

Образование углеводородов в системах $\text{CaCO}_3\text{--FeO--H}_2\text{O--SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{C--H}_2\text{O--SiO}_2$ при термобарических условиях верхней мантии

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

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991, г. Москва, Ленинский просп., 65, корп. 1,
e-mail: alexandrserov@gmail.com

²Королевский Технологический институт КТН, Стокгольм, 11428, Швеция

Поступила в редакцию 21.06.2022 г., принята к печати 05.08.2022 г.

Объект исследования. Исследовано возможное влияние среды SiO_2 как наиболее распространенного компонента мантии на глубинный абиогенный синтез углеводородов в системах $\text{CaCO}_3\text{--FeO--H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_3\text{C--H}_2\text{O}$ в термобарических условиях, соответствующих условиям в верхней мантии. **Материал и методы.** Эксперименты проводились с помощью установки высокого давления в камерах типа “Тороид” в термобарическом интервале 2.0–4.0 ГПа и 220–750°C. В качестве доноров углерода использовались кальцит CaCO_3 и цементит Fe_3C , в качестве донора водорода – вода H_2O , в качестве среды – кварц SiO_2 . Анализ полученных продуктов химической реакции осуществлялся методами газовой хроматографии и рентгенофазной дифракции. **Результаты.** В ходе проведенных экспериментов во всем исследуемом термобарическом интервале были получены смеси легких алканов с преобладанием метана. Состав углеводородных систем, полученных в присутствии SiO_2 , сходен с составом смесей, полученных при таких же термобарических параметрах без SiO_2 , и зависел только от температур и давлений синтеза. Результаты рентгенофазового анализа твердых продуктов показали превращение кварца в коэсит при 400 и 750°C. **Выводы.** Качественный и количественный состав углеводородных систем, образующихся при абиогенном синтезе углеводородов в присутствии SiO_2 , соответствует результатам аналогичных экспериментов без SiO_2 , но общий выход углеводородных систем в среде SiO_2 снижается. Зависимость состава полученных углеводородных систем от термобарических условий синтеза сохраняется в среде SiO_2 .

Ключевые слова: карбид железа, карбонат кальция, кварц, углеводороды, термобарические условия верхней мантии, абиогенный синтез углеводородов

Источник финансирования

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-77-00078)

Hydrocarbon formation in $\text{CaCO}_3\text{--FeO--H}_2\text{O--SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{C--H}_2\text{O--SiO}_2$ systems under thermobaric conditions of the upper mantle

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

¹National University of Oil and Gas “Gubkin University”, 65-1 Leninsky av., 119991 Moscow, Russia,
e-mail: alexandrserov@gmail.com

²KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 10044, Sweden

Received 21.06.2022, accepted 05.08.2022

Research subject. The possible influence of the SiO_2 environment as the most common component of the mantle on the deep abiogenic synthesis of hydrocarbons in the $\text{CaCO}_3\text{--FeO--H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_3\text{C--H}_2\text{O}$ systems under thermobaric conditions corresponding to those in the upper mantle is investigated. **Materials and methods.** Experiments were carried out using a high-pressure unit in Toroid-type chambers across the thermobaric range of 2.0–4.0 GPa and 220–750°C. CaCO_3 and Fe_3C were used as carbon donors, H_2O was used as a hydrogen donor, and SiO_2 was used as an environment. The synthesized products were analyzed by gas chromatography and X-ray diffraction. **Results.** Across the entire temperature and pressure

Для цитирования: Серовайский А.Ю., Кучеров В.Г. (2022) Образование углеводородов в системах $\text{CaCO}_3\text{--FeO--H}_2\text{O--SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{C--H}_2\text{O--SiO}_2$ при термобарических условиях верхней мантии. *Литосфера*, 22(6), 840–846. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-6-840-846>

For citation: Serovaiskii A.Y., Kutcherov V.G. (2022) Hydrocarbon formation in $\text{CaCO}_3\text{--FeO--H}_2\text{O--SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{C--H}_2\text{O--SiO}_2$ systems under thermobaric conditions of the upper mantle. *Lithosphere (Russia)*, 22(6), 840–846. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-6-840-846>

range used, mixtures of light alkanes with the predominance of methane were obtained. The composition of the hydrocarbon systems synthesized in the presence of SiO₂ was similar to that obtained at the same thermobaric parameters without SiO₂, depending exclusively on the temperature and pressure of synthesis. The conducted X-ray diffraction analysis of solid products demonstrated transformation of quartz into coesite at 400°C and 750°C. *Conclusions.* According to the conducted investigation, the qualitative and quantitative composition of hydrocarbon systems formed during the abiogenic synthesis of hydrocarbons in the presence of SiO₂ corresponds to the results of similar experiments without SiO₂. However, the total yield of the hydrocarbon systems in the SiO₂ environment decreases. The dependence of the composition of the synthesized hydrocarbon systems on the thermobaric conditions of synthesis remains in the SiO₂ environment.

Keywords: iron carbide, calcium carbonate, quartz, hydrocarbons, thermobaric conditions of the upper mantle, abiogenic synthesis of hydrocarbons alternately

Funding information

The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 20-77-00078

ВВЕДЕНИЕ

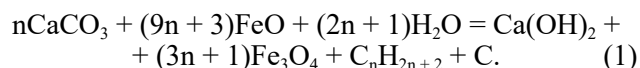
Результаты экспериментов, опубликованных в последние годы, убедительно подтверждают возможность abiогенного синтеза углеводородных систем в термобарических условиях, соответствующих условиям верхней мантии (Kenney et al., 2002; Scott et al., 2004; Kutcherov et al., 2010a; Kutcherov, Krayushkin., 2010b; Serovaiskii, Kutcherov, 2021). Эксперименты проводились в аппаратах высокого давления различных типов: многопуансонных, цилиндро-поршневых, в ячейках с алмазными наковальнями. В качестве доноров углерода использовали в основном Fe₃C, CaCO₃, MgCO₃, графит, алмаз, а в качестве доноров водорода – воду или Ca(OH)₂. Кроме того, в этих экспериментах как восстановители использовали вюстит или чистое железо. Большая часть экспериментов проводилась в диапазоне давлений 2.5–7.0 ГПа и температур 500–1400°C, воспроизводились термобарические условия верхней мантии на глубинах 80–200 км (Karato, 2013).

В результате экспериментов были получены различные углеводородные системы – от чистого метана (Scott et al., 2004; Sharma et al., 2009) до смеси углеводородов, соответствующей по составу природному газу (Kutcherov et al., 2010a; Mukhina et al., 2017; Tao et al., 2018; Serovaiskii et al., 2021).

В работах (Kenney et al., 2002; Sonin et al., 2014) установлено, что в результате реакции abiогенного синтеза в системе CaCO₃–FeO/Fe–H₂O при термобарических параметрах верхней мантии образуется смесь легких алканов. Результаты экспериментов по определению нижнего термобарического предела abiогенного образования углеводородов в глубинных условиях Земли показывают, что реакция abiогенного синтеза может протекать даже при термобарическом режиме холодной субдукции (Mukhina et al., 2017).

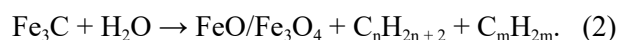
Обобщение экспериментальных данных по образованию углеводородных систем в результате реакций с карбонатами как источниками углерода в

экстремальных термобарических условиях проведено А.Ю. Колесниковым с соавторами (Kolesnikov et al., 2017). Результаты этих исследований позволяют описать реакционный путь в системе карбонат–вюстит–вода следующим образом:



В работе (Sonin et al., 2014) показано, что, кроме легких алканов, образующиеся продукты реакции могут содержать значительное количество кислородсодержащих органических веществ (альдегиды C₉–C₁₀) и тяжелых алканов (C₁₂–C₁₆). Алканы в полученных продуктах составляли до 25%. Преимущественно неразветвленный характер веществ указывает на нерадикальный процесс реакции.

Результаты экспериментов по изучению химического взаимодействия карбида железа и воды в термобарических условиях астеносферы при давлении 2.5–6.0 ГПа и температуре 600–950°C (Serovaiskii et al., 2021) показали образование смесей углеводородов, состоящих из легких линейных и циклических алканов. Химическая реакция протекает по следующей схеме:



В результате реакции водородсодержащего флюида с аморфным углеродом ¹³C, графитом и алмазом при давлении 5.5–7.8 ГПа в интервале температур 1100–1400°C появляются легкие алканы с незначительной долей ненасыщенных углеводородов и кислородсодержащих органических веществ (Sokol et al., 2019). Авторы пришли к выводу, что в проведенных экспериментах образование углеводородов происходило за счет прямого гидрирования аморфного углерода ¹³C, графита и алмаза.

В работе С.С. Лобанова с соавторами (Lobanov et al., 2013) показано, что рост давлений и температур до значений в нижней мантии может приводить к утяжелению состава полученных в результате abiогенного синтеза алканов до H/C = 2.

Несмотря на значительный объем исследований абиогенного синтеза углеводородных систем в термобарических условиях, соответствующих верхней мантии, возможное влияние основных компонентов мантии на этот синтез практически не учитывалось. Верхняя мантия под континентами и океанами имеет различный состав (Fountain et al., 1989). В районе континентов мантия более дифференцирована и содержит меньше SiO_2 из-за содержания этого компонента в алюмосиликатной коре. Под океанами мантия менее дифференцирована. Тем не менее континентальный и океанический типы мантии состоят в основном из железисто-магнезиальных силикатов (оливинов, пироксенов). При этом содержание оксида кремния в остатках силикатов составляет 44.18–45.40% (Carlson et al., 2005; Workman et al., 2005).

В работе (Sonin et al., 2014) приведены результаты экспериментов по синтезу УВ при P – T параметрах верхней мантии как в присутствии SiO_2 , так и без него. И хотя термобарические условия экспериментов не были сходными, полученные результаты свидетельствуют о том, что присутствие кремнезема не оказывает влияния на конечные продукты реакции. За исключением вышеуказанной работы, роль SiO_2 как наиболее распространенного компонента мантии в абиогенном синтезе углеводородов до сих пор остается неизученной. Поэтому целью настоящего исследования стало изучение влияния присутствия SiO_2 на реакцию абиогенного синтеза углеводородов в системах CaCO_3 – FeO – H_2O и Fe_3C – H_2O в термобарических условиях, соответствующих условиям в верхней мантии.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве исходной смеси использовали химически чистый кальцит CaCO_3 (>99% Sigma Aldrich), оксид железа (II) FeO (99% Sigma Aldrich) и дистиллированную воду в мольном соотношении 1:1:3. Мольное соотношение 1:1:3 выбрано на основании экспериментов, опубликованных в (Kutcherov et al., 2010a) и (Mukhina et al., 2017). В случае серии экспериментов с Fe_3C в качестве донора углерода химически чистый порошок цементита Fe_3C (99.5% American Elements, CAS #12011-67-5) смешивали с дистиллированной водой в мольном соотношении 1:6 по методике, описанной в (Serovaiskii et al., 2021). Затем добавляли чистый диоксид кремния SiO_2 (>99% Sigma Aldrich) в массовом соотношении $(\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{FeO}):\text{SiO}_2 = 1:1$ и $(\text{Fe}_3\text{C} + \text{H}_2\text{O}):\text{SiO}_2 = 1:1$. Смешанные соединения загружали в стальную ячейку объемом $\approx 0.3 \text{ см}^3$.

Затем герметичную стальную ячейку помещали в тороидальную камеру с резистивными нагревателями (графит + $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:4$). Собранную тороидальную камеру устанавливали между двумя твер-

досплавными наковальнями установки высокого давления УРС-2, способной создавать давления до 8 ГПа и температуры до 1700 К. Температурная калибровка производилась по эталонным материалам Ti, Sn, Pb (погрешность измерений температуры $\pm 25^\circ\text{C}$), в то время как давление было откалибровано по Bi, PbSe и PbTe (погрешность измерений давления $\pm 0.2 \text{ ГПа}$) (Serovaiskii, Kutcherov, 2020).

Эксперимент и его основные параметры контролировались косвенно внутренним программным обеспечением. При достижении необходимого давления в системе включался резистивный нагрев (Serovaiskii et al., 2021).

После успешного эксперимента ячейку охлаждали до температуры окружающей среды, сбрасывали давление и извлекали из установки высокого давления. Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе “Хроматек-5000” с герметичным газоводным устройством (Kenney et al., 2002). В процессе хроматографического анализа газообразные продукты захватывались потоком газа-носителя, затем пропускались и разделялись на капиллярной колонке Agilent GS-GasPro (длина 60 м, диаметр 0.32 мм с адсорбированным силикагелем) при температурном режиме 60–140°C в течение 60 мин. В качестве анализирующего устройства использовался пламенно-ионизационный детектор.

После хроматографического анализа твердую часть образца извлекали из ячейки и анализировали с помощью рентгеновской дифракции с применением рентгеновского дифрактометра Seifert MZ III, использующего Cu K-излучение (длина волны 1.5405981 Å) в геометрии Брэгга-Брентано (Serovaiskii et al., 2021).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основное внимание было уделено экспериментальным данным, свидетельствующим о влиянии присутствия SiO_2 на образование углеводородов из неорганических доноров углерода (CaCO_3 и Fe_3C) в экстремальных термобарических условиях. Было проведено две серии опытов. В первой серии экспериментов исходные неорганические системы (CaCO_3 – FeO – H_2O и Fe_3C – H_2O) вступали в химическую реакцию в среде SiO_2 . Системы исследовались в термобарическом диапазоне 220–750°C и 2.0–4.0 ГПа. После этого аналогичные синтезы в тех же термобарических условиях были проведены без SiO_2 для сравнения.

Результаты опытов, представленные в табл. 1 и 2, а также на рис. 1, показывают, что во всех случаях была получена смесь легких алканов с преобладанием метана. В то же время состав синтезированной смеси углеводородов был сходным во всех опытах в сравнении с соответствующими экспериментами без SiO_2 в настоящей работе и представ-

Таблица 1. Состав газообразных продуктов реакции, полученных из карбида железа и воды

Table 1. The composition of the gaseous reaction products obtained from iron carbide and water

Продукт реакции	Fe ₃ C + H ₂ O			Fe ₃ C + H ₂ O + SiO ₂		
	220°C, 2.0 ГПа	500°C, 3.0 ГПа	750°C, 4.0 ГПа	220°C, 2.0 ГПа	500°C, 3.0 ГПа	750°C, 4.0 ГПа
Метан	77.42	83.24	87.83	76.32	83.38	92.39
Этан	12.79	3.14	2.41	14.03	2.95	1.69
Пропан	3.17	1.55	0.92	4.54	1.42	0.76
C ₄ фракция	2.66	3.51	1.48	2.68	5.13	1.18
C ₅ фракция	3.96	3.17	2.22	2.42	3.36	1.40
C ₆ фракция	–	3.94	3.02	–	3.02	1.77
C ₇ фракция	–	1.45	2.11	–	0.74	0.81
Бензол	–	–	–	–	–	–
Общий выход, мкл	0.12	23.71	124.04	0.10	18.04	108.23

Примечание. Прочерк – не обнаружено.

Note. Dash – not found.

Таблица 2. Состав газообразных продуктов реакции, полученных из карбоната кальция, воды и оксида железа

Table 2. Composition of the gaseous reaction products obtained from calcium carbonate, water and iron oxide

Продукт реакции	CaCO ₃ + FeO + H ₂ O			CaCO ₃ + FeO + H ₂ O + SiO ₂		
	300°C, 2.0 ГПа	400°C, 3.0 ГПа	750°C, 4.0 ГПа	300°C, 2.0 ГПа	400°C, 3.0 ГПа	750°C, 4.0 ГПа
Метан	95.90	97.47	88.62	93.99	98.31	86.14
Этан	1.71	0.75	4.75	2.42	0.39	6.13
Пропан	0.63	0.26	1.53	0.84	0.54	2.57
Изобутан	0.51	0.14	0.54	0.65	0.14	0.51
C ₄ фракция	1.0	0.39	1.26	1.77	0.32	1.52
C ₅ фракция	0.27	0.22	1.13	0.97	–	1.15
C ₆ фракция	0.48	0.46	1.07	–	–	1.11
C ₇ фракция	–	–	1.24	–	–	0.94
Бензол	–	–	0.40	–	–	0.44
Общий выход, мкл	8.32	67.32	99.44	6.87	53.95	81.23

Примечание. Прочерк – не обнаружено.

Note. Dash – not found.

ленными в литературе. Как видно из приведенных выше результатов, содержание SiO₂ не повлияло значительно на качественный и количественный состав конечных продуктов реакции. Состав смесей углеводородов, полученных из систем CaCO₃–FeO–H₂O–SiO₂ и Fe₃C–H₂O–SiO₂, хорошо согласуется с литературными данными и коррелирует с термобарическими условиями синтеза (Serovaikii et al., 2020, 2021). Некоторые отклонения в количественных соотношениях продуктов реакции, полученных в присутствии SiO₂ и без него, могут быть связаны с погрешностью измерений термобарических параметров экспериментов и чувствительностью аналитического оборудования.

В серии опытов с SiO₂ общий выход газообразных продуктов уменьшался (см. табл. 1, 2). С одной

стороны, это можно объяснить меньшим исходным количеством доноров углерода и водорода в реакционной ячейке из-за того, что SiO₂ занимает часть реакционного объема. С другой стороны, кристаллы SiO₂ под сверхвысоким давлением могут индуцировать капиллярный эффект, который может замедлить химическую реакцию между донорами углерода и водорода (Iglesia, 1997). Однако это не меняет основного механизма синтеза.

В случае синтеза углеводородов из CaCO₃ в качестве донора углерода бензол был обнаружен в синтезах при 750°C и 4.0 ГПа как в среде SiO₂, так и без нее. Концентрация бензола была на достаточно высоком уровне: 0.44 и 0.40% соответственно. Эти данные согласуются с экспериментальными результатами, описанными в (Mukhina et al., 2017):

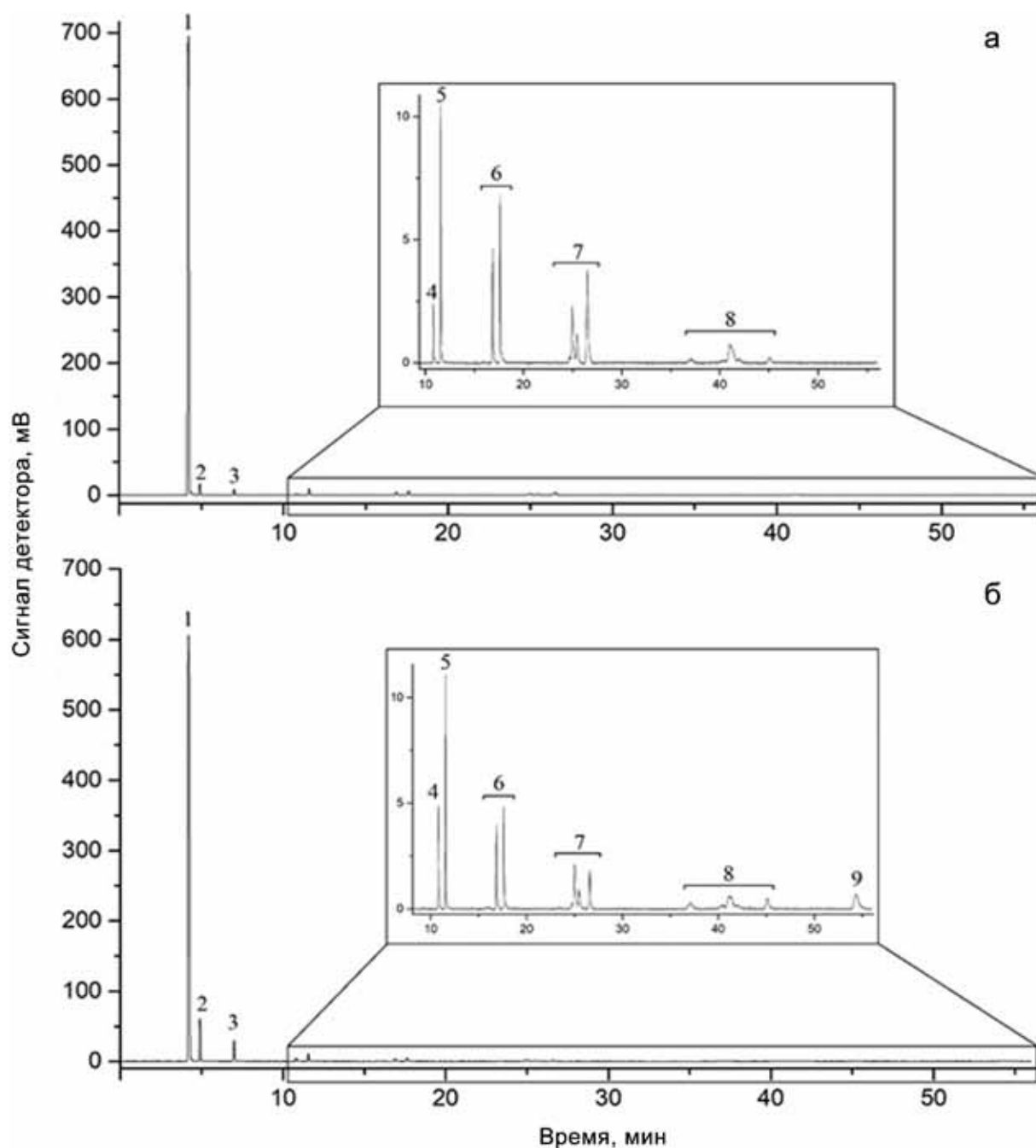


Рис. 1. Хроматограммы продуктов реакции, образующихся при 750°C и 4.0 ГПа из Fe_3C и H_2O в среде SiO_2 (а) и CaCO_3 , H_2O и FeO в среде SiO_2 (б).

1 – метан, 2 – этан, 3 – пропан, 4 – изобутан, 5 – н-бутан, 6 – фракция C_5 , 7 – фракция C_6 , 8 – фракция C_7 , 9 – бензол.

Fig. 1. Chromatograms of the reaction products formed at 750°C and 4.0 GPa from Fe_3C and H_2O in the SiO_2 environment (a) and CaCO_3 , H_2O and FeO in the SiO_2 environment (b).

1 – methane, 2 – ethane, 3 – propane, 4 – isobutane, 5 – n-butane, 6 – C_5 fraction, 7 – C_6 fraction, 8 – C_7 fraction, 9 – benzene.

бензол обнаружен в смесях углеводородов, образующихся при 400–600°C и 2.6–4.0 ГПа.

Напротив, в составе углеводородных систем, образующихся из Fe_3C , бензол не был обнаружен ни в одном эксперименте (как в среде SiO_2 , так и

без нее). Данные, представленные в (Serovaiskii et al., 2021), демонстрируют образование C_6H_6 в более жестких термобарических условиях (600°C и 2.5 ГПа, 950°C и 6.0 ГПа). Такое расхождение в образовании бензола из Fe_3C и CaCO_3 как доноров

Таблица 3. Состав твердых продуктов реакции

Tadle 3. Composition of solid reaction products

Исходная система	<i>P</i> , ГПа	<i>T</i> , °C	Результаты рентгенофазной дифракции
CaCO ₃ + FeO + H ₂ O + SiO ₂	4.0	750	CaCO ₃ (арагонит) + SiO ₂ (кварц) + SiO ₂ (коэсит) + Fe ₃ O ₄
CaCO ₃ + FeO + H ₂ O + SiO ₂	3.0	400	CaCO ₃ (кальцит) + SiO ₂ (кварц) + Fe ₃ O ₄
Fe ₃ C + H ₂ O + SiO ₂	4.0	750	SiO ₂ (кварц) + SiO ₂ (коэсит) + Fe ₃ O ₄
Fe ₃ C + H ₂ O + SiO ₂	3.0	400	SiO ₂ (кварц) + SiO ₂ (коэсит) + Fe ₃ O ₄

углерода может быть связано с разными промежуточными соединениями углерода в абиогенном синтезе. В превращении Fe₃C может преобладать CO (Akiyama et al., 2004), а в образовании углеводородов из CaCO₃ – CO₂.

Результаты рентгенофазового анализа твердых продуктов представлены в табл. 3. В продуктах, полученных при 750°C и 4.0 ГПа из обеих исходных систем, обнаружено образование коэсита. Это хорошо согласуется с литературными данными: согласно фазовой диаграмме SiO₂, в этих термобарических условиях оксид кремния существует в форме коэсита (Kayama et al., 2018). Однако результаты рентгенофазного анализа продуктов синтезов при 400°C и 3.0 ГПа для обеих исходных систем не показали наличие коэсита, что противоречит фазовой диаграмме SiO₂. Отсутствие коэсита в продуктах этой серии опытов можно объяснить более низкой скоростью фазового перехода SiO₂ при 400°C (Kayama et al., 2018) и недостаточной чувствительностью рентгеноструктурного оборудования. Соединения железа в твердых продуктах представлены в виде Fe₃O₄, что коррелирует с результатами, описанными в (Kutcherov et al., 2010a; Serovaikii et al., 2021).

ВЫВОДЫ

Влияние SiO₂ на абиогенный синтез углеводородов при экстремальных термобарических параметрах было исследовано на системах CaCO₃–FeO–H₂O и Fe₃C–H₂O при давлениях 2.0–4.0 ГПа и температурах 220–750°C. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что присутствие SiO₂ в реакционной системе не влияет на химический путь и практически не оказывает влияния на состав углеводородных продуктов абиогенного синтеза. Однако наличие SiO₂ в реакционной системе снижает общий выход синтеза. Корреляция между составом полученных углеводородных систем и термобарическими условиями синтеза сохраняется в среде SiO₂ по сравнению с предыдущими экспериментами без SiO₂. Полученные результаты могут быть уточнены в будущих исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ REFERENCES

- Akiyama T., Miyazaki A., Nakanishi H., Hisa M., Tsutsumi A. (2004) Thermal and gas analyses of the reaction between iron carbide and steam with hydrogen generation at 573K. *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**(7), 721-724.
- Carlson R.W., Pearson D.G., James D.E. (2005) Physical, chemical, and chronological characteristics of continental mantle. *Rev. Geophys.*, **43**(1), <https://doi.org/10.1029/2004RG000156>
- Fountain D.M., Christensen N.I. (1989) Composition of the continental crust and upper mantle: A review. *Geophysical Framework of the Continental United States*, **172**, 711-742.
- Iglesia E. (1997) Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Appl. Catalysis A: General*, **161**(1), 59-78.
- Karato S.I. (2013) Physics and Chemistry of the Deep Earth, John Wiley & Sons. 416 p.
- Kayama M., Nagaoka H., Niihara T. (2018) Lunar and Martian Silica. *Minerals*, **8**, 267.
- 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.Y., Saul J.M., Kutcherov V.G. (2017) Chemistry of Hydrocarbons Under Extreme Thermobaric Conditions. *Chem. Select*, **2**(4), 1336-1352.
- Kutcherov V.G., Kolesnikov A., Dyuzheva T.I., Kulikova L.F., Nikolaev N.N., Sazanova O.A., Braghkin V.V. (2010a) Synthesis of complex hydrocarbon systems at temperatures and pressures corresponding to the Earth's upper mantle conditions. *Dokl. Phys. Chem.*, **433**, 132-135.
- Kutcherov V.G., Krayushkin V.A. (2010b) Deep-Seated Abiogenic Origin of Petroleum: From Geological Assessment to Physical Theory. *Rev. Geophys.*, **48**, 1-30.
- Lobanov S.S., Chen P.-N., Chen X.-J., Zha C.-S., Litavov K.D., Mao H.-K., Goncharov A.F. (2013) Carbon precipitation from heavy hydrocarbon fluid in deep planetary interiors. *Nat. Commun.*, (4), 2446.
- Mukhina E., Kolesnikov A., Kutcherov V. (2017) The lower *PT* limit of deep hydrocarbon synthesis by CaCO₃ aqueous reduction. *Sci. Rep.*, **7**(1), 5749.
- Scott H.P., Hemley R.J., Mao H.-k., Herschbach D.R., Fried L.E., Howard W.M. (2004) Generation of methane

- in the Earth's mantle: In situ high pressure-temperature measurements of carbonate reduction. *PNAS*, **101**(39), 14023-14026.
- Serovaiskii A., Kutcherov V. (2020) Formation of complex hydrocarbon systems from methane at the upper mantle thermobaric conditions. *Sci. Rep.*, **10**(1), 4559. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61644-5>
- Serovaiskii A., Kutcherov V. (2021) The Role of Iron Carbide in the Abyssal Formation of Hydrocarbons in the Upper Mantle. *Geosci.*, **11**(4), <https://doi.org/10.3390/geosciences11040163>
- Sharma A., Cody G.D., Hemley R.J. (2009) In Situ Diamond-Anvil Cell Observations of Methanogenesis at High Pressures and Temperatures. *Energy Fuel*, **23**(11), 5571-5579.
- Sokol A.G., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Sokol I.A., Zai-kin P.A., Palyanova G.A., Palyanov Y.N. (2019) Hydro-
genation 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. Int.*, **291**, 12-23.
- Tao R., Zhang L., Tian M., Zhu J., Liu X., Liu J., Höfer H.E., Stagno V., Fei Y. (2018) Formation of abiotic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **239**, 390-408.
- Workman R.K., Hart S.R. (2005) Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **231**(1), 53-72.
- 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.