E., Kolesnikov A., Kutcherov V. (2017). The lower pT limit of deep hydrocarbon synthesis by CaCO<sub>3</sub> aqueous reduction. *Scientific Reports*, 7, 5749. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06155-6>
- Pinti D.L., Marty B. (2000). Noble gases in oil and gas fields: origins and processes. *Fluids and Basin Evolution*. K. Kyser (ed.). Miner. Ass. Canada Short Course, pp. 160–196.
- Porfir'ev, V.B. (1974). Inorganic origin of petroleum. *AAPG Bull.*, 58(1), pp. 3–33. <https://doi.org/10.1306/83D9136C-16C7-11D7-8645000102C1865D>
- Potter J., Konnerup-Madsen J. (2003). A review of the occurrence and origin of abiogenic hydrocarbons in igneous rocks. In: *Hydrocarbons in Crystalline Rocks* (Petford N., McCaffrey K. J. W., eds) Special Publications, 214, *Geological Society*, London, pp. 151–173. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2003.214.01.10>
- Sanz-Robinson J., Sugiyama I., Williams-Jones A.E. (2020). The solubility of palladium (Pd) in crude oil at 150, 200 and 250 °C and its application to ore genesis. *Chemical Geology*, 531, 119320. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119320>
- Schreiber U., Mayer C., Schmitz O.J., Rosendahl P., Bronja A., Greule M., Keppler F., Mulder I., Sattler T., Schöler H.F. (2017). Organic compounds in fluid inclusions of Archean quartz – Analogues of prebiotic chemistry on early Earth. *PLoS ONE*, 12, e0177570. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0177570>
- Seewald J.S. (1994). Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions. *Nature*, 370, pp. 285–287. <https://doi.org/10.1038/370285a0>
- Seewald J.S. (2001). Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperature and pressure: Constrains from mineral buffered laboratory experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, pp. 1641–1664. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00544-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00544-0)
- Seitz K.W., Dombrowski N., Erme L., Spang A., Lombard J., Sieber J.R., Teske A.P., Ettema T.J.G., Baker B.J. (2019). Asgard archaea capable of anaerobic hydrocarbon cycling. *Nature Commun.*, 10, 1822. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09364-x>
- Sephton M.A., Hazen R.M. (2013). On the origins of deep hydrocarbons. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 75, pp. 449–465. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.14>
- Serovaiskii A., Dubrovinky L., Kutcherov V. (2020). Stability of a petroleum-like hydrocarbon mixture at thermobaric conditions that correspond to depths of 50 km. *Minerals*, 10, pp. 355–362. <https://doi.org/10.3390/min10040355>
- Serovaiskii A., Kutcherov V. (2020). Formation of complex hydrocarbon systems from methane at the upper mantle thermobaric conditions. *Sci. Rep.* 10, 4559. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61644-5>
- Sheik C.S., Cleaves H. J., Johnson-Finn K., Giovannelli D., Kieft T.L., Papineau D., Schrenk M.O., Tumiati S. (2020). Abiotic and biotic processes that drive carboxylation and decarboxylation reactions. *American Mineralogist.*, 105(5), pp. 609–615. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7166CCBYNCND>
- Skvortsov V.A. (2020). Assessment of the oil and gas potential of the basement of the southern part of the siberian platform and deep-seated oil exploration. *Dokl. Earth Sci.*, 492, pp. 302–305. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20050220>
- Sokol A.G., Tomilenko A. A., Bul'bak T.A., Sokol I. A., Zaikin P.A., Palyanova G.A., Palyanov Y.N. (2019). 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.*, 291, pp. 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2019.04.002>
- Sokol A.G., Tomilenko A.A., Sokol I.A., Zaikin P.A., Bul'bak T.A. (2020). Formation of hydrocarbons in the presence of native iron under upper mantle conditions: experimental constraints. *Minerals*, 10(2), 88. <https://doi.org/10.3390/min10020088>
- Tao R., Zhang L., Tian M., Zhu J., Liu X., Liu J., Höfer H.E., Stagno V., Fei Y. (2018). Formation of abiogenic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 239, pp. 390–408. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.008>, 2018
- Tissot B. (2003). Preliminary data on the mechanisms and kinetics of the formation of petroleum in sediments. Computer simulation of a reaction flowsheet. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 58(2), pp. 183–202. <https://doi.org/10.2516/ogst.2003013>

Tissot B.P., Welte D.H. (2013). Petroleum formation and occurrence. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 700 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-87813-8>

Touret J.L.R. (2003) Remnants of early Archaean hydrothermal methane and brines in pillow-breccia from the Isua-Greenstone Belt, West Greenland. *Precambrian Res.*, 126, pp. 219–233. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(03\)00096-2](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(03)00096-2)

Vandenbroucke M., Largeau C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38, pp. 719–833. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>

Zou C.N., Yang Z., Tao S.Z., Yuan X.J., Zhu R.K., Hou L.H., Wu S.T., Sun L., Zhang G.S., Bai B., Wang, L., Gao X.H., Pang, Z.L. (2013). Continuous hydrocarbon accumulation over a large area as a distinguishing characteristic of unconventional petroleum: The Ordos Basin, North-Central China. *Earth-Science Reviews*, 126, pp. 358–369. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.08.006>

## Сведения об авторах

Сергей Алексеевич Маракушев – доктор биол. наук, научный сотрудник, Институт проблем химической физики РАН

Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка, пр-т ак. Семенова, д. 1. e-mail: marak@cat.icp.ac.ru

Ольга Васильевна Белоногова – кандидат хим. наук, младший научный сотрудник, Институт проблем химической физики РАН

Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка, пр-т ак. Семенова, д. 1. e-mail: ovbel@icp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 19.09.2020;

Принята к публикации 18.06.2021; Опубликована 30.09.2021

IN ENGLISH

DISCUSSION ARTICLE

## An inorganic origin of the “oil-source” rocks carbon substance

S.A. Marakushev\*, O.V. Belonogova

Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation

\*Corresponding author: Sergey A. Marakushev, e-mail: shukaram@yandex.ru

**Abstract.** On the basis of an inorganic concept of the petroleum origin, the phase relationships of crystalline kerogens of black shales and liquid oil at the physicochemical conditions of a typical geobarotherm on the Texas Gulf Coast are considered. At the conditions of the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) high fluid pressure, the process of oil transformation into kerogens of varying degrees of “maturity” (retrograde metamorphism) takes place with decreasing temperature and hydrogen pressure. Kerogen generation in black shale rocks occurs by the sequential transition through metastable equilibria of liquid oil and crystalline kerogens (phase “freezing” of oil). The upward migration of hydrocarbons (HC) of oil fluids, clearly recorded in the processes of oil deposit replenishment in oil fields, shifts the oil ↔ kerogen equilibrium towards the formation of kerogen. In addition, with decreasing of the hydrogen chemical potential as a result of the process of high-temperature carboxylation and low-temperature hydration of oil hydrocarbons, the “mature” and “immature” kerogens are formed, respectively.

The phase relationships of crystalline black shale kerogens and liquid oil under hypothetical conditions of high fluid pressure of the HC generated in the regime of geodynamic compression of silicate shells of the Earth in the result of the deep alkaline magmatism development. It is substantiated that a falling of hydrogen pressure in rising HC fluids will lead to the transformation of fluid hydrocarbons into liquid oil, and as the HC fluids rise to the surface, the HC ↔ oil ↔ kerogen equilibrium will shift towards the formation of oil and kerogen.

It is round that both in the geodynamic regime of compression and in the regime of expansion of the mantle and crust, carboxylation and hydration are the main geochemical pathways for the transformation of oil hydrocarbons into kerogen and, therefore, the most powerful geological mechanism for the black shale formations.

**Keywords:** chemical potentials, phase diagrams, metastable equilibria, hydrocarbons, fluids, oil, kerogen, black shales, oil deposit replenishment, retrograde metamorphism, carboxylation, hydration

### Acknowledgements

The work was carried out according to the state assignment, state registration number AAAA-A19-119071190045-0.

**Recommended citation:** Marakushev S.A., Belonogova O.V. (2021). An inorganic origin of the “oil-source” rocks carbon substance. *Georesursy = Georesources*, 23(3), pp. 164–176. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2021.3.19>

### References

- Allison J., Flannery D.T., Ferralis N., Williford K.H., Zhang Y., Schuessler J.A., Summons R.E. (2019). Organo-mineral associations in chert of the 3.5 Ga Mount Ada Basalt raise questions about the origin of organic matter in Paleoproterozoic hydrothermally influenced sediments. *Sci. Rep.* 9, 16712. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53272-5>
- Areshev E.G. (2004). Oil and gas bearing basins of the Pacific active belt. Moscow: AVANTI, 287 p. (In Russ.)
- Astaf'ev D.A., Tolstikov A.V., Naumova L.A. (2019). Possibilities of refinement hydrocarbon resources and directions of oil and gas prospecting, taking into account deep structures and geodynamic processes in the Earth's interior. *Vesti gazovoy nauki*, 2(39), pp. 17–28. (In Russ.)
- Bjørlykke K. (2015). Petroleum Geoscience. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 666 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34132-8>
- Bochkarev V.A., Bochkarev A.V. (2017). Replaceable reserves of hydrocarbon deposits. Moscow: All-Russian Research Institute of Organization, Management and Economics of the Oil and Gas Industry, 275 p. (In Russ.)
- Bowling T.J., Johnson B.C., Marchi S., De Sanctis M.C., Castillo-Rogez J.C., Raymond C.A. (2020). An endogenic origin of cerian organics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 534, 116069. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116069>
- Cheng L., Shi S.-b., Yang L., Zhang Y., Dolfing J., Sun Y.-g., Liu L.-y., Li Q., Tu B., Dai L.-r., Shi Q., Zhang H. (2019). Preferential degradation of long-chain alkyl substituted hydrocarbons in heavy oil under methanogenic conditions. *Org. Geochem.*, 138, 103927. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.103927>
- Curiale J.A., Curtis J.B. (2016). Organic geochemical applications to the exploration for source-rock reservoirs – A review. *J. Unconvent. Oil & Gas Resour.*, 13, pp. 1–31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.juogr.2015.10.001>
- Dmitrievsky A.N., Valyaev B.M., Dremmin I.S. (2018). Isotopic-helium and carbon-helium indicators of the deepness of the processes of oil-gas generation and oil-gas accumulation. *Aktual'nye problemy nefii i gaza*, 4(23), p. 2. (In Russ.) <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art2>
- Dmitrievsky A.N., Valyaev B.M., Rodkin M.V. (2019). Isotope-geochemical indicators of the depth of oil and gas genesis and accumulation. *Aktual'nye problemy nefii i gaza*, 4(27), p. 21. (In Russ.) <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-27.art21>
- Ermakov V.V., Kovalsky Yu.V. (2018). Living matter of the biosphere: mass and chemical elemental composition. *Geochemistry International*, 56(10), pp. 969–981. <https://doi.org/10.1134/S0016752518100060>
- Gavrilov V.P. (2008). Possible mechanisms of natural replenishment of reserves in oil and gas fields. *Geologiya nefii i gaza = Russian Oil and Gas Geology*, 1, pp. 56–64. (In Russ.)
- Gibbs D.V. (1950). On the equilibrium of heterogeneous substances. Thermodynamic work. Moscow-Leningrad: Gostekhizdat, 492 p. (In Russ.)
- Glein C.R., Shock E.L. (2013). A geochemical model of non-ideal solutions in the methane–ethane–propane–nitrogen–acetylene system on Titan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 115, pp. 217–240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.030>
- Gold T. (1992). The deep, hot biosphere. *Proc Natl Acad Sci USA*, 89, pp. 6045–6049. <https://doi.org/10.1073/pnas.89.13.6045>

- Gold T. (1999). The deep hot biosphere. New York: Copernicus, 235 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1400-7>
- Goryunov E.Yu., Ignatov P.A., Kliment'eva D.N., Khalikov A.N., Kravchenko M.N. (2015). Manifestation of modern inflows of hydrocarbons into oil and gas complexes on the territory of the Volga-Ural oil and gas province. *Geologiya nefi i gaza = Russian Oil and Gas Geology*, 5, pp. 62–69. (In Russ.)
- Gottikh R.P., Pisotskiy B.I., Plotnikova I.N. (2014). 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*, 3(1), pp. 25–41. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.11.041>
- Gottikh R.P., Pisotskiy B.I., Plotnikova I.N. (2012). Informative value of small elements in petroleum geology. *Georesursy*, 5(47), pp. 24–31. (In Russ.)
- Gubkin I. M. (1975). The study of oil. Moscow: Nauka, 385 p. (In Russ.)
- Helgeson H.C., Richard L., McKenzie W.F., Norton D.L., Schmitt A. (2009). A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, pp. 594–695. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.004>
- Henderson K.M., Williams-Jones A.E., Clark J.R. (2019). Metal transport by liquid hydrocarbons: evidence from metalliferous shale and pyrobitumen, Yukon. In: Rogers N. (ed.) Targeted Geoscience Initiative: 2018 Report of Activities. *Geological Survey of Canada*. pp. 179–187. Open File 8549. <https://doi.org/10.4095/313650>
- Huang F., Isabelle D., Cardon H., Montagnac G., Sverjensky D.A. (2017). Immiscible hydrocarbon fluids in the deep carbon cycle. *Nature Commun.*, 8, pp. 15798. <https://doi.org/10.1038/ncomms15798>
- Huang Z., Liang T., Zhan Z.-W., Zou Y.-R., Li M., Peng P. (2018). Chemical structure evolution of kerogen during oil generation. *Marine and Petroleum Geology*, 98, pp. 422–436. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.08.039>
- Hunt J. M. (1996). Petroleum Geochemistry and Geology. New York: W.H. Freeman, 743 p.
- Ivanov K.S. (2018). Possible maximum depth of oil deposits. *Izvestiya Ural'skogo gosudarstvennogo gornogo universiteta = News of the Ural State Mining University*, 4(52), pp. 41–49. (In Russ.) <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2018-4-41-49>
- Jenden P.D., Hilton D.R., Kaplan J.R., Craig H. (1993). Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields. The Future of Energy Gases. *U.S. Geological Survey Professional Paper*. 1570, pp. 31–56.
- Karpov I.K., Zubkov V.S., Stepanov A.N., Bychinskiy V.A., Artimenko M.V. (1998). Thermodynamic criterion for the metastable state of hydrocarbons in the Earth's crust and upper mantle. *Geologiya i geofizika = Russian Geology and Geophysics*, 39(11), pp. 1518–1528. (In Russ.)
- Kas'yanova N.A. (2010). Geofluidodynamic evidence of modern oil and gas reserves replenishment. *Geologiya, geografiya i global'naya energiya*, 3(38), pp. 14–17. (In Russ.)
- Kas'yanova N.A. (2011). Influence of the latest tectonic movements of the Earth's crust and faults on the formation of hydrocarbon deposits and anomalous changes in temperature and pressure conditions in the deposits. *Geologiya, geografiya i global'naya energiya*, 3(42), pp. 7–15. (In Russ.)
- Kenney J.F., Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alexeev V.A. (2002). The evaluation of multicomponent system at high pressure: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: The genesis of hydrocarbon and the origin of petroleum. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99(17), pp. 10976–10981. <https://doi.org/10.1073/pnas.172376899>
- Kissin Y.V. (1987). Catagenesis and composition of petroleum: Origin of n-alkanes and isoalkanes in petroleum crudes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51(9), pp. 2445–2457. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90296-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90296-1)
- Kissin Y.V. (2003). Hydrocarbon components in carbonaceous meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(9), pp. 1723–1735. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00982-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00982-1)
- Kolesnikov A.Yu., Saul J.M., Kutcherov V.G. (2017). Chemistry of hydrocarbons under extreme thermobaric conditions. *Chemistry Select*, 2, pp. 1336–1352. <https://doi.org/10.1002/slct.201601123>
- Kontorovich A.E., Melenevsky V.N. (1988). The study of the main phase of oil formation and its place in the sedimentary-migration theory of naphthydrogenesis. *Izv. AN SSSR, Ser. geologich.*, 1, pp. 3–13. (In Russ.)
- Kontorovich A.E., Vyshemirsky V.S. (1997). Uneven formation of oil in the history of the Earth, as a result of the cyclical development of the Earth's crust. *Doklady Akademii nauk*, 356(6), pp. 794–797. (In Russ.)
- Kontorovich A.E. (2004). Essays on the theory of naphthydrogenesis. Selected papers. Novosibirsk: SO RAS Publ., 545 p. (In Russ.)
- Korzhinskiy D.S. (1959). Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals. New York: Consultants Bureau, Inc., 142 p.
- Korzhinskiy D.S. (1966). On thermodynamics of open systems and phase rule. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, pp. 829–836. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(66\)90135-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(66)90135-9)
- Kropotkin P.N. (1986). Degassing of the Earth and the genesis of hydrocarbons. *Zh. Vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva*, 31(5), pp. 540–547. (In Russ.)
- Kucherov V.G., Serovayskiy A.Yu. (2018). Stability of hydrocarbon systems at ultra-high temperature and pressure parameters. *Aktual'nye problemy nefi i gaza*, 4(23), p. 37. (In Russ.) <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art37>
- Kutcherov V.G., Krayushkin V.A. (2010). Deep-seated abiogenic origin of petroleum: From geological assessment to physical theory. *Rev. Geophys.*, 48, RG1001. <https://doi.org/10.1029/2008RG000270>
- Kudryavtsev N.A. (1951). Against the organic hypothesis of the origin of oil. *Nefyanoe khozyaystvo = Oil industry*, 9, pp. 17–29. (In Russ.)
- Kudryavtsev N.A. (1973). Genesis of oil and gas. *Tr. VNIIGRI*, 319. Leningrad: Nedra, 216 p. (In Russ.)
- Kudryavtsev N.A. (2013). Genesis of oil and gas. Chapter 2. *Glubinnaya nefi'*, 1(10), pp. 1586–1593. (In Russ.)
- Kusov B.R. (2011). Genesis of some carbonaceous minerals (From methane to diamond). Vladikavkaz: IPO SOIGSI, 195 p. (In Russ.)
- Letnikov F.A. (2005). Fluid mechanism of destruction of the continental crust and the formation of sedimentary oil and gas basins. *Doklady Akademii nauk*, 401(2), pp. 205–207. (In Russ.)
- Letnikov F.A. (2013). Synergetic aspects of the problem of deep oil formation. *Glubinnaya nefi'*, 1(6), pp. 790–810. (In Russ.)
- Levshounova S.P. (1991). Hydrogen in petroleum geochemistry. *Terra Nova*, 3, pp. 579–585. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1991.tb00199.x>
- Liu Y., Huang H., Liu Q., Xu X., Cheng H., Cheng W. (2020). A reversed compositional pseudo-gradient in biodegraded oil column from Liaohai Basin, NE China. *Marine and Petroleum Geology*, 117, 104378. <http://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104378>
- Lunine J.I., Lorenz R.D. (2009). Rivers, lakes, dunes, and rain: crustal processes in Titan's methane cycle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 37, pp. 299–320. <http://doi.org/10.1146/annurev.earth.031208.100142>
- Lurye M.A. (2013). Is there a genetic connection between oil and coal systems. *Glubinnaya nefi'*, 1(5), pp. 648–651. (In Russ.)
- Lurye M.A. (2019). Conversion of deep abiogenic fluids into oil matter. *Geologiya nefi i gaza = Russian Oil and Gas Geology*, 5, pp. 73–82. (In Russ.) <https://doi.org/10.31087/0016-7894-2019-5-73-82>
- Malysheva L.K. (2019). Abiogenic hydrocarbons of Titanium. *Tr. IGG UrO RAN*, 166, pp. 108–113. (In Russ.)
- Marakushev A.A. (1999). The origin of the Earth and the nature of its endogenous activity. Moscow: Nauka, 255 p. (In Russ.)
- Marakushev A.A., Marakushev S.A. (2006a). P, T - facies of simple, hydrocarbon and organic substances of the C-H-O system. *Doklady Akademii nauk*, 406(4), pp. 521–527. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S1028334X0601034X>
- Marakushev A.A., Marakushev S.A. (2006b). The nature of the geochemical specificity of oil. *Doklady Akademii nauk*, 411(1), pp. 111–117. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S1028334X06080319>
- Marakushev A.A., Marakushev S.A. (2006c). Factors of formation of carbon isotope anomalies in sedimentary rocks. *Vestn. Komi NTs UrO RAN*, 7, pp. 2–4. (In Russ.)
- Marakushev A.A., Marakushev S.A. (2008). Formation of oil and gas fields. *Litologiya i poleznye iskopaemye = Lithology and Mineral Resources*, 5, pp. 505–521. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S0024490208050039>
- Marakushev A.A., Marakushev S.A. (2010). Origin and fluid evolution of the Earth. *Prostranstvo i Vremya*, 1, pp. 98–118. (In Russ.)
- Marakushev A.A., Glazovskaya L.I., Paneyakh N.A., Marakushev S.A. (2012). Problem of the origin of the Witwatersrand uranium-gold deposit. *Moscow Univ. Geol. Bull.*, 67, pp. 143–156. <https://doi.org/10.3103/S0145875212030052>
- Marakushev A.A., Glazovskaya L.I., Marakushev S.A. (2013). Evolution of the iron-silicate and carbon material of carbonaceous chondrites. *Moscow Univ. Geol. Bull.*, 68, pp. 265–281. <https://doi.org/10.3103/S0145875213050074>
- Marakushev A.A., Paneyakh N.A., Marakushev S.A. (2014). Sulfide ore formation and its hydrocarbon specialization. Moscow: GEOS, 184 p. (In Russ.)
- Marakushev A.A., Perchuk L.L. (1966). Physico-chemical analysis of paragenesis of minerals: A review. *Geological J.*, 5(1), pp. 67–94. <https://doi.org/10.1002/gj.3350050107>
- Marakushev A.A., Marakushev S.A. (2010). Fluid evolution of the Earth and origin of the biosphere. In: Man and the Geosphere, edited by I.V. Florinsky. New York: Nova Science Publishers Inc., pp. 3–31
- Marakushev S.A., Belonogova O.V. (2009). The parageneses thermodynamic analysis of chemoautotrophic CO<sub>2</sub> fixation archaic cycle components, their stability and self-organization in hydrothermal systems. *J. Theor. Biol.*, 257, pp. 588–597. <https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2008.11.032>
- Marakushev S.A., Belonogova O.V. (2019). Ideas and perspectives: Development of nascent autotrophic carbon fixation systems in various redox conditions of the fluid degassing on early Earth. *Biogeosciences*, 16, pp. 1817–1828. <https://doi.org/10.5194/bg-16-1817-2019>
- Mastrogioseppe M., Poggiali V., Hayes A.G., Lunine J. I., Seu R., Mitri G., Lorenz R. D. (2019). Deep and methane-rich lakes on Titan. *Nat. Astron.* 3, pp. 535–542. <https://doi.org/10.1038/s41550-019-0714-2>
- Matthewman R., Martins Z., Sephton M.A. (2013). Type IV kerogens

as analogues for organic macromolecular materials in aqueously altered carbonaceous chondrites. *Astrobiology*, 13(4), pp. 324–333. <http://doi.org/10.1089/ast.2012.0820>

Mendelev D.I. (1949). Oil. Leningrad-Moscow: AN SSSR, 25(10), 830 s. (In Russ.)

Mukhina E., Kolesnikov A., Kutcherov V. (2017). The lower pT limit of deep hydrocarbon synthesis by CaCO<sub>3</sub> aqueous reduction. *Scientific Reports*, 7, 5749. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06155-6>

Muslimov R.Kh., Glumov N.F., Plotnikova I.N., Trofimov V.A., Nurgaliev D.K. (2004). Oil and gas fields are self-developing and constantly renewable facilities. *Geologiya nefi i gaza = Russian Oil and Gas Geology*, Spec. Is., pp. 43–49. (In Russ.)

Muslimov R.Kh., Trofimov V.A., Plotnikova I.N. (2019). The role of deep degassing of the Earth and the crystalline basement in the formation and natural replenishment of oil and gas reserves. Kazan: FEN, 264 p. (In Russ.)

Muslimov R.Kh., Plotnikova I.N. (2019). Replenishment of oil deposits from the position of a new concept of oil and gas formation. *Georesursy = Georesources*, 21(4), pp. 40–48. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.40-48>

Pavlenkova N.I. (2018). Features of migration of deep fluids in the consolidated crust. *Aktual'nye problemy nefi i gaza*, 4(23), p. 42. (In Russ.) <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art42>

Petrov A.A. (1984). Petroleum hydrocarbons. Moscow: Nauka, 264 p. (In Russ.)

Pinti D.L., Marty B. (2000). Noble gases in oil and gas fields: origins and processes. Fluids and Basin Evolution. K. Kyser (ed.). Miner. Ass. Canada Short Course, pp. 160–196.

Porfir'ev, V. B. (1974) Inorganic origin of petroleum. *AAPG Bull.*, 58 (1), pp. 3–33. <https://doi.org/10.1306/83D9136C-16C7-11D7-8645000102C1865D>

Potter J., Konnerup-Madsen J. (2003). A review of the occurrence and origin of abiogenic hydrocarbons in igneous rocks. In: Hydrocarbons in Crystalline Rocks (Petford N., McCaffrey K. J. W., eds) Special Publications, 214, *Geological Society*, London, pp. 151–173. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2003.214.01.10>

Punanova S.A., Vinogradova T. L. (2016). Comparative characteristics of natural hydrocarbon systems of various genesis. *Neftekhimiya*, 56(4), pp. 326–336. (In Russ.) <https://doi.org/10.7868/S0028242116040146>

Punanova S.A. (2019). Oil and gas possibility of crystalline basement taking into account development in it of non-structural traps of combined type. *Georesursy = Georesources*, 21(4), pp. 19–26. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.19-26>

Sanz-Robinson J., Sugiyama I., Williams-Jones A.E. (2020). The solubility of palladium (Pd) in crude oil at 150, 200 and 250 °C and its application to ore genesis. *Chemical Geology*, 531, 119320. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119320>

Schreiber U., Mayer C., Schmitz O.J., Rosendahl P., Bronja A., Greule M., Keppler F., Mulder I., Sattler T., Schöler H.F. (2017). Organic compounds in fluid inclusions of Archean quartz – Analogues of prebiotic chemistry on early Earth. *PLoS ONE*, 12, e0177570. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0177570>

Seewald J.S. (1994). Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions. *Nature*, 370, pp. 285–287. <https://doi.org/10.1038/370285a0>

Seewald J.S. (2001). Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperature and pressure: Constrains from mineral buffered laboratory experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, pp. 1641–1664. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00544-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00544-0)

Seitz K.W., Dombrowski N., Eme L., Spang A., Lombard J., Sieber J.R., Teske A.P., Ettema T.J.G., Baker B.J. (2019). Asgard archaea capable of anaerobic hydrocarbon cycling. *Nature Commun.*, 10, 1822. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09364-x>

Sephton M.A., Hazen R.M. (2013). On the origins of deep hydrocarbons. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 75, pp. 449–465. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.14>

Serovaiskii A., Dubrovinky L., Kutcherov V. (2020). Stability of a petroleum-like hydrocarbon mixture at thermobaric conditions that correspond to depths of 50 km. *Minerals*, 10, pp. 355–362. <https://doi.org/10.3390/min10040355>

Serovaiskii A., Kutcherov V. (2020). Formation of complex hydrocarbon systems from methane at the upper mantle thermobaric conditions. *Sci. Rep.* 10, 4559. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61644-5>

Sheik C.S., Cleaves H. J., Johnson-Finn K., Giovannelli D., Kieft T.L., Papineau D., Schrenk M.O., Tumiami S. (2020). Abiotic and biotic processes that drive carboxylation and decarboxylation reactions. *American Mineralogist.*, 105(5), pp. 609–615. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7166CCBYNCND>

Shnip O.A. (1997). Hydrocarbons of gas-liquid inclusions in minerals of granitoids of the basement of oil and gas bearing regions. *Geologiya nefi i gaza = Russian Oil and Gas Geology*, 2, pp. 41–44. (In Russ.)

Simonyan G.S. (2016). Endogenous formation of naphthides in the light of the abiogenic theory of oil formation. *Tekhnicheskie nauki*, 4, pp. 77–100. (In Russ.)

Skvortsov V.A. (2020). Assessment of the oil and gas potential of the basement of the southern part of the siberian platform and deep-seated oil exploration. *Dokl. Earth Sci.*, 492, pp. 302–305. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20050220>

Sokol A.G., Tomilenko A. A., Bul'bak T.A., Sokol I. A., Zaikin P.A., Palyanova G.A., Palyanov Y.N. (2019). 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.*, 291, pp. 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2019.04.002>

Sokol A.G., Tomilenko A.A., Sokol I.A., Zaikin P.A., Bul'bak T.A. (2020). Formation of hydrocarbons in the presence of native iron under upper mantle conditions: experimental constraints. *Minerals*, 10(2), 88. <https://doi.org/10.3390/min10020088>

Starostenko V.I., Lukin A.E., Tsvetkova T.A., Zaets L.N., Dontsov V.V., Savinykh Yu.V. (2011). On the participation of superdeep fluids in naphthydrogenesis (according to the study of the unique oil field White Tiger). *Geofizicheskij zhurnal*, 33(4), pp. 3–32. (In Russ.)

Syvorotkin V.L., Pavlenkova N.I. (2013). World rift system and oil and gas belts of the planet. *Glubinnaya nefi*, 1(10), pp. 1576–1585. (In Russ.)

Tao R., Zhang L., Tian M., Zhu J., Liu X., Liu J., Höfer H.E., Stagno V., Fei Y. (2018). Formation of abiogenic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 239, pp. 390–408. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.008>, 2018

Timurziev A.I. (2007). Towards the creation of a new paradigm of oil and gas geology based on the depth filtration model of oil and gas formation and oil and gas accumulation. *Geofizika*, 4, pp. 49–60. (In Russ.)

Timurziev A.I. (2013). Mantle sources of hydrocarbon generation: geological and physical features and predictive and prospecting criteria for mapping; regularities of oil and gas content of the subsoil as a reflection of the unloading in the Earth's crust of mantle hydrocarbon systems. *Glubinnaya nefi*, 1(10), pp. 1498–1544. (In Russ.)

Tissot B. (2003). Preliminary data on the mechanisms and kinetics of the formation of petroleum in sediments. Computer simulation of a reaction flowsheet. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 58(2), pp. 183–202. <https://doi.org/10.2516/ogst.2003013>

Tissot B.P., Welte D.H. (2013). Petroleum formation and occurrence. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 700 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-87813-8>

Touret J.L.R. (2003) Remnants of early Archean hydrothermal methane and brines in pillow-breccia from the Isua-Greenstone Belt, West Greenland. *Precambrian Res.*, 126, pp. 219–233. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(03\)00096-2](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(03)00096-2)

Vandenbroucke M., Largeau C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38, pp. 719–833. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>

Vasovovich E.B. (1986). Selected Works. Geochemistry of organic matter and the origin of oil. Moscow: Nauka, 367 p. (In Russ.)

Zou C.N., Yang Z., Tao S.Z., Yuan X.J., Zhu R.K., Hou L.H., Wu S.T., Sun L., Zhang G.S., Bai B., Wang, L., Gao X.H., Pang, Z.L. (2013). Continuous hydrocarbon accumulation over a large area as a distinguishing characteristic of unconventional petroleum: The Ordos Basin, North-Central China. *Earth-Science Reviews*, 126, pp. 358–369. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.08.006>

Zubkov V.S. (2005). Thermodynamic modeling of the C-H-N-O-S system in the PT-conditions of the upper mantle. Irkutsk: Irkutsk University, 180 p. (In Russ.)

Zubkov V.S. (2009). Hypotheses of the origin of heavy hydrocarbons and bitumen in ophiolites of different ages. *Litosfera = Lithosphere (Russia)*, 1, pp. 70–80. (In Russ.)

Zubkov B.C. (2010). Ore mineralization in naphthides. *Otechestvennaya geologiya*. 3, pp. 60–66. (In Russ.)

### About the Authors

*Sergey A. Marakushev* – DSc (Biology), Researcher, Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences  
1, Ac. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russian Federation. e-mail: marak@cat.icp.ac.ru

*Olga V. Belonogova* – PhD (Chemistry), Junior Researcher, Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences

1, Ac. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russian Federation. e-mail: ovbel@icp.ac.ru

Manuscript received 19 September 2020;

Accepted 18 June 2021;

Published 30 September 2021