УДК 550.4, 550.426



ANALYSIS OF PHYSICAL AND GEOCHEMICAL MECHANISMS FOR DETERMINATION OF PERSPECTIVE DEEP ZONES OF NAPHTHIDE-GENESIS IN THE TERRITORY OF THE PALEO PLUME LOCATION

ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ГЛУБИННЫХ ЗОН НАФТИДОГЕНЕЗА НА ТЕРРИТОРИИ РАСПОЛОЖЕНИЯ ПАЛЕО ПЛЮМОВ

Харитонов Андрей Леонидович

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, старший научный сотрудник, Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н.В. Пушкова РАН ahariton@izmiran.ru

Аннотация. В статье приведены некоторые химические формулы и связанные с ними различные физические механизмы для преобразования углеводородов от простых газообразных к более сложным видам нафтенового ряда, идущих при различных температурах и давлениях в недрах Земли. На основании рассчитанных термобарических условий в недрах выделено несколько глубинных зон, перспективных для физикогеохимического преобразования определенного вида углеводородов. Также предполагается, что основными почти вертикальными каналами переноса глубинных газообразных углеводородов к поверхности Земли могут являться корневые структуры рифтовых и субдукционных зон, являющихся бортовыми зонами приподнятых и опущенных геотектонических блоков палеоплюмов.

Ключевые слова: геолого-геофизическая интерпретация, термобарические диаграммы, геохимические реакции, преобразования углеводородов.

Kharitonov Andrey Leonidovich
Candidate of Physical
and Mathematical Sciences,
leading researcher, senior researcher,
Institute of Earth Magnetism, lonosphere

Institute of Earth Magnetism, Ionosphere and radio wave propagation. N.V. Pushkov RAS ahariton@izmiran.ru

Annotation. The paper provides some chemical formulas and associated different physical mechanisms for converting hydrocarbons from simple gaseous to more complex naphthenic series species running at different temperatures and pressures in the Earth's subsoil. Based on the calculated thermo-baric conditions in the subsoil, several deep zones promising for physical and chemical transformation of a certain type of hydrocarbons have been isolated. It is also assumed that the main almost vertical channels for the transfer of deep gaseous hydrocarbons to the Earth's surface may be the root structures of the rift and subduction zones, which are the on-board zones of raised and lowered geotectonic blocks of paleo plumes.

Keywords: geological and geophysical interpretation, thermo-baric diagrams, geochemical reactions, hydrocarbon transformations.

В ведение

Для выбора новых регионов, перспективных для постановки разведочных работ и поиску месторождений нефти и газа в более глубоких горизонтах недр Земли, на наш взгляд, сначала необходимо обратиться к фундаментальным теоретическим исследованиям, объясняющим природу возникновения углеводородов (УВ), физические механизмы их пространственной миграции и физикохимические условия, необходимые для преобразования и сохранения углеводородов в недрах Земли. В теоретическом плане, согласно воззрениям ряда ученых [1, с. 112; 2, с. 37; 3, с. 1779] возникновение и размер месторождений углеводородов нефти и газа контролируется комплексом геодинамических [1, с. 114] и геотермических процессов [2, с. 179], таких как плотность теплового потока (q), геотермический градиент (dT), температура (T) недр, в свою очередь тесно связанных с электромагнитными параметрами среды [3, с. 1782] в недрах Земли с более высокими величинами давлений (Р) и температуры (7), чем на ее поверхности, то есть таких физических параметров среды, которые способствуют созданию условий для физико-химического преобразования простых газообразных углеводородов в более сложные химические формы нафтенового ряда (газоконденсаты, нефти и др.), и которые приводят, за счет градиентов давления, к возникновению возможных «каналов» субвертикальной миграции УВ из недр Земли к ее поверхности. Кроме того, в глубинных зонах физико-химического преобразования углеводородов должны существовать соответствующие термо-барические (P-T) условия [4, с. 257; 5, с. 348] для осуществления химических реакций перехода простейших углеводородов (С, H, N, O, S) в более сложные формы нафтенового ряда (СН₄ и др.).

В данной работе при изучении термодинамических (*P-T*) условий, необходимых для физикохимического преобразования углеводородов в глубинных недрах Земли, авторы придерживались результатов общепризнанных научных гипотез об образовании планет земной группы, основанных на работах О.Ю. Шмидта и других зарубежных и отечественных исследователей, основными элементами которых



является наличие в протопланетном веществе Земли достаточно большого количества газообразного водорода (H), углерода (C), имеющих наибольшее процентное содержание в космосе, а также наличие твердой фазы вещества в виде хондритов (46 % оливина-(Mg, Fe) $_2$ SiO $_4$, 25 % пироксенов, 11 % плагиоклазов и с 12 % Fe-Ni-железо-никелевой фазы) чаще всего встречающиеся в метеоритных потоках, падающих из космоса на Землю под действием сил гравитационного притяжения [4, с. 22].

Исходные экспериментальные данные

Цель данной работы — изучение глубинного геофизического строения недр Земли для оценки на различных глубинах термобарических (*P-T*) условий, необходимых для физико-химического преобразования углеводородов и выявления возможных физических механизмов их миграции к поверхностным коровым зонам накопления УВ [11–15; 18, с. 183].

Результаты решения обратных задач геомагнитного и гравитационного потенциалов, магнито-теллурического зондирования и геотермии

В результате решения обратной задачи на основе наших расчетов электромагнитных неоднородностей по спутниковым геомагнитным данным и на их основе расчета температурных (T) параметров мантии и построения по ним геотермического разреза [3, с. 1784], можно сказать следующее. По данным некоторых исследователей мантийные неоднородности, связанные с глобальной системой рифтовых и суперплюмовых зон Земли, берут свое начало на границе ядро – мантия (граница Гутенберга) [11, с. 17]. Мы также провели сравнение фазовых P-T – диаграмм, построенных по нашим экспериментальным спутниковым данным и теоретически рассчитанных фазовых P-T – диаграмм, приведенных в [4, с. 173].

Кроме того, известно, что из недр Земли при вулканических извержениях, расположенных в рифтовых, субдукционных и плюмовых зонах, за счет процессов дегазации Земли ежегодно в атмосферу выбрасывается огромное количество газов определенного химического состава, в которых значительная доля соответствует газам двуокиси углерода (CO₂) и водяным парам (H₂O). Были рассчитаны объемы выделившегося из недр Земли углерода (C) [12, с. 27]. По приведенным расчетам, выделившиеся из недр Земли объемы углерода (C) в тысячи раз превышают объемы всех разведанных запасов углеводородов на Земле. При этом необходимо обратить внимание на то, что углерод (C) также составляет в среднем около 85 % элементного состава добываемой нефти [13, с. 136]. Во многих научных источниках, судя по общим теоретическим воззрениям на процесс образования Земли и по данным метеоритов [4, с. 22] и образцам пород изверженных из больших глубин [1, с. 116], также предполагается, что внешнее ядро Земли может иметь в своем составе значительное количество углерода (C), железа (Fe), никеля (Ni), ванадия (V), которые также могут вступать в химическую реакцию с кислородом (O₂) или с водяными парами (H₂O) и образовывать окислы железа, которые также могут вступать в химические реакции с некоторыми породами мантии Земли или служить катализаторами этих реакций. Например,

$$O_2 + Fe = Fe_2O. (1)$$

Откуда же могут возникать исходные продукты — углерод (C) и углеводороды ряда алканов (C_nH_{2n+2}) на границе нижней мантии и внешнего ядра Земли? В работе [14, с. 7], на экспериментальной установке, в ходе следующей химической реакции, неоднократно были получены углеводороды (C_nH_{2n+2}) и углерод (C) из карбонатов (CaCO3) и окислов железа ($F_{e3}O_4$), которые также присутствуют в значительных количествах в породах мантии:

$$nCaCO_3 + (9n + 3) Fe_3O_4 = CnH_{2n+2} + C.$$
 (2)

Также, теоретически существуют все необходимые термобарические (P-T) условия и химические компоненты для прохождения в недрах особых зон мантии химических реакций синтеза простейших углеводородов (CH_4) из окиси углерода (CO_2) и воды (H_2O) или водорода (H_2), в рифтовых и субдукционных зонах и глубинной зоне Голицина, где температуры значительно выше 2500 °C, описанных в работе [2, с. 89]. Химическую реакцию образования метана (CH_4), как наименее энергоемкого УВ продукта, идущую уже при температуре T > 2500 °C, при нормальном атмосферном давлении (P) можно записать следующим образом:

$$CO_2 + H_2O = CH_4 + O_2;$$
 (3)

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O.$$
 (4)

Химическая реакция образования более сложных углеводородов вида (C_nH_{2n+2}) уже идет при более высоких температурах, чем 2500 °C. Увеличение гидростатического давления (P) с погружением в глубину (d) мантии только увеличивает температуру (T), необходимую для хода этих химических реакций по образованию более сложных углеводородов.

Подсчитанные объемы выделившегося из недр Земли углерода (C) и водорода (H₂) [12, с. 25] позволяют сказать, что они на много превышают разведанные запасы нефти, газа и угля, то есть за-

ведомо может хватить в недрах Земли объемов углерода (C) и водорода (H₂) для выполнения необходимого соотношения о наличии 300 частей окиси углерода (CO₂) и воды (H₂O) для образования одной части метана (CH₄).

На основании проведенных расчетов процесс генерации углеводородов можно разделить на четыре основные глубинные термобарические (*P-T*) зоны невозмущенной мантии.

Первая, наиболее глубинная (d = 1000—2900 км, P = 130 кБар) мантийная зона очагов генерации первичных, химически простейших газообразных углеводородов (CH₄, H₂S, CO, CO₂), образующихся из глубинного углерода (C), водорода (H₂), серы (S), азота (N), кислорода (O₂), поступающих из относительно низкотемпературных (около T = 2500 °C) зон генерации в нижней мантии, формируется на большой глубине (более 1000 км), вероятно, в глубинных «корнях» срединно-океанических хребтов (COX) или суперплюмов, на границе внешнего ядра и нижней мантии, там, где имеются соответствующие физические (P-T) условия для выделения из ядра Земли первичных физико-химических неоднородностей типа «бампов» по С.И. Брагинскому, с дегазирующимися из ядра в мантию водородом (H₂), углеродом (C), азотом (N), серой (S).

Вторая, среднеглубинная (в слое Голицина с d=400–1000 км) высокотемпературная (T=2500–5000 °C и более) мантийная зона очагов генерации химически более сложных газообразных углеводородов с примесью серы (CnH_{2n+2}), образующихся при больших температурах из глубинного водорода (H₂), углерода (C), азота (N), серы (S). В этой глубинной зоне, по-видимому, могут идти следующие химические реакции, по разложению метана и преобразования продуктов его разложения в этан (C₂H₄):

$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H; \tag{5}$$

$$CH_3 + CH_3 = C_2H_4 + H_2.$$
 (6)

Третья наименее глубинная зона очагов биологической генерации наиболее сложных жидких углеводородов формируется, за счет различного вида архео и других видов бактерий в устойчивых температурных зонах (T = 75-400 °C), например, в земной коре (d = 4-30 км), таких как слои шельфовых зон, а также, как показано на экспериментальных P-T установках, за счет возгонки и термолиза из смеси первичных газообразных, конденсатных углеводородов.

Четвертая, особая по своим условиям формирования, сквозная разноглубинная (d=4–2900 км) высокотемпературная (T=75–5000 °C и более) зона действия всех физических механизмов генерации углеводородов в мантии, которая также может формироваться и за счет процессов конденсации простейших газовых смесей, из остывающих глубинных углеводородов, вокруг высокотемпературных субвертикальных каналов их миграции (рифтовые зоны COX с диапазоном глубин d=4–2900 км, мантийные суперплюмы с диапазоном глубин d=4–2900 км, зоны субдукции с диапазоном глубин d=4–700 км). В этой зоне могут идти самые разнообразные виды химических реакций. Например, при температуре T>1200 °C и давлении P=2 ГПа и наличии достаточного количества углерода (C), металлического железа (Fe) и никеля (Ni) могут идти химические реакции с образованием гексадеканов [14, с. 5]:

$$CH_4 \rightarrow C_4H_{10} \rightarrow C_{16}H_{34}$$
 при $T = 1200$ °C; $P = 2$ Мпа. (7)

Поэтому во многих нефтегазовых месторождениях (Азербайджан, США, Афганистан, Тимано-Печорская нефтяная провинция), где проведены анализы химического состава добываемой нефти, иногда встречается до 10 % железо-никелево-ванадиевой (Fe+Ni+V) фракции в их составе. Часто встречаются объемы этой металлической фракции в нефти до 400 грамм на тонну нефти [15, с. 3].

Кроме того, как показано в работе [16, с. 128] термодинамический процесс, обеспечивающий химическую реакцию присоединения водорода к ненасыщенным (C_2H_4) и ароматическим (C_6H_6) углеводородам идет при давлении P=180 МПа и при температуре T=500 °C. Для инверсии углеводородов с присоединением водорода требуются температуры и давления, указанные ниже в формулах (8):

$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$$
 при $T = 1150$ °C; $P = 180$ Мпа; $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ при $T = 820$ °C; $P = 180$ Мпа; $C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$ при $T = 280$ °C; $P = 180$ Мпа. (8)

Из анализа полученных результатов наших расчетов можно предположить как минимум три возможных физических механизма генерации углеводородов.

Первый физико-химический механизм образования углеводородов связан с физико-химическим взаимодействием карбонатов мантии и окислов железа.

Второй физико-химический механизм связан с возникновением, при определенных температурах (T > 2500 °C) и давлениях (P), химических реакций формирования простейших газообразных углеводородов (CH₄) из атомарного водорода (H₂), углерода (C), кислорода (O₂) ядерно-мантийного происхождения.

Третий физико-химический механизм связан с процессами конденсации газогидратных углеводородных смесей вокруг границ высокотемпературных мантийных каналов вертикальной миграции углеводородов.



Четвертый физико-химический механизм, который вероятно может работать в достаточно низкотемпературных зонах поддвига литосферных океанических плит под континентальные [18, с. 7]., за счет смешивания основной части глубинных газообразных углеводородов поступающих из переходной зоны мантии и, возможно, небольшой части затянутых вглубь субдукционной зоны поверхностных осадков морского дна, ранее впитавших дегазирующиеся из мантии углеводороды. Наличие глубинной субдукционной зоны с большими давлениями (*P*) и температурами (*T*) на стыке океанической и континентальной плит, возникающими в результате образования постоянных очагов землетрясений также подтверждено нами в результате построения глубинных разрезов и карт распределения этих очагов [3, 1782; 18, с. 3].

То есть одним из важнейших факторов генерации и восполнения месторождений углеводородов остается температура. Для осуществления процесса образования сложных углеводородов нефтяного ряда основными условиями являются достаточная температура недр и наличие «каналов» постоянного притока углеводородов из глубин мантии к приповерхностным слоям. Исследования палеотемпературных условий образования нефтегазоносных толщ показывают, что основные запасы нефти (т.е. жидких сложных УВ) размещаются в глубинных зонах с палеотемпературами от 75 °C до 400 °C.

В определенном диапазоне глубин (d=30–150 км), в окресностях мантийно-плюмовых, рифтовых зон и зон субдукции, где температуры на определенном расстоянии от этих зон колеблются от 75 °C до 400 °C, возникают оптимальные условия для физико-химического преобразования простых глубинных газообразных углеводородов в наиболее сложные жидкие углеводороды нефтяного ряда.

Заключение

Проведенные исследования по результатам различных способов решения обратных задач геомагнитного потенциала позволяют определять вероятные глубинные зоны действия различных физико-химических механизмов мантийных преобразований углеводородов и возможные каналы их глубинной миграции. Полученные результаты спутниковых исследований могут быть использованы при поисках и разведке новых нефтегазоносных регионов на шельфе внутренних и окраинных морей Российской Федерации.

Выводы

По результатам построения наших электромагнитных, гравиметрических и геотермических разрезов, основанных на экспериментальных спутниковых измерениях геомагнитного и гравитационного полей можно сформулировать следующие признаки зон термо-барического преобразования УВ, и выделить различные виды субвертикальных каналов тепломассопереноса (миграции и дегазации) глубинных углеводородов:

- выявлено наличие глубинных высокотемпературных многоступенчатых очаговых зон термореобразования (рифтового, плюмового, субдукционного типа) с цепочечно-пятнистой структурой повышенных температур вокруг этих зон (T_{cel} > 2500 °C) в верхней мантии и в переходной (средней по Пущаровскому Д.Ю.) зоне мантии.
- такие высокотемпературные очаговые зоны термопреобразования приводят к дополнительному прогреву пород верхней мантии и коры, и вследствие этого к ускорению процессов субвертикальной миграции газообразных углеводородов через каналы дегазации геотермического типа (рифтовые, плюмовые, субдукционные зоны), и которые затем через ослабленные разломнотрещиноватые структуры земной коры поступают структурные ловушки углеводородов в осадочном чехле, а также в придонные осадки и морскую воду этих зон.
- наличие глубинных сквозных высокотемпературных зон, как каналы пересекающих всю мантию, литосферу, земную кору и другие субгоризонтальные физические границы (Конрада-1, Конрада-2, Мохоровичича, слой Голицина, Гутенберга и других границ вещества коры, мантии, ядра), особенно под рифтовыми зонами СОХ, которые обеспечивают субвертикальные проводящие зоны для быстрой периодической миграции газовых флюидов и гидротермальных потоков из глубины мантии в вышележащие слои земной коры дает основание говорить о существовании возможного глубинного механизма преобразования УВ и постепенного пополнения запасов многих месторождений газообразных углеводородов.

Литература

- 1. Пущаровский Д.Ю., Пущаровский Ю.М. Состав и строение мантии Земли // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 11. С. 111–118.
- 2. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсен Р. Синтез углеводорода из окиси углерода и водорода. М. : ИЛ, 1954. 200 с.
- 3. Харитонов А.Л., Харитонова Г.П. Результаты определения электромагнитных и температурных параметров мантийных очагов генерации глубинных углеводородов и каналов их вертикальной миграции // Глубинная нефть. 2013. Т. 1. № 11. С. 1778—1789. URL: http://journal.deepoil.ru/images/stories/docs/DO-1-11-2013/7_Kharitonov-Kharitonova_1-11-2013.pdf
 - Ботт М. Внутреннее строение Земли. М.: Мир, 1974. 375 с.
 - 5. Жарков В.Н., Трубицин В.П., Самсоненко Л.В. Физика Земли и планет. М.: Наука, 1971. 385 с.
- 6. Фонарев Г.А., Харитонов А.Л., Харитонова Г.П. Использование методов пространственно-временной магнитометрии для анализа геомагнитного поля, измеренного на спутнике «СНАМР» // Вестник Камчатской региональной организации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. 2007. № 10. С. 49—53.

- 7. Хассан Г.С., Харитонов А.Л., Серкеров С.А. Закономерности изменения основных трехмерных статистических характеристик потенциальных полей и их связь с эпицентрами землетрясений // Исследование Земли из космоса. - 2002. - № 5. - С. 29-38.
- 8. Харитонов А.Л., Хассан Г.С., Серкеров С.А. Изучение глубинных неоднородностей тектоносферы и мантии Земли по спутниковым магнитным и гравитационным данным // Исследование Земли из космоса. – 2004. – № 3. – C. 81-87.
- 9. Хассан Г.С., Харитонов А.Л., Серкеров С.А. Исследование глубинного строения по спутниковым магнитным и гравитационным данным // Исследование Земли из космоса. – 2003. – № 1. – С. 28–38.
- 10. Харитонов А.Л., Харитонова Г.П., Труонг К.Х. Сопоставление спутниковых геомагнитных данных с наземными измерениями концентрации радона для выявления предвестников землетрясений (на примере Калифорнийского сейсмоактивного района) // Вестник Камчатской региональной организации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. – 2009. – № 13. – С. 170–177. 11. Руженцов С.В., Моссаковский А.А., Меланхолина Е.М. Геодинамика Тихоокеанского и Индо-
- Атлантического сегментов Земли (сейсмотомографический аспект) // Геотектоника. 1999. № 3. С. 5–20.
- 12. Войтов Г.И. К проблеме водородного дыхания Земли : Дегазация Земли, геодинамика, геофлюиды, нефть и газ». - М.: ГЕОС, - 2002. - С. 24-29.
- 13. Сейфуль-Мулюков Р.Б. Нефть и газ, глубинная природа и ее прикладное значение. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2012. - 216 c.
- 14. Чепурнов А.И., Томиленко А.А, Сонин В.М. Синтез тяжелых углеводородов при Р-Т параметрах верхней мантии Земли // Материалы всероссийской конференции по глубинному генезису нефти «2-ые Кудрявцевские чтения». – 2013. – CD.
- 15. Бабаев Ф.Р., Пунанова С.А. Геохимические особенности микроэлементного состава нефтей Южно-Каспийского нефтегазоносного бассейна // Материалы Международной конференции «Новые идеи в геологии нефти и газа», Москва, МГУ им. М.В.Ломоносова, Кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, – 2015. – CD.
 - 16. Жермен Дж. Каталитические преобразования углеводородов. М.: Мир, 1973. 312 с.
- 17. Rotanova N.M., Kharitonov A.L., Frunze A.Kh. Anomaly crust fields from MAGSAT satellite measurements: their processing and interpretation // Annals of Geophysics. – 2004. – Vol. 47. – № 1. – P. 179–190.
- 18. Gavrilov S.V., Kharitonov A.L. On the subduction velocity of the Black sea plate and the mantle wedge thermal convection as a possible mechanism of mantle hydrocarbons transport in the rear of the Crimea mountains // Modern Science. - 2018. - № 6-1. - P. 15-22.

References

- 1. Pushcharovskiy D.Yu., Pushcharovskiy Yu.M. Composition and structure of the Earth mantle // Soros educational journal. - 1998. - № 11. - P. 111-118.
- 2. Storch G., Golambik N., Andersen R. Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen. M.: SILT, -1954. - 200 p.
- 3. Kharitonov A.L., Kharitonova G.P. Results of determination of the electromagnetic and temperature parameters of the mantle centers of generation of deep hydrocarbons and channels of their vertical migration // Deep-bin oil. -2013. – Vol. 1. – № 11. – P. 1778–1789. – URL : http://journal.deepoil.ru/images/stories/docs/DO-1-11-2013/7_Kharitonov-Kharitonova_1-11-2013.pdf

 - Bott M. The inner structure of the Earth. M.: World, 1974. 375 p.
 Zharkov V.N., Trubitsin V.P., Samsonenko L.V. Physics of the Earth and Planets. M.: Science, 1971. 385 p.
- 6. Fonarev G.A., Kharitonov A.L., Kharitonova G.P. Use of methods of space-time magnetometry for the analysis of a geomagnetic field measured on satellite «SNAMR» // Vestnik of the Kamchatka regional organization Educational and scientific center. Series: Earth sciences. – 2007. – № 10. – P. 49–53.

 7. Hassan G.S., Haritonov A.L., Serkerov S.A. Regularities of the basic three-dimensional statistical characteris-
- tics change of the potential fields and their connection with the earthquake epicenters // Proc. of Earth from Space. -2002. – № 5. – P. 29–38.
- 8. Haritonov A.L., Hassan G.S., Serkerov S.A. Study of the deep heterogeneities of the Earth tectonosphere and mantle using the satellite magnetic and gravitational data // Earth-li from Space Exploration. – 2004. – № 3. – P. 81–87.
- 9. Hassan G.S., Kharitonov A.L., Serkerov S.A. Investigation of the deep structure using the satellite magnetic and gravitational data // Earth investigation from space. 2003. № 1. P. 28–38.

 10. Haritonov A.L., Haritonova G.P., Truong K.H. Comparison of the satellite geomagnetic data with the ground
- measurements of the radon concentration for revealing of the earthquake precursors (on an example of the California seismo-active region) // Vestnik of the Kamchatka regional organization Teaching and research center. Series: Earth Sciences. - 2009. - № 13. - P. 170-177.
- 11. Ruzhentsov S.V., Mossakovsky A.A., Melankholina E.M. Geodynamics of the Pacific and Indo-Atlantic segments of the Earth (seismotomographic aspect) // Geotectonics. – 1999. – № 3. – P. 5–20.
- 12. Voitov G.I. To the problem of the Earth hydrogen breathing: Degassing of the Earth, Geodynamics, Geofluids, Oil and Gas. - M.: GEOS, - 2002. - P. 24-29.
 - 13. Saiful-Mulyukov R.B. Oil and gas, deep nature and its applied importance. M.: TORUS PRESS, 2012. 216 p.
- 14. Chepurnov A.I., Tomilenko A.A., Sonin V.M. Synthesis of heavy hydrocarbons at P-T parameters of the Earth's upper mantle // Proceedings of the All-Russian Conference on deep oil genesis «2nd Kudryavtsev Readings». 2013. - CD.
- 15. Babaev F.R., Punanova S.A. Geochemical features of microelement composition of the South Caspian oilbearing basin // Proceedings of the International Conference «New ideas in oil and gas geology», Moscow, Lomonosov Moscow State University, Department of geology and geochemistry of combustible minerals, – 2015. – CD. 16. Germaine J. Catalytic transformations of hydrocarbons. – M.: World, – 1973. – 312 p.
- 17. Rotanova N.M., Kharitonov A.L., Frunze A.Kh. Anomaly crust fields from MAGSAT satellite measurements: their processing and interpretation // Annals of Geophysics. − 2004. − Vol. 47. − № 1. − P. 179–190.
- 18. Gavrilov S.V., Kharitonov A.L. On the subduction of the Black sea plate and the mantle wedge ther-mal convection as a possible mechanism of mantle hydrocarbons transport in the rear of the Crimea mountains // Modern Science. - 2018. - № 6-1. - P. 15-22.