

УДК 550.93:552.321.1 (470.54)

DOI: 10.24930/1681-9004-2021-21-3-289-305

Глубинный цикл углеводородов

В. Г. Кучеров^{1,2}, К. С. Иванов³, А. Ю. Серовайский¹

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Ленинский просп., 65-1, e-mail: vladimir.kutcherov@indek.kth.se

²Королевский Технологический институт КТН, Стокгольм 100446, Швеция

³Институт геологии и геохимии УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15

Поступила в редакцию 13.01.2021 г., принята к печати 15.03.2021 г.

Объект исследования. Проведены эксперименты, моделирующие трансформацию сложных углеводородных систем при экстремальных термобарических условиях. Полученные результаты сопоставлены с геологическими наблюдениями на Урале, Камчатке и в других регионах. **Материал и методы.** Материалом для исследований стали модельная углеводородная система, сходная по составу с природным газоконденсатом, и система, состоящая из смеси предельных углеводородов и различных железосодержащих минералов, обогащенных ⁵⁷Fe. В экспериментах были использованы два типа установок высокого давления: ячейка с алмазными наковальнями и камера высокого давления типа Тороид. Эксперименты проводились при давлении до 8.8 ГПа в температурном диапазоне 593–1600 К. **Результаты.** Эксперименты показали, что углеводородные системы, погружаемые в составе субдукционного слэба, могут сохранять свою стабильность до глубины 50 км. При дальнейшем погружении при контакте углеводородного флюида с окружающими железосодержащими минералами образуются гидриды и карбиды железа. При реакции карбидов железа с водой в термобарических условиях астеносферы образуется водно-углеводородный флюид. Геологические наблюдения, такие как находки метана в оливинах из не затронутых серпентинизацией ультрамафитах, наличие полициклических ароматических и тяжелых насыщенных углеводородов в офиолитовых аллохтонах и ультрамафитах, выдавленных из палеосубдукционной зоны Урала хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными. **Выводы.** Полученные экспериментальные результаты и приведенные геологические наблюдения позволили предложить концепцию глубинного углеводородного цикла. При контакте углеводородных систем, погружаемых в составе субдукционного слэба, с железосодержащими минералами образуются гидриды и карбиды железа. Карбиды железа, переносимые в астеносфере конвективными потоками, могут реагировать с водородом, содержащимся в гидроксильной группе некоторых минералов, или с водой, имеющейся в астеносфере, и образовывать водно-углеводородный флюид. В дальнейшем мантийный флюид может мигрировать по глубинным разломам в земную кору и образовывать, как правило, многопластовые нефтегазовые залежи в горных породах любого литологического состава, генезиса и возраста. В астеносфере существуют и другие доноры углерода, которые могут служить источником глубинных углеводородов, также участвующих в глубинном углеводородном цикле, являясь дополнительной подпиткой общего восходящего потока водно-углеводородного флюида. По всей видимости, глубинный цикл углеводородов является составной частью более общего глубинного цикла углерода.

Ключевые слова: глубинный углеводородный цикл, углеводороды, слэб, карбиды железа, экстремальные термобарические условия

Deep hydrocarbon cycle

Vladimir G. Kutcherov^{1,2}, Kirill S. Ivanov³, Aleksandr Yu. Serovaiskii¹

¹I.M. Gubkin National University of Oil and Gas, Moscow 119991, Russia, e-mail: vladimir.kutcherov@indek.kth.se

²KTH Royal Institute of Technology, Stockholm 10044, Sweden

³A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS, 15 Akad. Vonsovsky st., Ekaterinburg 620016, Russia

Received 13.01.2021, accepted 15.03.2021

Research subject. Experimental modelling of the transformation of complex hydrocarbon systems under extreme thermobaric conditions was carried out. The results obtained were compared with geological observations in the Urals, Kamchatka and other regions. **Material and methods.** The materials for the research were a model hydrocarbon system sim-

Для цитирования: Кучеров В.Г., Иванов К.С., Серовайский А.Ю. (2021) Глубинный цикл углеводородов. *Литосфера*, **21**(3), 289-305. DOI: 10.24930/1681-9004-2021-21-3-289-305

For citation: Kutcherov V.G., Ivanov K.S., Serovaiskii A.Yu. (2021) Deep hydrocarbon cycle. *Litosfera*, **21**(3), 289-305. DOI: 10.24930/1681-9004-2021-21-3-289-305

© В.Г. Кучеров, К.С. Иванов, А.Ю. Серовайский, 2021

ilar in composition to natural gas condensate and a system consisting of a mixture of saturated hydrocarbons and various iron-containing minerals enriched in ^{57}Fe . Two types of high-pressure equipment were used: a diamond anvils cell and a Toroid-type high-pressure chamber. The experiments were carried out at pressures up to 8.8 GPa in the temperature range 593–1600 K. *Results.* According to the obtained results, hydrocarbon systems submerged in a subduction slab can maintain their stability down to a depth of 50 km. Upon further immersion, during contact of the hydrocarbon fluid with the surrounding iron-bearing minerals, iron hydrides and carbides are formed. When iron carbides react with water under the thermobaric conditions of the asthenosphere, a water-hydrocarbon fluid is formed. Geological observations, such as methane finds in olivines from ultramafic rocks unaffected by serpentinization, the presence of polycyclic aromatic and heavy saturated hydrocarbons in ophiolite allochthons and ultramafic rocks squeezed out from the paleo-subduction zone of the Urals, are in good agreement with the experimental data. *Conclusion.* The obtained experimental results and presented geological observations made it possible to propose a concept of deep hydrocarbon cycle. Upon the contact of hydrocarbon systems immersed in a subduction slab with iron-bearing minerals, iron hydrides and carbides are formed. Iron carbides carried in the asthenosphere by convective flows can react with hydrogen contained in the hydroxyl group of some minerals or with water present in the asthenosphere and form a water-hydrocarbon fluid. The mantle fluid can migrate along deep faults into the Earth's crust and form multilayer oil and gas deposits in rocks of any lithological composition, genesis and age. In addition to iron carbide coming from the subduction slab, the asthenosphere contains other carbon donors. These donors can serve as a source of deep hydrocarbons, also participating in the deep hydrocarbon cycle, being an additional recharge of the total upward flow of a water-hydrocarbon fluid. The described deep hydrocarbon cycle appears to be part of a more general deep carbon cycle.

Keywords: deep hydrocarbon cycle, hydrocarbons, slab, iron carbides, extreme P-T conditions

ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие появилось значительное количество работ, посвященных глобальному циклу углерода, в том числе глубинной части этого цикла. Большинство исследователей предполагает, что восходящий глубинный поток формируется в основном из двуокиси углерода и метана при извержении вулканов, а нисходящий поток реализуется в зонах субдукции (Sverjensky et al., 2014). Процессы субдукции играют ключевую роль в эволюции континентальной коры и верхней мантии. Считается, что основным поставщиком углерода, формирующего его коромантичную ветвь в глобальном цикле, являются осадочные комплексы, отлагающиеся на морском дне (Сорохтин и др., 1974; Manning, 2014). Эти комплексы представлены карбонатными осадками биогенного и хемогенного происхождения, органическим веществом из пелагических и терригенных отложений и углеродистых сланцев, сносимых с окраин континентов и залежами углеводородов. Установлено, что помимо неорганического углерода в виде карбонатов в результате субдукции в мантию попадает органический углерод (Ague, 2014; Plank et al., 1998). Возможность присутствия различных классов органических соединений в слэбе обоснована с помощью теоретической модели (Sverjensky et al., 2014). Вместе с тем роль органического вещества, погружаемого вме-

сте со слэбом, практически не рассматривалась. При этом количество погружаемой органики может быть весьма значительным (Сорохтин и др., 1974; Kelemen et al., 2015).

В зонах субдукции расположен целый ряд гигантских скоплений углеводородов. Подробное описание залежей углеводородов, расположенных в зонах субдукции в различных районах земного шара, и их характеристика приведены в работе (Mann et al., 2003). Залежи углеводородов в осадочных и магматических породах в зонах субдукции погружаются вместе со слэбом. Трансформация погружаемых углеводородных систем может оказывать значительное влияние на процессы, происходящие в глубинных слоях Земли.

Если глубинному abiогенному образованию сложных углеводородных систем в условиях верхней и нижней мантии и их возможной последующей миграции в земную кору – восходящий поток углеводородов – посвящен ряд работ (Kolesnikov et al., 2009; Mukhina et al., 2017; Кучеров, 2005; Кучеров et al., 2010; Сокол et al., 2017), то поведение углеводородов при субдукции – нисходящий поток – практически не изучено. При погружении углеводороды будут подвергаться воздействию экстремальных термобарических параметров. В зоне субдукции температура на границе плит совпадает с континентальной геотермой и на глубине 50–80 км достигает 900–1000 K (Pollack et al., 1977; Сорохтин et



Рис. 1. Ячейка с алмазными наковальнями с платиновым нагревателем и термопарой.

Fig. 1. The diamond anvil cell with a Pt heater and a thermocouple.

al., 2018). Именно в этом температурном диапазоне происходит плавление силикатов в присутствии воды при повышении давления до 0.5–1.0 ГПа (Жариков, 1976; и др.). На глубине 50–80 км углеводороды, которые находятся в этих условиях в сверхкритическом состоянии, начинают взаимодействовать с окружающими железосодержащими минералами.

Ниже приведены результаты экспериментального исследования поведения углеводородных систем и их реакции с железосодержащим окружением при погружении в составе субдукционного слэба. Показано влияние полученных продуктов реакций на восходящий поток углеводородов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах были использованы два типа установок высокого давления: ячейка с алмазными наковальнями и камера высокого давления типа Тороид. Детали методики проведения экспериментов представлены ниже.

Ячейка с алмазными наковальнями (Баварский геонститут, университет Байройта, Германия)

В экспериментах использовалась ячейка с алмазными наковальнями с диаметром кулет 250 мкм (рис. 1). В качестве камеры для образца была изготовлена стальная прокладка (толщина 250 мкм)

с просверленным отверстием диаметром 125 мкм. Отверстие заполнялось жидкой углеводородной системой, которая также выступала в качестве среды для равномерного распределения давления по всему рабочему пространству камеры. При каждой загрузке в камеру загружалось несколько кристаллов рубина (Al_2O_3 с добавлением Cr) и Sm:YAG ($Y_3Al_5O_{12}$ с добавлением Sm) для контроля давления и температуры внутри образца по сдвигу комбинационного рассеяния данных соединений (Мао et al., 1986; Trots et al., 2013). Нагрев производили двумя различными способами: с помощью резистивного и лазерного нагрева.

Резистивный нагрев осуществлялся для экспериментов при температурах до 723 К с помощью платинового нагревателя, установленного внутри тела ячейки с алмазными наковальнями (см. рис. 1). Температура измерялась при помощи сдвига комбинационного рассеивания рубина. Для дополнительного контроля температуры использовалась Pt/Pt–Rh (10%) термопара, установленная на боковую поверхность одного из алмазов. После того как образец был загружен в отверстие прокладки, ячейка закрывалась и набиралось заданное давление в образце с помощью винтов ячейки. Далее осуществлялся нагрев. Температура поднималась со скоростью 50–60 К/ч, в соответствии с данными термопары. Несколько раз в час температура и давление внутри образца измерялись с помощью сдвига комбинационного рассеяния рубина и Sm:YAG. Измерение осуществлялось на малой мощности лазера для предотвращения возможно-

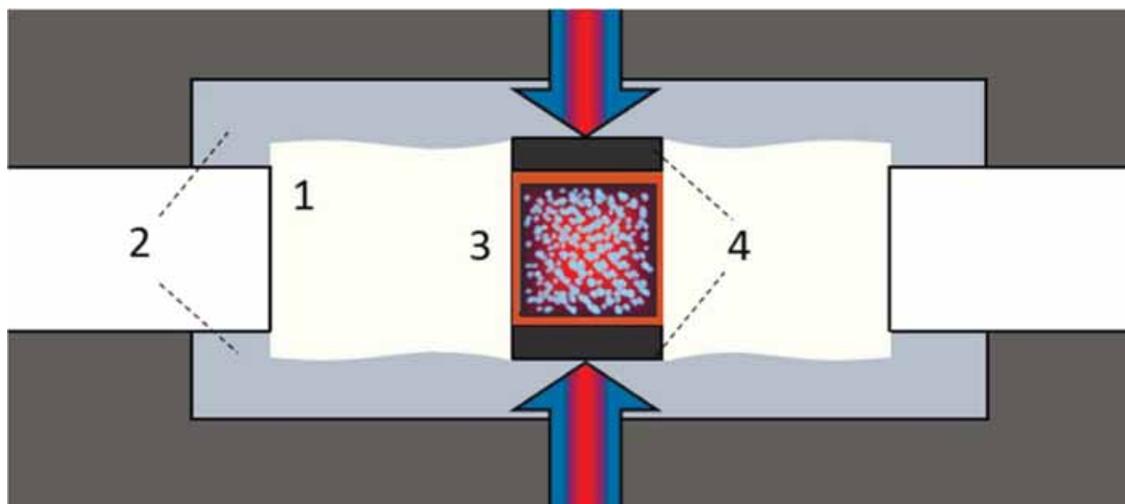


Рис. 2. Сборка с камерой Торойд.

1 – камера Торойд, 2 – твердосплавные матрицы, 3 – капсула с образцом, 4 – нагреватели.

Fig. 2. The assembly with a toroid-type chamber.

1 – the toroid-type chamber, 2 – hard-alloy matrices, 3 – the cell with a sample, 4 – heaters.

го воздействия лазера на углеводородную систему (Serovaiskii et al., 2017). Давление держалось постоянным во время всего эксперимента. После того, как необходимая температура в образце была достигнута, образец выдерживался при заданных термобарических параметрах необходимое количество времени. Затем нагрев отключался и образец охлаждался.

Анализ образца осуществлялся под давлением при комнатной температуре до и после нагрева с помощью спектрометра комбинационного рассеяния LabRam в паре с He–Ne лазером с длиной волны 514.5 нм и мощностью от 0.001 до 0.6 Вт.

Нагрев образца до 1200–1800 К осуществлялся с помощью двух лазеров мощностью 50 и 100 Вт. Подробное описание лазерной установки представлено в работе (Kurenko et al., 2012). При использовании лазерного нагрева температура на поверхности образца вычислялась путем обработки спектра излучения с помощью мультиволновой спектральной радиометрии (Dubrovinsky et al., 1999). Температурный спектр записывался в диапазоне длин волн видимого света и ближнего инфракрасного излучения (600–900 нм). Анализ образца осуществлялся под давлением при комнатной температуре до и после нагрева. Для анализа твердой фазы использовалась конвекционная спектроскопия Мессбауера с источником ^{57}Co . Изомерный сдвиг и шкала скоростей калибровались по отношению к $\alpha\text{-Fe}$. Полученные спектры Мессбауера обрабатывали с помощью кривых Лоренца, используя компьютерный продукт MossA (Prescher et al., 2012).

Камера высокого давления типа Торойд (РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва)

Камера позволяла исследовать превращения веществ при давлениях до 8 ГПа и температурах до 1800 К, образец выдерживался при заданных условиях от нескольких секунд до нескольких суток. В сборку для проведения лабораторного исследования входили пара твердосплавных матриц, камера высокого давления, капсула объемом 0.3 см³ и два графитовых резистивных нагревателя. Принцип работы установки основан на передаче давления гидравлической системы на пуансоны, твердосплавные матрицы и, наконец, на капсулу с образцом (рис. 2). Смесь воды и карбида железа загружалась в капсулу, которая помещалась в камеру Торойд и закрывалась нагревателями сверху и снизу. Вся сборка устанавливалась между двумя матрицами. По достижении заданного давления включался резистивный нагрев. Давление и температура в капсуле контролировались с помощью калибровочных кривых. После выдержки в течение заданного времени температура в сборке снижалась методом закалки, после чего сбрасывалось давление. Далее капсула направлялась на анализ газовой фазы продукта реакции.

Для анализа использовался газовый хроматограф “Хроматек-5000” со специальной системой ввода пробы. Капсула с образцом помещалась в герметичное вскрывающее устройство для извлечения газообразных продуктов из образца. Хроматограф был оснащен капиллярной и насадочной

колонками, а также пламенно-ионизационным детектором и детектором теплопроводности, что позволяло фиксировать присутствие и измерять относительное количество легких углеводородов, а также CO₂, O₂, N₂, и CO в исследуемом продукте. Подробное описание экспериментальной методики представлено в работах (Mukhina et al., 2017; Serovaiskii et al., 2020b).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Что происходит с углеводородными системами при погружении в составе слэба на различных глубинах? До каких глубин углеводородные системы, погружающиеся вместе со слэбом, могут сохранять свою стабильность? Для ответа на эти вопросы нами были проведены эксперименты по изучению трансформации углеводородных систем в условиях, моделирующих термобарические условия в слэбе на различных глубинах. В экспериментах мы моделировали погружение углеводородных систем и изучали их трансформацию по мере роста термобарических параметров.

“Погружение” углеводородной системы до глубины 50 км

В этой серии экспериментов мы использовали модельную углеводородную систему, сходную с природным газоконденсатом и имеющую известный качественный и количественный состав (рис. 3). Выбор модельной системы обусловлен тем, что система имеет четкие рамановские спектры без люминесценции.

Эксперименты проводились в ячейках с алмазными наковальнями с резистивным нагревом с использованием *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния. Мессбауэровская спектроскопия применялась для анализа твердых продуктов реакций. Исходные реагенты и параметры экспериментов приведены в табл. 1.

В результате первой серии экспериментов было установлено, что интенсивность, форма и сдвиг комбинационного рассеяния всех пиков модельной системы до и после экспериментов не менялись (Kutcherov et al., 2020; Serovaiskii et al., 2019a). После экспериментов никаких новых пиков не было обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых

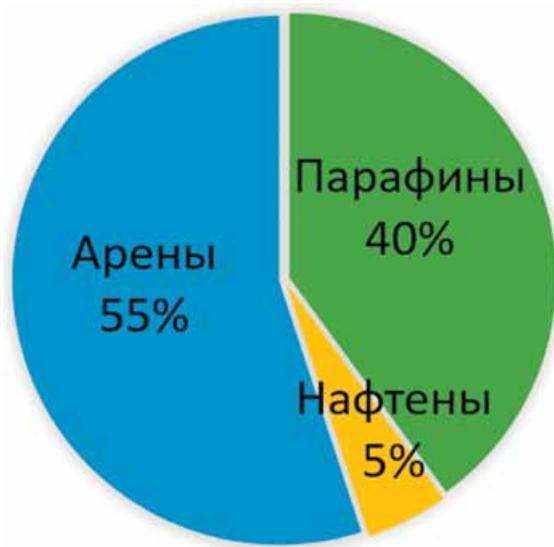


Рис. 3. Состав модельной углеводородной системы ($\rho_{20}^4 = 794.7 \text{ кг/м}^3$).

Fig. 3. Fraction composition of the model hydrocarbon system ($\rho_{20}^4 = 794.7 \text{ kg/m}^3$).

компонентов в смеси. Увеличение времени выдержки также не повлияло на состав системы. Пример спектров комбинационного рассеяния модельной смеси углеводородов, полученных после 3-часового нагрева при 593 К и 0.7 ГПа и 12-часового нагрева при 723 К и 1.4 ГПа, представлен на рис. 4.

Соединения железа считаются основными регуляторами фугитивности кислорода в глубинных слоях Земли (Frost et al., 2008). Мы добавили порошкообразный Fe₂O₃ (обогащенный ⁵⁷Fe) в углеводородную систему для моделирования окислительной обстановки. Анализ твердых продуктов, проведенный с помощью спектроскопии Мессбауэра до и после 12-часового нагрева при 723 К под давлением 1.4 ГПа, показал, что никаких новых соединений железа не было зафиксировано на спектре после нагрева (Serovaiskii et al., 2020a). Это означает, что оксид железа не вступил в химическую реакцию с углеводородами в течение 12 ч нагрева под давлением.

Таблица 1. Исходные реагенты и параметры первой серии экспериментов

Table 1. Initial substances and conditions of the first series of experiments

Исходные реагенты	Давление, ГПа	T, К	Глубина, км	Время выдержки, ч
Модельная система	0.7	593	20–30	3
Модельная система	1.2	693	30–40	3
Модельная система	1.4	723	40–50	12
Модельная система + Fe ₂ O ₃	1.4	723	40–50	12

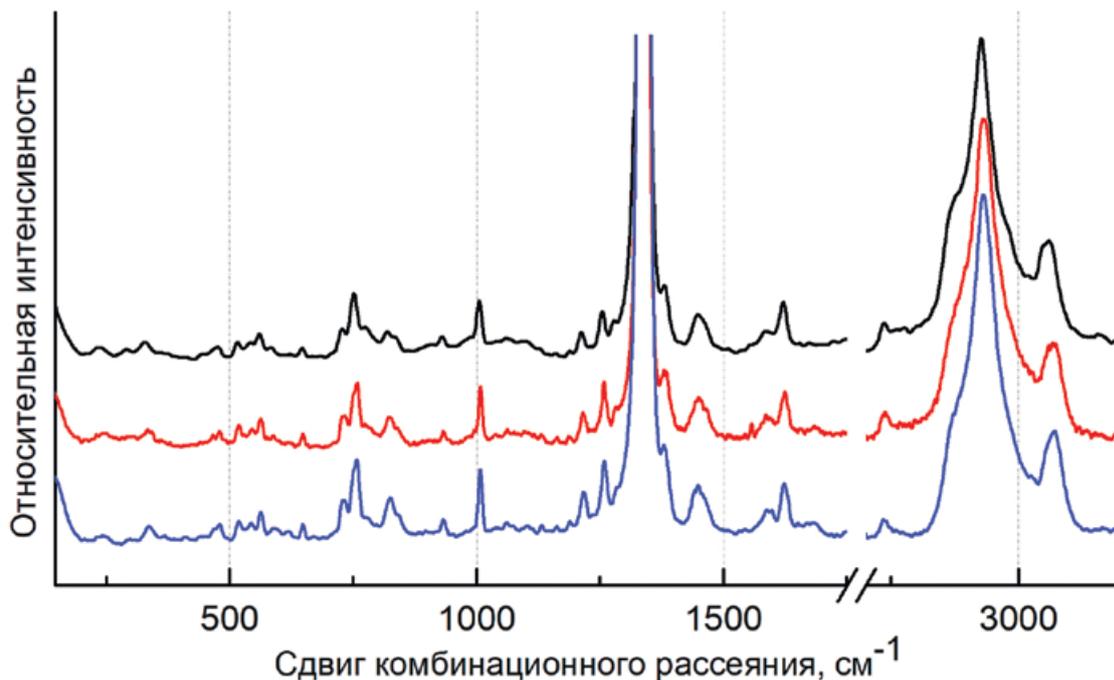


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния модельной углеводородной системы до нагрева (синяя кривая), после нагрева в течение 3 часов при 593 К и 0.7 ГПа (красная кривая) и в течение 12 ч при 723 К и 1.4 ГПа (черная кривая).

Fig. 4. Raman spectra of the model hydrocarbon system before heating (blue curve), after 3 h heating at 593 K and 0.7 GPa (red curve), and after 12 h heating at 723 K and 1.4 GPa (black curve).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что при “погружении” сложной углеводородной системы, сходной по составу с газовым конденсатом, система сохраняла свой первоначальный состав при термобарических условиях, соответствующих глубине 50 км.

“Погружение” углеводородной системы до глубины 280 км

В этой серии экспериментов исследовалось поведение системы, состоящей из смеси предельных углеводородов (C_{15} – C_{40} , 99.9%, Merch KGaA, EMD Millipore Chemical 1.07160.1000) и различных желе-

зосодержащих минералов, обогащенных ^{57}Fe , при “погружении” в составе слэба на глубину до 280 км. Исходные реагенты и параметры экспериментов приведены в табл. 2.

Эксперименты проводились в ячейках с алмазными наковальнями с лазерным нагревом.

При моделировании погружения системы “парафиновое масло + пироксеновое стекло” до глубин 60–70 км (см. табл. 2) на мессбауэровских спектрах образцов, полученных после экспериментов, был обнаружен гидрид железа. При дальнейшем “погружении” до глубины 270–280 км (см. табл. 2) зафиксирована смесь гидрида железа FeH и карбида железа Fe_7C_3 (Serovaiskii et al., 2019a).

Таблица 2. Исходные реагенты и параметры второй серии экспериментов

Table 2. Initial substances and conditions of the second series of experiments

Исходные реагенты	Давление, ГПа	T , К	Глубина, км	Время выдержки, ч
Парафиновое масло + пироксеновое стекло ($\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}$)($\text{Si}_{0.91}\text{Al}_{0.09}$) O_3	2.6	1500	60–70	0.1
Парафиновое масло + $\text{Fe}_{0.94}\text{O}$	7.5	1600	210–230	0.1
Парафиновое масло + пироксеновое стекло ($\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}$)($\text{Si}_{0.91}\text{Al}_{0.09}$) O_3	8.8	1600	270–280	0.1

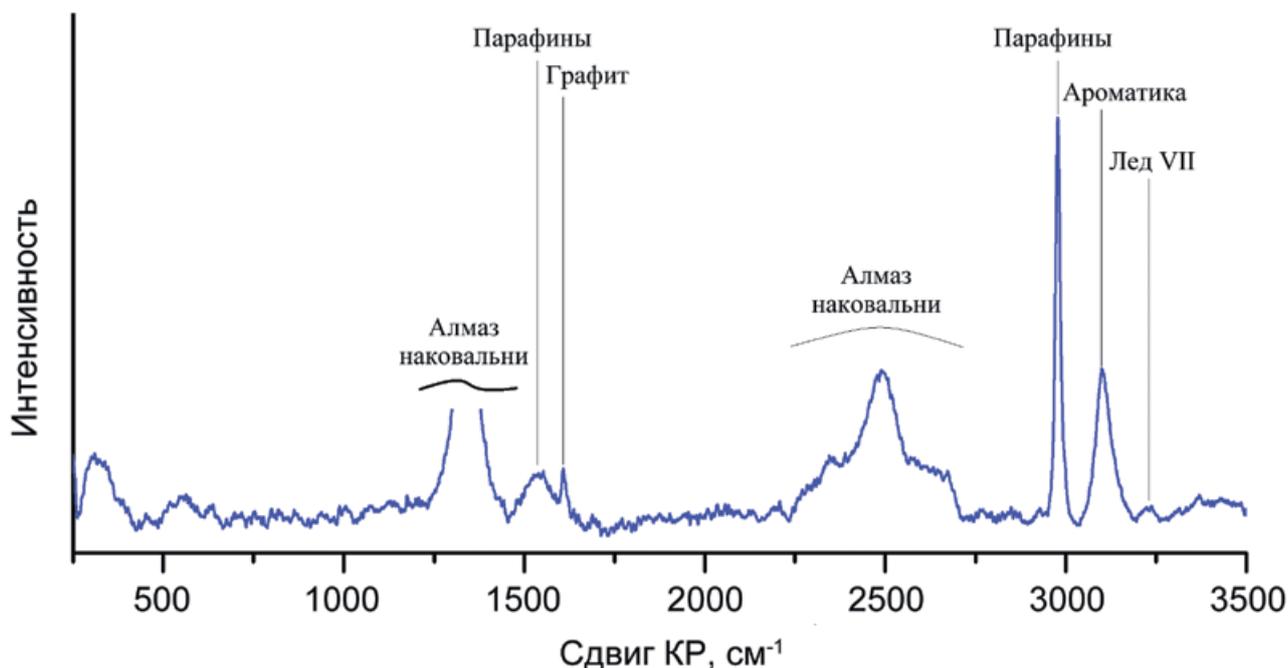


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния продуктов реакции системы “парафиновое масло–оксид железа” при 7.5 ГПа и 1600 К.

Fig. 5. Raman spectra of the reaction products of the system “paraffin oil–iron oxide” at 7.5 GPa and 1600 K.

При замене пироксенового стекла на оксид железа (II) – вюстит – и “погружении” системы “парафиновое масло + оксид железа” до глубин 210–230 км (см. табл. 2) в продуктах реакции с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния были обнаружены углеводороды и графит (рис. 5). Мессбауэровские спектры показывают наличие смеси гидроксида железа FeH и карбида железа Fe₇C₃ в продуктах реакции (Serovaikii et al., 2019a).

По результатам второй серии экспериментов можно сделать вывод о том, что нагрев углеводородов с оксидами или силикатами железа выше 1300 К при давлении выше 7 ГПа приводит к образованию смеси гидроксида железа и карбида железа. Такие термобарические условия существуют в слэбе на глубинах 210–280 км. Следует отметить, что образование смеси карбидов и гидридов железа наблюдалось независимо от того, использовались ли железосодержащие силикаты или оксиды в качестве исходных материалов.

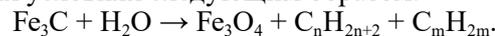
Карбиды железа, переносимые конвективными потоками из слэба в астеносферу, могут взаимодействовать с водой или водородом, имеющимися в астеносфере. Что получается при такого рода химической реакции? Как ни странно, но до недавнего времени реакция карбидов железа с водой при экстремальных термобарических параметрах не изучалась. Третья серия экспериментов, результаты которой представлены ниже, позволила восполнить этот пробел.

Взаимодействие карбида железа и воды при термобарических условиях астеносферы

Реакция карбида железа с водой изучалась при термобарических условиях, сходных с условиями на глубинах 100–150 км (910–1220 К и 2.5–4.5 ГПа). Эксперименты проводились на прессе высокого давления в камерах типа Тороид. Газовый хроматограф “Хроматек-5000” использовался для анализа продуктов реакции.

Как показали результаты экспериментов, опубликованные в работе (Serovaikii et al., 2019б), при взаимодействии карбида железа с водой при термобарических условиях, сходных с условиями на глубинах около 120–170 км, наблюдалось образование смеси легких парафиновых и нафтеновых углеводородов (рис. 6). Анализ твердых продуктов реакции выявил наличие оксида железа (Fe₃O₄) при полном отсутствии исходного Fe₃C (Serovaikii et al., 2019б).

Полученные экспериментальные данные позволяют описать реакцию взаимодействия карбида железа с водой при экстремальных термобарических условиях следующим образом:



ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Полученные экспериментальные результаты сопоставлены с геологическими наблюдениями в

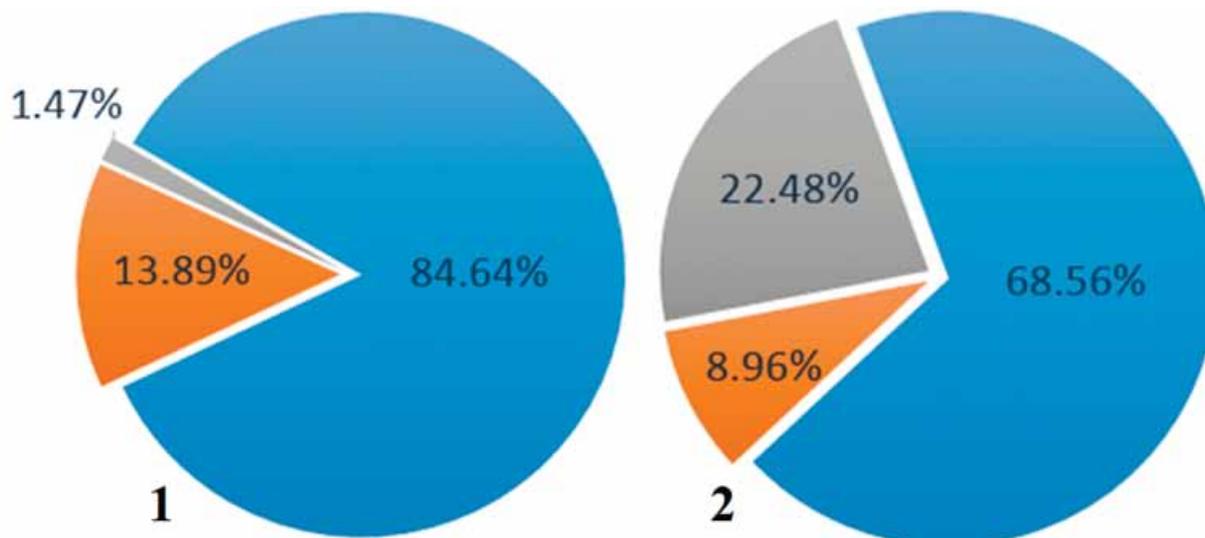


Рис. 6. Продукты реакции взаимодействия карбида железа с водой.

1 – при 4.5 ГПа и 1120 К, 2 – при 6.0 ГПа и 1220 К; голубой цвет – содержание метана, оранжевый – содержание этана, серый – содержание насыщенных углеводородов C3–C7.

Fig. 6. Reaction products of the interaction of iron carbide with water.

1 – at 4.5 GPa and 1120 K, 2 – at 6.0 GPa and 1220 K; blue color – methane, orange color – ethane, grey color – saturated hydrocarbons C3–C7.

островодужных системах – древних (Урал) и современных (Камчатка). Поскольку нами экспериментально изучалось поведение углеводородов в субдуцируемой океанической коре, то, соответственно, наиболее интересны данные по углеводородам в ультрабазитах.

Прежде всего отметим, что о присутствии углеводородов в ультраосновных породах известно уже достаточно давно. Так, еще П.Н. Кропоткин и К.А. Шахварстова (Кропоткин и др., 1959) провели обобщение известных на то время данных о распространении твердых битумов, нефти и горючих газов в массивах ультрабазитов, в траппах и вулканических трубках. На достаточно многочисленных примерах с Кубы, Мексики, Техаса, Турции и других регионов эти авторы показали, что массивы ультраосновных пород нередко содержат углеводороды, и иногда – даже их промышленные месторождения. Основные выводы П.Н. Кропоткина и К.А. Шахварстовой сводились к тому, что связь ультрабазитов и углеводородов имеет двойственную природу – часть углеводородов генетически связана с основными и, особенно, ультраосновными породами, а “большинство примеров нахождения асфальтенов, нефти и горючих газов в основных и ультраосновных породах, скорее, можно объяснить позднейшей миграцией углеводородов по тем же тектоническим каналам” (с. 163). Откуда следует, что “мы должны прийти к важному выводу о глубинном происхождении углеводородов” (с. 164).

Большое внимание взаимосвязи нефтяных месторождений и серпентинизированных ультрабазитов было уделено Р.М. Юрковой (Юркова, 2003; Юркова, Воронин, 2010), преимущественно на материалах Охотского моря и о-ва Сахалин. Согласно ее модели, формирование офиолитовой ассоциации в этом регионе в целом происходило в единой флюидонасыщенной магмато-метаморфической геотермальной системе. При этом серпентиниты экранировали углеводородные флюиды, создавая природную автоклавную ситуацию. Флюидное сверхдавление обеспечивало подъем серпентинитового диапира, гидроразрыв перекрывающих слоев, а также преобразование углеводородов и формирование гомологов метана при реакциях типа $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$.

В работах В.С. Зубкова (2009; и др.) также обосновывалась гипотеза мантийного генезиса тяжелых углеводородов и битумов альпинотипных ультрабазитов (преимущественно на материалах по Восточному Саяну). Отмечалось, что другим, также возможным, путем синтеза тяжелых углеводородов в офиолитовых сериях является реакция между CO и H₂ на минералах-катализаторах (по типу реакции Фишера–Тропша) или поликонденсация метана, образующегося при серпентинизации ультрабазитов под воздействием неорганических газов. Следующий способ образования битумов заключается в контаминации органических соединений из вод океанов в процессе серпентини-

зации ультрабазитов. Образование алмазов и высоких концентраций платиноидов в углеродизированных зонах в древних офиолитах Восточного Саяна связывалось В.С. Зубковым (2009) с кристаллизацией в *P-T* условиях верхней мантии и транспортировкой в виде мантийных высокомолекулярных элементоорганических соединений.

На Урале, как известно (Иванов, 1998, 2001), признаки субдукции проявлены очень четко; есть и сама палеозона субдукции в ее конечном выражении – Главный Уральский глубинный разлом (ГУГР). Он протягивается в субмеридиональном направлении более чем на 2000 км и делит Уральский складчатый пояс на два сектора – западный (палеоконтинентальный) и восточный (палеостроводужный). Есть здесь и субдукционные HP-LT комплексы (максютовский эклогит–глаукофансланцевый и др.) в лежачем западном крыле ГУГРа и надсубдукционные андезитойды в его висячем крыле (ирендыкский, улутауский комплексы и др.). Очень важен и надежно установленный факт, что метаморфиты максютовского комплекса и надсубдукционные андезитойды одновозрастны (Glodny et al., 2002; Иванов, 1998; и др.) (~380–375 млн лет на Южном Урале). Структурные и палеомагнитные данные свидетельствуют о том, что субдукция (и последующая коллизия) на Урале были не фронтальными, а происходили по косой и сопровождались значительными движениями уральских блоков к северу в позднем палеозое. Опираясь на данные о возрасте высокобарического метаморфизма на юге (максютовский комплекс 378 ± 3 млн лет) и севере (неркаюнский комплекс $(351.3-352.5) \pm 3.6$ млн лет) Урала, была подсчитана (Иванов, 2001) скорость палеосубдукции – 2.8 ± 0.5 см/год.

На Урале присутствуют два главных типа ультрабазитов (Ефимов, 1984; Золоев et al., 1985): 1) альпинотипные (офиолитовые), наиболее крупные массивы которых располагаются в зоне ГУГР, протягиваясь более чем на 2 тыс. км и 2) платиноносные – зональные дунит-клинопироксенит-габбровые массивы, располагающиеся в надсубдукционной обстановке (Иванов и др., 2007), сразу восточнее ГУГРа на Среднем и Северном Урале (рис. 7).

Установлены (Штейнберг, Лагутина 1984) следующие формы углерода в ультрабазитах Урала: свободный углерод (500 ± 100 г/т), содержание которого не зависит от степени серпентинизации, но связано с составом пород; карбидный углерод, входящий в состав когенита (≈ 1000 г/т), образующийся под воздействием серпентинизирующих растворов ($13\text{FeO} + \text{CO}_2 = \text{Fe}_3\text{C} + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$); карбонатный углерод, количество которого зависит от состава пород, поскольку он в некотором количестве концентрируется в брусите серпентинизированных дунитов, замещая гидроксил, и отсутствует в энстатит-содержащих ультрамафитах. Кроме того, в подчиненном количестве отмечены и другие фор-

мы углерода – муассонитовая (10 г/т), битумная (от следов до 100 г/т), газовая – CO_2 , CH_4 и, крайне редко, алмазы.

Редкие (но тем не менее весьма важные, в частности, как показатель сверхвысоких давлений) находки алмазов фиксируются на Урале в ультрабазитах обоих типов (Иванов, 2013; Харитонов, 2006). Наиболее известны многочисленные мелкие алмазы из офиолитового массива Рай-Из Полярного Урала (Yang et al., 2007).

По (Штейнберг, Лагутина, 1984), в свежих дунитах Нижнетагильского (платиноносного) массива обычно содержится 250–480 г/т $\text{C}_{\text{общ}}$. В серпентинизированных (от 57 до 96%) дунитах разных офиолитовых аллохтонов содержание битума составляет от 1 до 63 г/т. В этих породах обнаружены полициклические ароматические углеводороды, количество которых изменяется от 5 до 103 г/т. Среди них идентифицированы $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, $\text{C}_{22}\text{H}_{12}$ и $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$. В ультрамафитах наиболее крупного альпинотипного массива – Войкаро-Сыньинского (Полярный Урал) – определено содержание тяжелых алканов: в гарцбургите – 1.3 г/т ($\delta^{13}\text{C} = -23.4\text{‰}$), верлите – 1.6 г/т ($\delta^{13}\text{C} = -26.5\text{‰}$), вебстерите – 1 г/т, пироксените – 2.3 г/т ($\delta^{13}\text{C} = -26.7\text{‰}$). По составу алканы в пироксените изменяются от $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ до $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$ (с максимумом на C_{22}). В них также присутствуют пристан ($\text{C}_{19}\text{H}_{40}$) и фитан ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) (Sugisaki, Mimura, 1994).

В обоих типах ультрабазитов обнаружены скопления газов, выделяющихся при горных работах и бурении скважин. Среди них преобладают водород и метан с небольшой примесью этана, пропана, а также СО. Так, скопления газов зафиксированы в дунитах платиноносного Нижнетагильского массива на Среднем Урале. Они были отмечены еще академиком А.Н. Заварицким (1925) в глубокой скважине, пробуренной в 1924 г. на глубине 600 м в свежих (не затронутых серпентинизацией) дунитах, при давлении 60 атм. Газ выполнял миаэроловую пустоту в дунитах, выделялся в течение недели и состоял на 66.5% из водорода, 9.5% из метана, 20.5% – азота, 3.8% – кислорода и 0.22% “редких газов”.

В Кемпирсайском альпинотипном ультрабазитовом массиве из зоны ГУГР крайнего юга Урала газ, выделившийся из серпентинизированных гарцбургитов при проходке квершлага на горизонте №135 (глубина от поверхности около 450 м), содержал 88–92% водорода. Здесь были исследованы (Симонов и др., 1988) закономерности распределения газов в ультрабазитах и хромитах крупнейшего в Евразии Кемпирсайского месторождения по разрезу глубокой скв. 222 на месторождении Алмаз-Жемчужина. Всего с глубины 500 м и до глубины 1350 м (опробованы надрудный, рудный и подрудный интервалы) было сделано 172 анализа газов, среди которых (кроме воды) преоб-

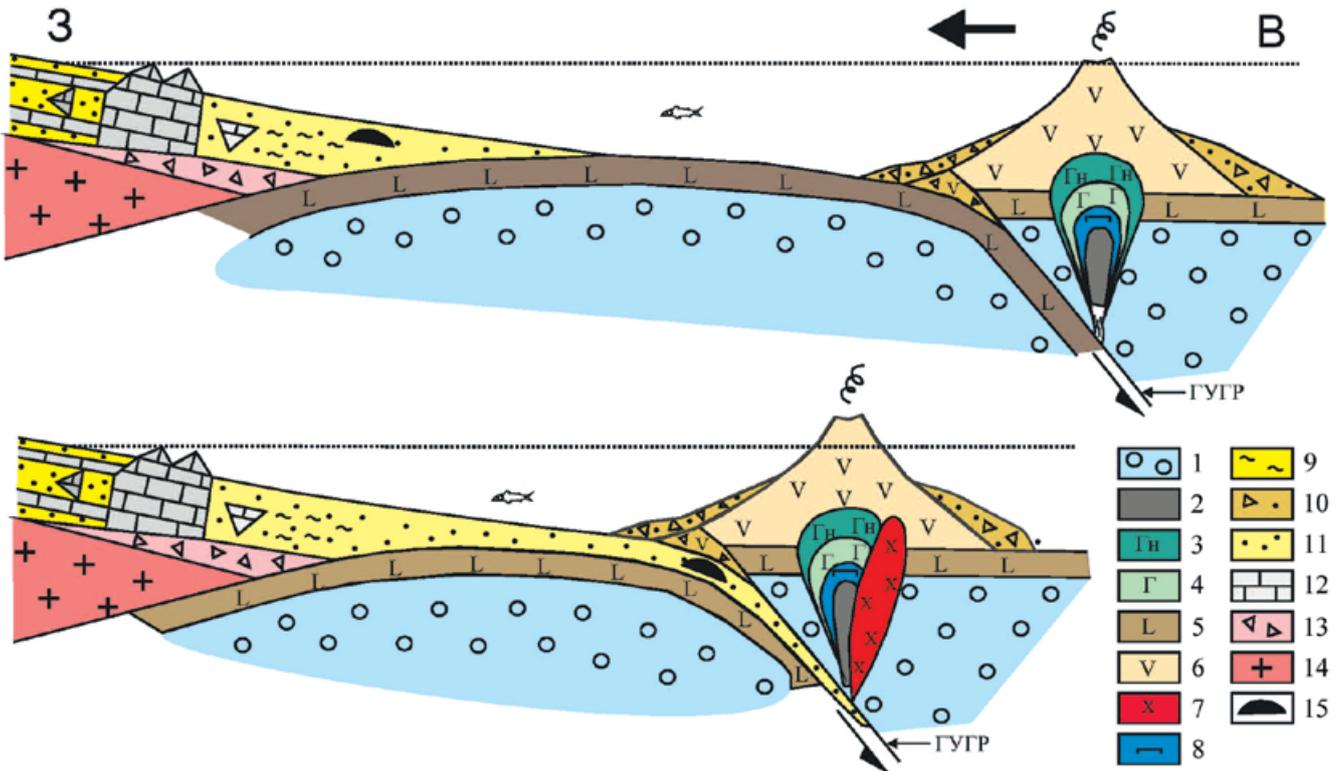


Рис. 7. Палеогеодинамическая схема формирования Главного Уральского глубинного разлома и Платиноносного пояса Урала (для среднего палеозоя).

1 – мантия, 2 – дуниты, 3 – габбро-нориты, 4 – оливин-анортитовые габбро, 5 – океаническая кора, 6 – андезиты, 7 – гранитоиды, 8 – клинопироксениты, 9 – кремни, 10 – аккреционная призма, 11 – терригенные толщи, 12 – рифовые известняки, 14 – фундамент Русской платформы, 15 – месторождения нефти.

Fig. 7. The paleogeodynamic scheme of the formation of the Main Uralian deep fault and the Platinum-bearing belt of the Urals (for the Middle Paleozoic).

1 – mantle, 2 – dunites, 3 – gabbro-norites, 4 – *Ol-An* gabbro, 5 – oceanic crust, 6 – andesites, 7 – granitoides, 8 – clinopyroxenites, 9 – cherts, 10 – accretionary prism, 11 – terrigenous strata, 12 – reef limestones, 14 – basement of the Russian platform, 15 – oil fields.

ладают CO₂, CO, CH₄, H₂, N₂. Установлено, что содержание газов в ультрабазитах растет с глубиной (до 4000 см³/кг). Максимальное количество газов зафиксировано в центре рудного интервала и зоне нижнего рудного контакта (до 10 000 см³/кг). Показана явная связь хромитового оруденения с CO, CH₄ и азотом.

Представляют значительный интерес и недавно сделанные на Урале первые находки метана в оливинах из не затронутых серпентинизацией ультрамафитов (Чашухин и др., 2020) (поскольку ранее метан рассматривался чаще всего лишь как продукт серпентинизации). В оливинах уральских несерпентинизированных ультрамафитов (Нижнетагильского массива Платиноносного пояса и Кемпирсайского офиолитового массива) были обнаружены цепочки тонких включений размером от 2 до 20 мкм. Изучение газового состава методом рамановской спектроскопии в широком диапазоне значений рамановского сдвига 800–4300 см⁻¹ показало, что все вклю-

чения представлены метаном. Исключительно метановый состав включений, независимо от формационной принадлежности ультрамафитов, позволил сделать предположение об их генерации в сходных условиях, на границе переходная зона – верхняя мантия (Чашухин и др., 2020).

Таким образом, геологические и экспериментальные данные в целом подтверждают друг друга. Нефть из зоны субдукции Урала не сохранилась, очевидно, главным образом ввиду ее древности¹. Но нефть, связанная с зонами субдукции,

¹ Нельзя согласиться с иногда высказываемым мнением, что все нефти Западно-Сибирского нефтегазоносного мезо-кайнозойского мегабассейна практически являются нефтями из зоны субдукции Урала (Гаврилов и др., 2014). Во-первых, субдукция на Урале завершилась задолго до формирования этого мегабассейна, во-вторых, на заключительных стадиях развития Урала субдукция сменила направление и происходила уже на запад (Рыльков и др., 2013).

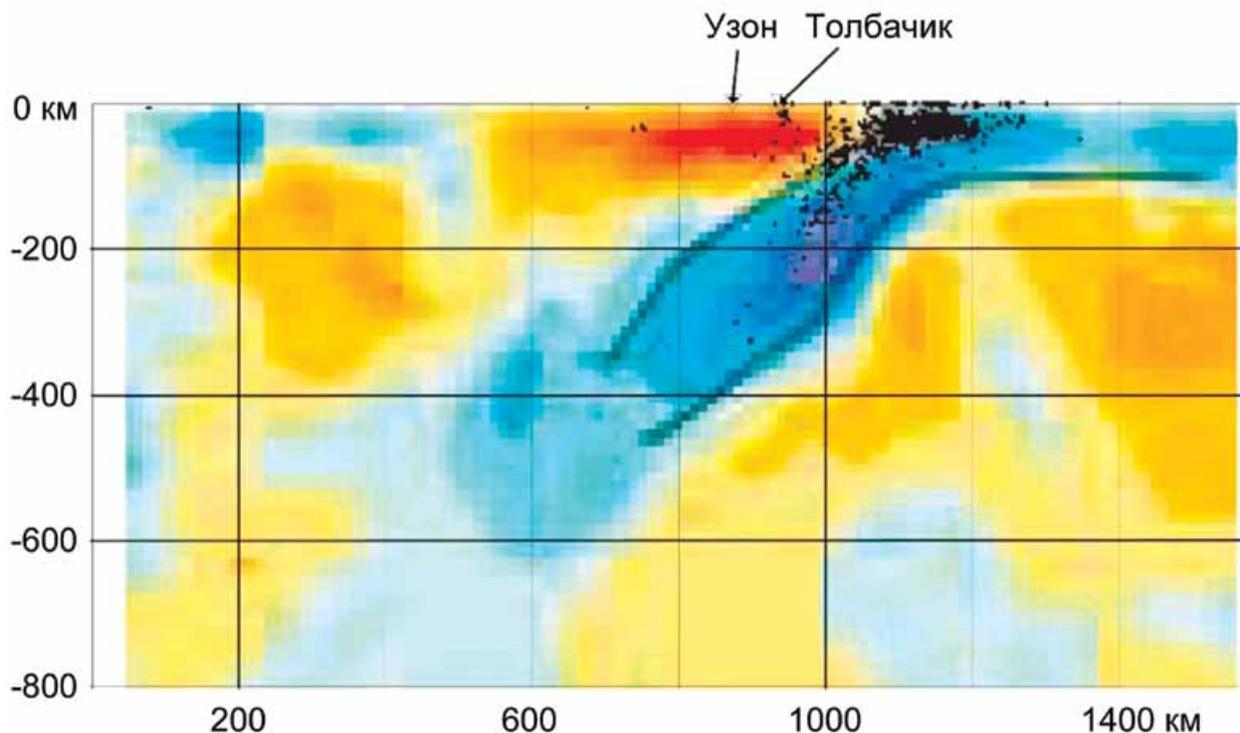


Рис. 8. Положение проекции вулканов Узон и Толбачик на сечение 12 Курило-Камчатской островной дуги по (Кулаков и др., 2011).

Цветом показаны аномалии скоростей Р- и S-волн (красным – отрицательные, синим – положительные). Серыми линиями показаны верхняя и нижняя границы слэба. Точки – гипоцентры землетрясений.

Fig. 8. The position of the projection of the Uzon and Tolbachik volcanoes on cut 12 of the Kuril-Kamchatka island arc (Kulakov et al., 2011).

The color shows the anomalies of the P- and S-wave velocities (red – negative, blue – positive). The grey lines show the upper and lower borders of the slab. Points – hypocenters of earthquakes.

хорошо известна на Камчатке, в кальдере Узон, а также в других островодужных системах – Японии, Новой Зеландии, Индонезии и др. (Brault et al., 1990; Weston et al., 1987; Yamanaka et al., 2000; Добрецов и др., 2015).

Согласно датированию по C^{14} , нефть Узона считается наиболее молодой на Земле – ее возраст, по разным определениям, варьирует от менее чем 50 лет до 1200 лет (Варфоломеев и др., 2011; Добрецов и др., 2015). Нефтяные выходы кальдеры влк. Узон расположены в крупном геотермальном поле, связанном с современным вулканизмом и находящемся в восточной части Камчатки (расстояние до зоны субдукции можно оценить здесь, исходя из ее геометрии по сейсмическим данным (Кулаков и др., 2011), в 160 км) (рис. 8).

В кальдере Узон наблюдается нефть двух обособленных фракций. 1. Зеленая (буряющая при соприкосновении с воздухом) тяжелая (0.9148–0.9767 г/см³) вязкая смолистая (смола до 9.3%) сернистая (до 2.01 %) малопарафинистая (до 2.1%) нефть метано-нафтенно-ароматического типа с уникально

высокой оптической активностью ($\alpha_D = 24.2\%$) и чрезвычайно низкой степенью зрелости, содержащая от 7 до 10% гетероциклических соединений, незначительное (0.3%) количество асфальтенов. Концентрация насыщенных УВ примерно в два раза превышает содержание ароматических (Виноградова и др., 2017; Добрецов и др., 2015; Лукин и др., 2004).

2. Бесцветный, постепенно улетучивающийся углеводородный конденсат с сильным керосиновым запахом. Иногда конденсат частично смешивается с нефтью, чем вызваны вариации составов, опубликованных разными исследователями.

Изучение изотопного состава углерода, водорода и серы в узонской нефти, хотя и не показало совершенно однозначных результатов, тем не менее привело его авторов к выводу, что “узонская система, вероятнее всего, полностью “работает” на восходящем глубинном флюидном потоке, о чем свидетельствует характер гидротермального минералообразования (реальгар, аурипигмент, самородная ртуть и др.), близость сульфидной серы

метеоритному стандарту, высокая доля ^3He в газах с изотопно-тяжелым метаном” (Лукин и др., 2004). Промышленного значения узонская нефть, очевидно, не имеет, поскольку покрывка здесь отсутствует. Становится, по всей видимости, понятной и природа находок алмазов (Кутыев, Кутыева, 1975) в надсубдукционных андезито-базальтах Камчатки: мы полагаем, что данные алмазы есть продукт преобразования углеродсодержащих осадков, а в некоторых случаях (например – карбонадо), возможно, и углеводородов в условиях высоких давлений в зоне субдукции. Эти алмазы сейчас уже достаточно хорошо изучены. Так, В.И. Силаевым с коллегами (2015) детально описаны алмазы в андезибазальтах трещинного Толбачинского извержения (ТТИ) 27.12.2012–9.10.2013. Из относительно небольших проб вулканитов ТТИ было извлечено несколько сотен монокристалльных алмазов размером от 250 до 700 мкм. Зерна толбачинских алмазов обнаружены главным образом в порах пузыристых андезибазальтовых лав Прорыва Набоко. При этом сростаний алмазов со стеклофазой и минералами собственно вулканитов обнаружено не было. Судя по особенностям локализации в вулканитах, толбачинские алмазы образовались, вероятнее всего не из расплава, а из вулканических углеводородсодержащих газов. Алмазы представляют собой хорошо образованные, изометричные, плоскогранно-острореберные кристаллы с примерно равновеликими гранями октаэдра и куба. Достоверность их диагностики исчерпывающе подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, раман- и ЭПР-спектроскопии, термографии и мн. др. Вся совокупность полученных данных свидетельствует о генетическом своеобразии толбачинских алмазов, вследствие чего было предложено выделить Толбачинское алмазопоявление в неизвестный ранее вулканогенно-эруптивный, или толбачинский, генетический тип (Силаев и др., 2015). Широко известны и находки карбонадо в меланократовых базальтоидах Козельского вулкана, который расположен в 20 км к западу от побережья Тихого океана и входит в состав Авачинской группы вулканов (Горшков и др., 1995).

Находки полициклических и ароматических углеводородов в вулканических породах отмечаются достаточно регулярно, причем как в островных дугах, так и в районах срединно-океанических хребтов, т.е. и на начальных, и на конечных этапах глубинного цикла углеводородов (Clifton et al., 1990; Геннадиев и др., 1996; Мархинин, 1985; Подклетнов, 1985). Впереди задача их сравнительного изучения.

Все эти (и многие другие) геолого-геохимические данные по природным объектам весьма созвучны с представленными выше результатами экспериментов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наличие экспериментальных данных и геологических наблюдений, в том числе приведенных в данной работе, позволяют описать глубинный углеводородный цикл (рис. 9).

Аккумулятивные в виде залежей в земной коре углеводороды погружаются в составе субдукционного слэба, сохраняя свою стабильность по крайней мере до глубины 50 км – зоны термической стабильности углеводородов. На глубине 50–80 км углеводороды, которые находятся в этих условиях в сверхкритическом состоянии, начинают взаимодействовать с окружающими железосодержащими минералами. При дальнейшем погружении происходит трансформация первоначальной углеводородной системы. Продуктом такого рода трансформации является новая углеводородная фаза, содержащая легкие углеводороды, графит и воду. Метан и другие легкие углеводороды могут мигрировать вверх по границе слэб–континентальная плита и образовывать углеводородные скопления в толще континентальной плиты. На глубине 100–200 км углеводороды реагируют с железосодержащими минералами, присутствующими в слэбе, с образованием гидрида железа FeH. На глубине 210–290 км в системе присутствует смесь гидрида и карбида железа.

В условиях вязкого течения карбиды железа, отрываясь от погружающейся литосферной плиты, могут переноситься в конвектирующую астеносферу на большие расстояния и выступать как доноры углерода. Реагируя с водородом или с водой, имеющимися в астеносфере, карбиды при соответствующих термобарических условиях образуют водно-углеводородный флюид. В дальнейшем мантийный флюид может мигрировать по глубинным разломам в земную кору и образовывать, как правило, многопластовые нефтегазовые залежи в горных породах любого литологического состава, генезиса и возраста.

Кроме того, как показывают теоретические расчеты (Kenney et al., 2002; Spanu et al., 2011; Зубков, 2009; Карпов и др., 1998; Sverjensky et al., 2014) и результаты экспериментов (Кучеров и др., 2010; Сокол и др., 2017; Sonin et al., 2014), подробный анализ которых представлен в работе (Kolesnikov et al., 2017), абиогенный синтез сложных углеводородных систем возможен при температурах 1200–2000 К и давлении 3–7 ГПа. Подобные условия имеются в определенном слое верхней мантии Земли – астеносфере – на глубине 100–250 км. Здесь же присутствуют доноры углерода и водорода и может создаваться благоприятная восстановительная обстановка. Эти глубинные углеводороды также участвуют в глубинном углеводородном цикле, являясь дополнительной подпиткой общего восходящего потока водно-углеводородного флюида.

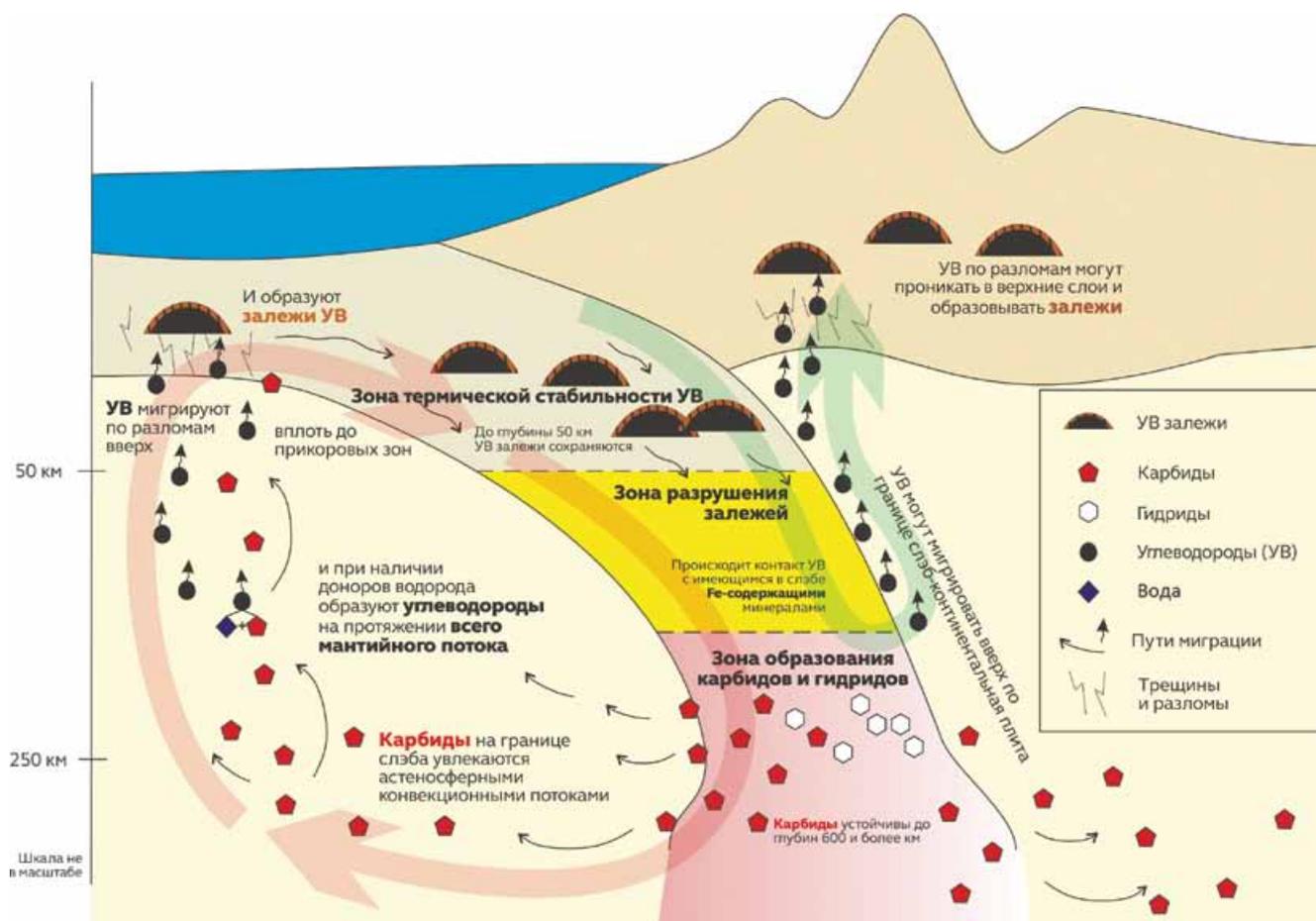


Рис. 9. Глубинный цикл углеводородов (Кучеров и др., 2020).

Fig. 9. The deep hydrocarbon cycle (Kuchеров et al., 2020).

Миграция и аккумуляция углеводородов рассматриваются как результат единой структурно-вещественной эволюции земной коры и верхней мантии (Муслимов и др., 2005). Глубинный цикл углеводородов является частью этой эволюции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Варфоломеев С., Карпов Г., Синал Г.А., Ломакин С., Николаев Е. (2011) Самая молодая нефть Земли. *Докл. АН*, **438**(3), 345-347.

Виноградова Т., Пуанова С. (2017) Нафтиды Восточной Камчатки и Калифорнийского бассейна Гуйамас. *Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности*, **3**(18), 40-41.

Гаврилов С. В., Харитонов А. Л. (2014) О возможной локализации мантийных каналов абиогенных углеводородов, выносимых в кору из мантии Земли у зон субдукции. *Глубинная нефть*, **2**(8), 1266-1275.

Геннадиев А., Пиковский Ю.И., Флоровская В.Н., Алексеева Т.А., Козин И.С., Оглоблина А.И., Раменская М.Е., Теплицкая Т.А., Шурубур Е.И. (1996) Геохимия поли-

циклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах. М.: Изд-во МГУ, 192 с.

Горшков А., Селивестров В., Байков А., Аникин Л., Сивцов А., Дунин-Барковский Р. (1995) Кристаллохимия и генезис карбонадо из меланократовых базальтоидов вулкана Авача на Камчатке. *Геология рудн. месторождений*, **37**(1), 54-66.

Добрецов Н., Лазарева Е., Жмодик С., Брянская А., Морозова В., Тикунова Н., Пельтек С., Карпов Г.А., Таран О.П., Огородникова О.Л. (2015) Геологические, гидрогеохимические и микробиологические особенности Нефтяной площадки кальдеры Узон (Камчатка). *Геология и геофизика*, **56**(1-2), 56-88.

Ефимов А.А. (1984) Габбро-гипербазитовые комплексы Урала и проблема офиолитов. М.: Наука, 232 с.

Жариков В.А. (1976) Основы физико-химической петрологии. М.: МГУ, 420 с.

Заварицкий А.Н. (1925) Выделение газа из скважин в дунитовом массиве на Урале. *Вестн. Геол. Ком.* (4), 75 с.

Золоев К.К., Штейнберг Д.С., Чашухин И.С., Шмайна М.Я., Медведева Т.Н., Глебова З.М. (1985) Альпинотипные гипербазиты Урала. Свердловск: ИГТ УНЦ АН СССР, 66 с.

Зубков В.С. (2009) Гипотезы происхождения тяжелых

- углеводородов и битумов в разновозрастных офиолитах. *Литосфера*, (1), 70-80.
- Иванов К.С. (1998) Основные черты геологической истории (1.6–0.2 млрд лет) и строения Урала. Дисс. ... докт. геол.-мин.наук. Екатеринбург: ИГ УрО РАН, 252 с.
- Иванов К.С. (2001) Оценка палеоскоростей субдукции и коллизии при формировании Урала. *Докл. АН*, **377**(2), 231-235.
- Иванов К.С. (2013) К вопросу об алмазности ультрабазитов Урала. *Урал. геол. журн.*, **5**(95), 32-36.
- Иванов К.С., Волченко Ю., Коротеев В. (2007) Природа платиноносного пояса Урала и его хромит-платиновометаллических месторождений. *Докл. АН*, **417**(3), 369-373.
- Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н., Бычинский В.А., Артменко М.В. (1998) Термобарический критерий метастабильного состояния углеводородов в земной коре и верхней мантии. *Геология и геофизика*, **39**(11), 1518-1528.
- Кропоткин П.Н., Шахварстова К.А. (1959) Твердые битумы, нефть и горючие газы в интрузиях гипербазитов, в траппах и вулканических трубках. *Проблемы миграции нефти и формирования нефтяных и газовых скоплений*. 151-164.
- Кулаков И.Ю., Добрецов Н.Л., Бушенкова Н.А., Яковлев А.В. (2011) Форма слэбов в зонах субдукции под Курило-Камчатской и Алеутской дугами по данным региональной томографии. *Геология и геофизика*, **52**(6), 830-851.
- Кутыев Ф.Ш., Кутыева Г.В. (1975) Алмазы в базальтоидах Камчатки. *Докл. АН СССР*, **221**(1), 183-186.
- Кучеров В.Г. (2005) Экспериментальные исследования теплофизических свойств и фазового поведения сложных углеводородных систем при высоком давлении. Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. М.: МИТХТ, 211 с.
- Кучеров В.Г., Дмитриевский А.Н., Иванов К.С., Серовайский А.Ю. (2020) Глубинный цикл углеводородов – от субдукции к мантийному апвеллингу. *Докл. АН*, **492**(1), 61-65.
- Кучеров В.Г., Колесников А.Ю., Дюжева Т.И., Куликова Л.Ф., Николаев Н.Н., Сазанова О.А., Бражкин В.В. (2010) Синтез сложных углеводородных систем при термобарических параметрах, соответствующих условиям верхней мантии. *Докл. АН*, **433**(3), 361-364.
- Лукин А.Е., Пиковский Ю.И. (2004) Новые данные об изотопном составе гидротермальной нефти (кальдера Узон на Камчатке). *Докл. АН*, **398**(1), 90-93.
- Мархинин Е. К. (1985) Вулканизм. М.: Мысль, 288 с.
- Муслимов Р.Х., Постников А.В., Плотникова И.Н. (2005) К вопросу о роли эндогенного фактора в формировании и распределении нефтегазоносности осадочных бассейнов (на примере Татарстана). *Георесурсы*, **1**(16), 37-39.
- Подклетнов Н.Е. (1985) Вулканическое органическое вещество. М.: Наука, 128 с.
- Родкин М.В. (2005) Теории происхождения нефти: тезис–антитезис–синтез. *Химия и жизнь-XXI век*, (6), 24-27.
- Рыльков С.А., Рыбалка А.В., Иванов К.С. (2013) Глубинное строение и металлогения Урала: сопоставление глубинной структуры Южного, Среднего и Полярного Урала. *Литосфера*, (1), 3-16.
- Силаев В.И., Карпов Г.А., Ракин В.И., Аникин Л.П., Васильев Е.А., Филиппов В.Н., Петровский В.А. (2015) Алмазы в продуктах трещинного Толбачинского извержения 2012–2013, Камчатка. *Вестн. Перм. университета. Геология*, **1**(26), 6-27.
- Симонов В.А., Чашухин И.С., Ковязин С.В. (1988) Закономерности распределения газов в хромитах и ультрабазитах Кемпирсайского месторождения. *Формационное расчленение, генезис и металлогения ультрабазитов*. Свердловск: ИГГ УрО АН, 89-100.
- Сокол А.Г., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Соболев Н.В. (2017) Синтез углеводородов при конверсии CO₂ флюида водородом: экспериментальное моделирование при 7.8 ГПа и 1350°C. *Докл. АН*, **477**(6), 699-703.
- Сорохтин Н.О., Лобковский Л.И., Семилетов И.П. (2018) Глубинный цикл углерода и формирование абиогенных углеводородов. *Изв. Томск. политехн. университета*, **329**(8).
- Сорохтин О.Г., Ушаков С.А., Федынский В.В. (1974) Динамика литосферных плит и происхождение месторождений нефти. *Докл. АН СССР*, **214**(6), 1407-1410.
- Харитонов Т.В. (2006) Анализ библиографии по алмазности Урала. *Минеральное сырье Урала*, **4**(8), 29-35.
- Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Панкрушина Е.А. (2020) Первая находка метана в оливине из незатронутых серпентинизацией ультрамафитов. *Труды Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*, **17**, 543-546.
- Штейнберг Д.С., Лагутина М.В. (1984) Углерод в ультрабазитах и базитах. М.: Наука, 110 с.
- Юркова Р.М. (2003) Источники углеводородных флюидов связанных с серпентинизацией ультрабазитов. *Генезис нефти и газа*, М.: ГЕОС, 398-400.
- Юркова Р.М., Воронин Б.И. (2010) Роль геодинамической пары островная дуга–желоб в формировании и размещении углеводородных флюидов и месторождений. *Актуальные проблемы нефти и газа*, **1**(1).
- Ague J.J. (2014) Deep carbon: Subduction goes organic, *Nature, Geosci.*, **7**(12), 860-861.
- Brault M., Simoneit B.R.T. (1990) Mild hydrothermal alteration of immature organic matter in sediments from the Bransfield Strait, Antarctica. *Appl. Geochem.*, **5**(1-2), 149-158.
- Clifton C., Walters C., Simoneit B. (1990) Hydrothermal petroleum from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Appl. Geochem.*, **5**(1-2), 169-191.
- Dubrovinsky L.S., Saxena S.K. (1999) Emissivity measurements on some metals and oxides using multiwavelength spectral radiometry. *High Temper.-High Press.*, **31**(4), 393-399.
- Frost D.J., McCammon C.A. (2008) The redox state of Earth's mantle, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **36**(1), 389-420.
- Glodny J., Bingen B., Austrheim H., Molina J.F., Rusin A. (2002) Precise eclogitization ages deduced from Rb/Sr mineral systematics: the Maksyutov complex, Southern Urals, Russia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**(7), 1221-1235.
- Kelemen P.B., Manning C.E. (2015) Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up. *Proceedings of the National Academy of Sciences, PNAS* **112**(30), 3997-4006.
- Kenney J.F., Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alekseev V.A. (2002) The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum. *PNAS*, **99**, 10976-10981.
- Kolesnikov A., Kutcherov V.G., Goncharov A.F. (2009) Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions. *Nat. Geosci.*, **2**(8), 566-570.

- Kolesnikov A.Y., Saul J.M., Kutcherov V.G. (2017) Chemistry of Hydrocarbons Under Extreme Thermobaric Conditions. *Chem. Select.*, **2**(4), 1336-1352.
- Kupenko I., Dubrovinsky L., Dubrovinskaya N., McCammon C., Glazyrin K., Bykova E., Ballaran T.B., Sinmyo R., Chumakov A.I., Potapkin V., Kantor A., Ruffer R., Hanfland M., Crichton W., Merlini M. (2012) Portable double-sided laser-heating system for Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction experiments at synchrotron facilities with diamond anvil cells. *Rev. Sci. Instrum.*, **83**(12).
- Mann P., Gahagan L., Gordon M.B. (2003) Tectonic setting of the world's giant oil and gas fields, 15-105.
- Manning C.E. (2014) Geochemistry: A piece of the deep carbon puzzle. *Nat. Geosci.*, **7**(5), 333-334.
- Mao H.K., Xu J., Bell P.M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res. B*, **91**, 4673-4676.
- Mukhina E., Kolesnikov A., Kutcherov V. (2017) The lower pT limit of deep hydrocarbon synthesis by CaCO_3 aqueous reduction. *Sci. Rep.*, **7**(1), 5749.
- Plank T., Langmuir C.H. (1998) The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.*, **145**(3-4), 325-394.
- Pollack H.N., Chapman D.S. (1977) On the regional variation of heat flow, geotherms, and lithospheric thickness. *Tectonophysics*, **38**, 279-296.
- Prescher C., McCammon C., Dubrovinsky L. (2012) MossA: a program for analyzing energy-domain Mossbauer spectra from conventional and synchrotron sources. *J. Appl. Crystallogr.*, **45**, 329-331.
- Serovaiskii A., Dubrovinsky L., Kutcherov V. (2020a) Stability of a Petroleum-Like Hydrocarbon Mixture at Thermobaric Conditions That Correspond to Depths of 50 km. *Minerals*, **10**(4), 355.
- Serovaiskii A.Y., Kolesnikov A.Y., Kutcherov V.G. (2019a) Formation of Iron Hydride and Iron Carbide from Hydrocarbon Systems at Ultra-High Thermobaric Conditions. *Geochem. Int.*, **57**(9), 1008-1014.
- Serovaiskii A., Kolesnikov A., Mukhina E., Kutcherov V. (2017) The photochemical reaction of hydrocarbons under extreme thermobaric conditions. *J. Phys. Conf. Ser.*, **950**(4), 1-6.
- Serovaiskii A., Kutcherov V. (2020b) Formation of complex hydrocarbon systems from methane at the upper mantle thermobaric conditions. *Sci. Rep.*, **10**(1), 4559.
- Serovaiskii A., Mukhina E., Dubrovinsky L., Chernoutsan A., Kudryavtsev D., McCammon C., Aprilis G., Kupenko I., Chumakov A., Hanfland M., Kutcherov V. (2019b) Fate of Hydrocarbons in Iron-Bearing Mineral Environments during Subduction. *Minerals*, **9**(11), 1-10.
- Sonin V.M., Bul'bak T.A., Zhimulev E.I., Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Pokhilenko N.P. (2014) Synthesis of heavy hydrocarbons under P-T conditions of the Earth's upper mantle. *Dokl. Earth Sci.*, **454**(1), 32-36.
- Spanu L., Donadio D., Hohl D., Schwegler E., Galli G. (2011) Stability of hydrocarbons at deep Earth pressures and temperatures. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **108**(17), 6843-6846.
- Sverjensky D.A., Stagno V., Huang F. (2014) Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle. *Nat. Geosci.*, **7**(12), 909-913.
- Sugisaki R., Mimura K. (1994) Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(11), 2527-2542.
- Trots D.M., Kurnosov A., Ballaran T.B., Tkachev S., Zhuravlev K., Prakapenka V., Berkowski M., Frost D.J. (2013) The Sm:YAG primary fluorescence pressure scale. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **118**(11), 5805-5813.
- Weston R.J., Woolhouse A.D. (1987) Organic geochemistry of the sedimentary basins of New Zealand part IV. A biomarker study of the petroleum seepage and some well core bitumens from the geothermal region of Ngawha Springs. *Appl. Geochem.*, **2**(3), 305-319.
- Yamanaka T., Ishibashi J., Hashimoto J. (2000) Organic geochemistry of hydrothermal petroleum generated in the submarine Wakamiko caldera, southern Kyushu, Japan. *Organic Geochem.*, **31**(11), 1117-1132.
- Yang J.S., Bai W.J., Fang Q.S., Meng F.C., Chen S.Y., Zhang Z.M., Rong H. (2007) Discovery of diamond and an unusual mineral group from the podiform chromite ore, Polar Ural (In Chinese). *Chin. Geol.*, **34**(5), 950-953.

REFERENCES

- Ague J.J. (2014) Deep carbon: Subduction goes organic. *Nat. Geosci.*, **7**(12), 860-861.
- Brault M., Simoneit B.R.T. (1990) Mild hydrothermal alteration of immature organic matter in sediments from the Bransfield Strait, Antarctica. *Appl. Geochem.*, **5**(1-2), 149-158.
- Clifton C., Walters C., Simoneit B. (1990) Hydrothermal petroleum from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Appl. Geochem.*, **5**(1-2), 169-191.
- Chashchukhin I.S., Votyakov S.L., Pankrushina E.A. (2020) The first find of methane in olivine from ultramafic rocks unaffected by serpentinization. *Trudy Fersmanovskoi nauchnoi sessii GI KNTs RAN*, **17**, 543-546. (In Russian)
- Dobretsov N.L., Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Bryanskaya A.V., Morozova V.V., Tikunova N.V., Peltek S.E., Karpov G.A., Taran O.P., Ogorodnikova O.L. (2015) Geological, hydrogeochemical and microbiological features of the Oil site of the Uzon caldera (Kamchatka). *Geol. Geofiz.*, **56** (1-2), 56-88. (In Russian)
- Dubrovinsky L.S., Saxena S.K. (1999) Emissivity measurements on some metals and oxides using multiwavelength spectral radiometry. *High Temper.-High Press.*, **31**(4), 393-399.
- Frost D.J., McCammon C.A. (2008) The redox state of Earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **36**(1), 389-420.
- Efimov A.A. (1984) Gabbro-hyperbasite complexes of the Urals and the problem of ophiolites. Moscow, Nauka Publ., 232 p. (In Russian)
- Gavrilov S.V., Kharitonov A.L. (2014) On the possible localization of mantle channels of abiogenic hydrocarbons carried into the crust from the Earth's mantle near subduction zones. *Glubinnaya Neft'*, **2**(8), 1266-1275. (In Russian)
- Gennadiev A., Pikovsky Yu., Florovskaya V.N., Alekseeva T.A., Kozin I.S., Ogloblina A.I., Ramenskaya M.E., Teplitskaya T.A., Shurubor E.I. (1996) Geochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in rocks and soils. Moscow: Moscow State University Publ., 192 p. (In Russian)
- Glodny J., Bingen B., Austrheim H., Molina J.F., Rusin A. (2002) Precise eclogitization ages deduced from Rb/Sr mineral systematics: the Maksyutov complex, Southern Urals, Russia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**(7), 1221-1235.
- Gorshkov A., Selivestrov V., Baikov A., Anikin L., Sivtsov A., Dunin-Barkovsky R. (1995) Crystal chemistry and genesis of carbonado from melanocratic basalts of Avacha volcano in Kamchatka. *Geol. Rudn.*

- Mestorozhd.*, **37**(1), 54-66. (In Russian)
- Ivanov K. (1998) The main features of the geological history (1.6-0.2 Ba) and the structure of the Urals. Doc. geol. and min. sci. diss. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 252 p. (In Russian)
- Ivanov K. (2001) Estimation of subduction and collision paleo-velocities during the formation of the Urals. *Dokl. Akad. Nauk*, **377**(2), 231-235. (In Russian)
- Ivanov K. (2013) On the question of diamond content of ultrabasites in the Urals. *Ural'skii Geologicheskii Zhurnal*, **5**(95), 32-36. (In Russian)
- Ivanov K., Volchenko Yu., Koroteev V. (2007) The nature of the platinum-bearing belt of the Urals and its chromite-platinum-metal deposits. *Dokl. Akad. Nauk*, **417**(3), 369-373. (In Russian)
- Karpov I.K., Zubkov V.S., Stepanov A.N., Bychinsky V.A., Artimenko M.V. (1998) Thermobaric criterion of the metastable state of hydrocarbons in the earth's crust and upper mantle. *Geol. Geofiz.*, **39**(11), 1518-1528. (In Russian)
- Kelemen P.B., Manning C.E. (2015) Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up. *Proceedings of the National Academy of Sciences, PNAS*, **112**(30), 3997-4006.
- Kenney J.F., Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alekseev V.A. (2002) The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum. *PNAS*, **99**, 10976-10981.
- Kharitonov T.V. (2006) Analysis of the bibliography on the diamond content of the Urals. *Mineral'noe syr'e Urala*, **4**(8), 29-35. (In Russian)
- Kolesnikov A., Kutcherov V.G., Goncharov A.F. (2009) Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions. *Nat. Geosci.*, **2**(8), 566-570.
- Kolesnikov A.Y., Saul J.M., Kutcherov V.G. (2017) Chemistry of Hydrocarbons Under Extreme Thermobaric Conditions. *Chem. Select.*, **2**(4), 1336-1352.
- Kropotkin P.N., Shakhvarstova K.A. (1959) Solid bitumens, oil and combustible gases in hyperbasite intrusions, in traps and volcanic pipes. *Problemy migratsii nefii i formirovaniya neftyanykh i gazovykh skoplenii*, 151-164. (In Russian)
- Kulakov I.Yu., Dobretsov N.L., Bushenkova N.A., Yakovlev A.V. (2011) The shape of slabs in subduction zones under the Kuril-Kamchatka and Aleutian arcs according to regional tomography. *Geol. Geofiz.*, **52**(6), 830-851. (In Russian)
- Kupenko I., Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., McCammon C., Glazyrin K., Bykova E., Ballaran T.B., Simyo R., Chumakov A.I., Potapkin V., Kantor A., Ruffer R., Hanfland M., Crichton W., Merlini M. (2012) Portable double-sided laser-heating system for Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction experiments at synchrotron facilities with diamond anvil cells. *Rev. Sci. Instrum.*, **83**(12).
- Kutcherov V.G. (2005) Experimental studies of thermophysical properties and phase behavior of complex hydrocarbon systems at high pressure. Doc. phys. and math. sci. diss. Moscow, MITKhT, 211 p. (In Russian)
- Kutcherov V.G., Dmitrievsky A.N., Ivanov K.S., Serovaivskii A.Y. (2020) The Deep Hydrocarbon Cycle: From Subduction to Mantle Upwelling. *Dokl. Earth Sci.*, **492**, 338-341. (Translated from *Dokl. Akad. Nauk*, **492**(1), 61-65).
- Kutcherov V.G., Kolesnikov A.Yu., Dyuzheva T.I., Kulikova L.F., Nikolaev N.N., Sazanova O.A., Brazhkin V.V. (2010) Synthesis of complex hydrocarbon systems at temperatures and pressures corresponding to the Earth's upper mantle conditions. *Dokl. Phys. Chem.*, **433**(3), 132-135. (Translated from *Dokl. Akad. Nauk*, **433**(3), 361-364).
- Kutyev F. Sh., Kutyeva G.V. (1975) Diamonds in the basalts of Kamchatka. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **221**(1), 183-186. (In Russian)
- Lukin A.E., Pikovskii Yu.I. (2004) New data on the isotopic composition of hydrothermal oil (Uzon caldera in Kamchatka). *Dokl. Akad. Nauk*, **398**(1), 90-93. (In Russian)
- Mann P., Gahagan L., Gordon M.B. (2003) Tectonic setting of the world's giant oil and gas fields, 15-105.
- Manning C.E. (2014) Geochemistry: A piece of the deep carbon puzzle. *Nat. Geosci.*, **7**(5), 333-334.
- Mao H.K., Xu J., Bell P.M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res. B*, **91**, 4673-4676.
- Markhinin E.K. (1985) Volcanism. Moscow, Mysl' Publ., 288 p. (In Russian)
- Mukhina E., Kolesnikov A., Kutcherov V. (2017) The lower pT limit of deep hydrocarbon synthesis by CaCO₃ aqueous reduction. *Sci. Rep.*, **7**(1), 5749.
- Muslimov R.H., Postnikov A.V., Plotnikova I.N. (2005) On the role of an endogenous factor in the formation and distribution of oil and gas content of sedimentary basins (on the example of Tatarstan). *Georesursy*, **1**(16), 37-39. (In Russian)
- Plank T., Langmuir C.H. (1998) The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.*, **145**(3-4), 325-394.
- Podkletnov N.E. (1985) Volcanic organic matter. Moscow, Nauka Publ., 128 p. (In Russian)
- Pollack H.N., Chapman D.S. (1977) On the regional variation of heat flow, geotherms, and lithospheric thickness. *Tectonophysics*, **38**, 279-296.
- Prescher C., McCammon C., Dubrovinsky L. (2012) MossA: a program for analyzing energy-domain Mossbauer spectra from conventional and synchrotron sources. *J. Appl. Crystallogr.*, **45**, 329-331.
- Rodkin M.V. (2005) Theories of the origin of oil: thesis-antithesis-synthesis. *Khimiya i Zhizn'-XXI vek*, **6**, 24-27. (In Russian)
- Ryl'kov S.A., Rybalka A., Ivanov K.S. (2013) Deep structure and metallogeny of the Urals: comparison of the deep structure of the Southern, Middle and Polar Urals. *Litosfera*, (1), 3-16. (In Russian)
- Serovaivskii A., Dubrovinsky L., Kutcherov V. (2020a) Stability of a Petroleum-Like Hydrocarbon Mixture at Thermobaric Conditions That Correspond to Depths of 50 km. *Minerals*, **10**(4), 355.
- Serovaivskii A., Kolesnikov A., Mukhina E., Kutcherov V. (2017) The photochemical reaction of hydrocarbons under extreme thermobaric conditions. *J. Phys. Conf. Ser.*, **950**(4), 1-6.
- Serovaivskii A.Y., Kolesnikov A.Y., Kutcherov V.G. (2019a) Formation of Iron Hydride and Iron Carbide from Hydrocarbon Systems at Ultra-High Thermobaric Conditions. *Geochem. Int.*, **57**(9), 1008-1014.
- Serovaivskii A., Kutcherov V. (2020b) Formation of complex hydrocarbon systems from methane at the upper mantle thermobaric conditions. *Sci. Rep.*, **10**(1), 4559.
- Serovaivskii A., Mukhina E., Dubrovinsky L., Chernoutsan A.,

- Kudryavtsev D., McCammon C., Aprilis G., Kupenko I., Chumakov A., Hanfland M., Kutcherov V. (2019) Fate of Hydrocarbons in Iron-Bearing Mineral Environments during Subduction. *Minerals*, **9**(11), 1008-1014.
- Silaev V.I., Karpov G.A., Rakin V.I., Anikin L.P., Vasiliev E.A., Filippov V.N., Petrovsky V.A. (2015) Diamonds in the products of the fissure Tolbachik eruption 2012-2013, Kamchatka. *Vestnik Permskogo Universiteta. Geol.*, **1**(26). (In Russian)
- Sokol A.G., Tomilenko A.A., Bulbak T.A., Sobolev N.V. (2017) Synthesis of hydrocarbons in the conversion of CO₂ fluid by hydrogen: experimental modeling at 7.8 GPa and 1350°C. *Dokl. Akad. Nauk*, **477**(6), 699-703. (In Russian)
- Sorokhtin N.O., Lobkovsky L.I., Semiletov I.P. (2018) Deep carbon cycle and the formation of abiogenic hydrocarbons. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta*, **329**(8). (In Russian)
- Spanu L., Donadio D., Hohl D., Schwegler E., Galli G. (2011) Stability of hydrocarbons at deep Earth pressures and temperatures. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **108**(17), 6843-6846.
- Shteinberg D.S., Lagutina M.V. (1984) Carbon in ultrabasites and mafic rocks. Moscow, Nauka Publ., 110 p. (In Russian)
- Sverjensky D.A., Stagno V., Huang F. (2014) Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle. *Nat. Geosci.*, **7**(12), 909-913.
- Sugisaki R., Mimura K. (1994) Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(11), 2527-2542.
- Trots D.M., Kurnosov A., Ballaran T.B., Tkachev S., Zhuravlev K., Prakashenka V., Berkowski M., Frost D.J. (2013) The Sm:YAG primary fluorescence pressure scale. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, **118**(11), 5805-5813.
- Varfolomeev S., Karpov G., Sinal G.-A., Lomakin S., Nikolaev E. (2011) The Youngest Oil on the Earth. *Dokl. Akad. Nauk*, **438**(3), 345-347. (In Russian)
- Vinogradova T., Punanova S. (2017) Naphthys of Eastern Kamchatka and the California Guyamas Basin. *Fundamental'nyi bazis innovatsionnykh tekhnologii neftyanoi i gazovoi promyshlennosti*, **3**(18), 40-41. (In Russian)
- Weston R.J., Woolhouse A.D. (1987) Organic geochemistry of the sedimentary basins of New Zealand part IV. A biomarker study of the petroleum seepage and some well core bitumens from the geothermal region of Ngawha Springs. *Appl. Geochem.*, **2**(3), 305-319.
- Yamanaka T., Ishibashi J., Hashimoto J. (2000) Organic geochemistry of hydrothermal petroleum generated in the submarine Wakamiko caldera, southern Kyushu, Japan. *Org. Geochem.*, **31**(11), 1117-1132.
- Yang J.S., Bai W.J., Fang Q.S., Meng F.C., Chen S.Y., Zhang Z.M., Rong H. (2007) Discovery of diamond and an unusual mineral group from the podiform chromite ore, Polar Ural (in Chinese). *Chin. Geol.*, **34**(5), 950-953.
- Yurkova R.M. (2003) Sources of hydrocarbon fluids associated with serpentinization of ultrabasites. *Genesis Nefti i Gaza*, 398-400. Moscow, GEOS Publ., 398-400 (In Russian)
- Yurkova R.M., Voronin B.I. (2010) The role of the island arc-trough geodynamic pair in the formation and placement of hydrocarbon fluids and deposits. *Aktual'nye Problemy Nefti i Gaza*, **1**(1). (In Russian)
- Zavaritsky A. (1925) Gas extraction from wells in the dunitic massif in the Urals. *Westn. Geol. Kom.*, (4), 75 p. (In Russian)
- Zharikov V.A. (1976) Fundamentals of physical and chemical petrology. Moscow, Moscow State University Publ., 420 p. (In Russian)
- Zoloev K.K., Shteinberg D.S., Chashchukhin I.S., Shmainer M.Ya., Medvedeva T.N., Glebova Z.M. (1985) *Vydelenie gaza iz skvazhin v dunitovom massive na Urale* (Alpine-type hyperbasites of the Urals). Sverdlovsk, Institute of Geol. and Geochem. UC AN SSSR, 66 p. (In Russian)
- Zubkov V.S. (2009) Hypotheses of the origin of heavy hydrocarbons and bitumen in ophiolites of different ages. *Litosfera*, (1), 70-80. (In Russian)