

УДК 665.658.6

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ ДОМАНИКОВОЙ ПОРОДЫ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В УГЛЕКИСЛОТНОЙ СРЕДЕ

© 2020 г. Г. П. Каюкова<sup>1,2, \*</sup>, А. Н. Михайлова<sup>1</sup>, И. П. Косачев<sup>1</sup>, В. П. Морозов<sup>2</sup>, А. В. Вахин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,  
Казань, 420088 Татарстан, Российская Федерация

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Казань, 420008 Татарстан, Российская Федерация

\*E-mail: kayukova@iopc.ru

Поступила в редакцию 10.07.2019 г.

После доработки 15.11.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Изучено влияние температуры на характер преобразования органического вещества (ОВ) высокоуглеродистой породы из семилукско-мендымских (доманиковых) отложений верхнего девона Березовской площади Ромашкинского месторождения в гидротермальных процессах. Опыты проведены при температурах 200, 250, 300 и 350°C в среде CO<sub>2</sub> при содержании 30% воды в реакционной системе к массе породы. Оценен выход и изменения в компонентном, структурно-групповом и углеводородном составе экстрактов, извлекаемых из пород до и после гидротермальных опытов. Установлено, что при температурах 300 и 350°C протекают процессы деструкции высокомолекулярных компонентов и нерастворимого керогена, приводящие к заметному увеличению содержания свободных углеводородов в породе и более полному их извлечению из пород. По характеру молекулярно-массового распределения алканов нормального и изопреноидного строения, экстракты из пород (по химической классификации Ал.А. Петрова) подобны нефтям типа А<sup>1</sup> и А<sup>2</sup> из продуктивных пластов девонских и каменноугольных отложений Ромашкинского месторождения. Воздействие на доманиковую породу более низких температур 200 и 250°C способствует более интенсивному извлечению из породы свободных углеводородов (УВ), не затрагивая существенно структуру керогена деструктивными процессами. Выявлено влияние температур на фазовые превращения асфальтенов и их парамагнитные свойства, а также на состав биомаркерных УВ, связанных с генотипом исходного ОВ, литологией и зрелостью возможных нефтепроизводящих толщ. Показано, что карбонатно-кремнистые нефтематеринские породы доманиковых отложений Ромашкинского месторождения при разработке с применением гидротермальных технологий могут стать дополнительным источником нефтяных УВ.

**Ключевые слова:** Ромашкинское месторождение, доманиковые породы, органическое вещество, кероген, углеводороды, сланцевая нефть, состав, гидротермальные превращения

**DOI:** 10.31857/S0028242120030090

Повышенный интерес к высокоуглеродистым плотным породам, обогащенным ОВ, связан с их запасами и перспективами добычи из них сланцевой нефти [1]. Аналогом сланцевых толщ в России в настоящее время считаются гигантские скопления битуминозных пород в баженовской свите в Западной Сибири и доманиковые отложения Волго-Уральской нефтегазоносной провинции [2–10]. Уникальность нахождения в этих породах залежей УВ заключается не только в том, что открыт новый ранее неизвестный тип коллектора, но и в том, что это основные нефтематеринские толщ в регионах их распространения, в которых высокодебитные скопления УВ залегают

на месте своего образования. Доманиковые отложения Урало-Поволжья, охватывающие весь разрез от среднефранского до верхнетурнейского подъяруса верхнедевонской части осадочного чехла, характеризуются способностью генерировать жидкие и газообразные УВ и аккумулировать их в виде залежей нетрадиционного типа [6, 9]. Коллекторы характеризуются низкой пористостью и очень низкой проницаемостью.

На территории Татарстана залежи нефти в доманиковых отложениях выявлены в пределах почти всех тектонических элементов и имеют протяженный резервуар, границы которого не контролируются структурными ловушками [2, 3, 6,

8–12]. Доманиковые отложения с высоким содержанием ОВ представлены кремнисто-карбонатными плитчатыми известняками, доломитами, мергелями, в различной степени кавернозными и трещиноватыми, и являются нефтематеринскими породами [2]. На данной территории доманиковые отложения представлены типичными доманикитами с содержанием  $C_{орг}$  5–20% в отложениях семилукского (доманикового), мендымского и саргаевского горизонтов верхнего девона [8, 2]. Значительная часть ОВ доманиковых пород приходится на нерастворимый кероген, который рассматривается как потенциальный источник генерации нефтяных УВ [13–17].

В настоящее время нефтедобывающими компаниями активно ведутся работы по созданию инновационных методов, позволяющих эффективно разрабатывать месторождения с трудно извлекаемыми и нетрадиционными ресурсами нефти [4, 5, 7, 18, 19]. Определенные перспективы с освоением доманиковых толщ связывает ПАО “Татнефть” [6, 20]. На одном из крупнейших на юго-востоке Татарстана Бавлинском месторождении проводятся опытно-промышленные разработки по добыче сланцевой нефти из данково-лебединских карбонатных отложений [8, 11]. Тем не менее, отложения доманикового типа на территории Татарстана относятся к малоизученным локально-нефтеносным горизонтам и на современном этапе широко не разрабатываются. В мировой практике на сегодняшний день реализуются в основном тепловые методы в сочетании с гидроразрывом пласта и бурением горизонтальных скважин [18–20], главной задачей которых является разогрев пород для создания потенциальных возможностей продуцирования УВ керогеном и увеличения их пропускной способности, поскольку добыча УВ из доманиковых отложений со сверхнизкой проницаемостью значительно осложняется. Поэтому, для получения сведений о природе углеводородных скоплений в доманиковых отложениях, необходимых для оценки перспектив добычи потенциальных запасов УВ с применением современных тепловых технологий, является изучение вещественного состава пород, а также моделирование процессов созревания керогена с применением различных гидротермальных и пиролитических воздействий [4–7, 15, 21–25].

Цель работы – выявление закономерностей преобразования ОВ плотных высокоуглеродистых нефтематеринских пород доманиковых отложений в подвижные легко извлекаемые УВ в углекислотной среде при различных температурных условиях протекания гидротермальных процессов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследований служили продукты модельных опытов по гидротермальным преобразованиям ОВ высокоуглеродистого образца породы из интервала глубин 1705–1728 м семилукско-мендымских (доманиковых) карбонатно-кремнистых отложений Березовской площади Ромашкинского месторождения.

Ромашкинское месторождение нефти на территории Татарстана приурочено к сводовой части Южно-Татарского свода и представляет собой сложный многопластовый уникальный объект [26], в пределах которого нефтепроявления зафиксированы различной интенсивности практически по всему разрезу осадочного чехла. Березовская площадь расположена в крайней северо-западной части Ромашкинского месторождения и отдалена от его купольной части. С запада площадь ограничена Алтунино-Шунакским прогибом, разделяющим Ромашкинское месторождение от Ново-Елховского месторождения. В пределах Березовской площади основной промышленный горизонт – песчаный пласт пашийского горизонта франского яруса, но нефтеносными являются и локально-нефтеносные отложения верхнего девона – семилукского и мендымского горизонтов, приуроченных к единой структуре. Отложения семилукского и мендымского горизонтов представлены чередованием пористо-проницаемых и плотных разностей пород. В составе семилукского горизонта лучшими коллекторскими свойствами и более широким развитием характеризуется пласт, представленный известняками темно-серыми, брекчиевидными, битуминозными, разнотернистыми с прослоями мергелей. В составе мендымского горизонта лучшими свойствами обладает пласт, представленный известняками серыми, плотными, крепкими, доломитизированными. Мощность пропластков изменяется от 0.8 до 8.2 м.

Исходный образец породы, взятый для опытов, представлял собой мергель темного цвета, который по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) на 88.87% состоял из кварца и на 11.13% из кальцита [25]. По данным метода Рок-Эвал [27] в данном образце породы содержание  $C_{орг}$  составляет 19.87%. Согласно литературным данным породы, породы с содержанием  $C_{орг} > 10\%$  относятся к высокоуглеродистым породам [28]. В работе [29] представлены результаты по гидротермальным преобразованиям ОВ высокоуглеродистой доманиковой породы Березовской площади при температуре 350°C. В данной работе, приведены результаты опытов, проведенных при разных температурах.

Лабораторные опыты проведены в автоклаве емкостью 1 л фирмы Parr Instruments, США, при

температурах 200, 250, 300 и 350°C в углекислотной среде при содержании воды в системе 30% к массе взятой навески породы (200 г) при начальном давлении 2 МПа. По мере увеличения температуры опытов до 350°C давление парогазовой смеси в реакционной системе увеличивалось до 17 МПа. Применение углекислого газа (CO<sub>2</sub>) обусловлено его способностью растворяться в воде с образованием угольной кислоты, которая может растворять некоторые виды цемента в породах пласта и повышать их проницаемость [30]. Так как диоксид углерода растворяется в нефти в четыре–десять раз лучше, чем в воде, то при переходе из водного раствора в нефть он способствует снижению межфазного натяжения между водной фазой и нефтью, что увеличивает нефтеотдачу пласта. Кроме того, присутствие CO<sub>2</sub> способствует снижению набухаемости в воде глинистых частиц

Образцы пород до и после гидротермальной обработки при различных температурах подвергали экстракции в аппарате Сокслета смесью органических растворителей. Для более полного извлечения из пород УВ и смолисто-асфальтеновых компонентов использовали смесь растворителей (бензол, хлороформ и изопропиловый эфир в равных соотношениях), обладающих различной растворяющей способностью к компонентам нефти различной природы.

Анализ образцов пород на содержание ОВ и наличие тепловых эффектов выполнен методом термического анализа [31] на приборе синхронного термического анализа STA 443 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) с программным обеспечением Netzsch Proteus Thermal Analysis. Условия измерений: окислительная среда (воздух), скорость нагрева – 10°C/мин. Температурный диапазон – от 20 до 1000°C. Обработка кривых ТГ–ДТА проведена на компьютере с использованием штатного программного обеспечения Netzsch Proteus Thermal Analysis.

Групповой состав экстрактов из пород определяли согласно ГОСТ 32269–2013 “Битумы нефтяные. Метод разделения на четыре фракции” Данный метод предусматривает разделение нефтей и нефтепродуктов на четыре фракции: асфальтены, насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды и смолы, подобно методу “SARA анализ”.

Структурно-групповой состав экстрактов из пород, асфальтенов и карбено-карбоидов определяли методом ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-спектры снимали на ИК спектрофотометре Tensor 27 (Bruker) в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Для оценки изменений в структурно-групповом составе экстрактов использовали спектральные коэффициенты [32], определяемые как отношения величин оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения:

$$C_1 = D_{1600}/D_{720} \text{ (ароматичности); } C_2 = D_{1710}/D_{1465} \text{ (окисленности); } C_3 = D_{1380}/D_{1465} \text{ (разветвленности); } C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600} \text{ (парафинистости); } C_5 = D_{1030}/D_{1465} \text{ (осерненности).}$$

Спектры электронного парамагнитного резонанса асфальтенов и карбено-карбоидов снимали при комнатной температуре на ЭПР-спектрометре ELEXSYS (Bruker). Определяли содержание стабильных свободных радикалов (R<sup>•</sup>) по амплитуде одиночной линии в центре спектра ЭПР, скорректированной по ширине линии, а также содержание ванадия(IV), входящего в состав ванадилпорфириновых комплексов, по амплитуде наиболее интенсивной линии, рядом с одиночной линией свободного радикала в области более слабого магнитного поля [33]. Полученные значения интенсивностей соответствующих линий в спектрах ЭПР нормировали на массу использованной навески, получая значения содержаний R<sup>•</sup> и V<sup>4+</sup> в относительных единицах.

Содержание никеля и ванадия в асфальтенах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на флуоресцентном рентгеновском спектрометре “Shimadzu EDX-800 HS2”.

Анализ углеводородного состава насыщенных фракций проводили методом высокоэффективной газовой хроматографии [34] на газовом хроматографе “Кристалл 2000М” с ионизационно-пламенным детектором (ПВД) в режиме ступенчатого программирования температуры от 100 до 300°C: в диапазоне от 50 до 150°C со скоростью подъема температуры 10°C/мин и от 150 до 300°C со скоростью 3°C/мин. Использовали капиллярную колонку длиной 25 м, диаметром 0.2 мм с неподвижной фазой PE-XLB (0.33 нм). Температура испарителя – 300°C, температура детектора – 250°C. В качестве газа-носителя использовали гелий.

Состав высших биомаркерных УВ исследован методом и хромато-масс-спектрометрии на приборе DFS Thermo Electron Corporation (Германия) в Институте органической и физической химии КазНЦ РАН. Использовали капиллярную колонку с неподвижной фазой ID-VP5X (аналог DB-5MS) длиной 50 м, диаметром 0.32 мм. Газ-носитель – гелий. Температура инжектора 250°C, режим программирования температуры: от 60 (изотерма в течение 1 мин) до 280°C со скоростью подъема 10°C/мин, выдержка при конечной температуре 20 мин. Энергия ионизации ионного источника – 70 эВ, температура источника – 230°C. Обработку масс-спектральных данных проводили с использованием программы “Xcalibur”. Записывали хроматограммы по общему ионному току (TIC) с последующей реконструкцией в виде масс-хроматограмм по фрагментным ионам: *m/z* 85 (алканы), *m/z* 133 (арилизопреноиды), *m/z* 217 (стераны) и *m/z* 191 (гопаны).

**Таблица 1.** Результаты термического анализа образцов доманиковой породы Березовской площади до и после гидротермальных опытов

Номер образца	Объект, условия опытов	Потери массы породы (мас. %) в интервалах температур от 20 до 1000°C						
		20–200	200–400	400–600	600–800	800–1000	$\Sigma$ ОВ**	$F^{***}$
1	Исходная порода	0.96	10.05	25.43	11.32	0.45	35.48	0.39
1*		0.76	9.33	24.99	12.94	0.36	34.32	0.37
Порода после опыта								
2	$T = 200^\circ\text{C}, P = 7.6 \text{ МПа}$	0.76	13.04	18.41	18.85	0.18	31.45	0.71
2*		0.61	11.35	18.21	18.80	0.41	29.56	0.62
3	$T = 250^\circ\text{C}, P = 8.3 \text{ МПа}$	0.49	12.40	16.14	13.43	0.21	28.54	0.77
3*		0.28	10.19	15.06	10.54	0.45	25.25	0.68
4	$T = 300^\circ\text{C}, P = 10.5 \text{ МПа}$	0.89	11.17	15.28	13.50	0.32	26.45	0.73
4*		0.35	9.30	12.45	12.54	0.35	21.95	0.75
5	$T = 350^\circ\text{C}, P = 17 \text{ МПа}$	1.02	8.34	16.36	13.36	0.13	24.70	0.51
5*		0.46	8.31	10.58	12.57	0.38	18.89	0.79

\* Порода после экстракции органики; \*\*  $\Sigma$ ОВ –  $\Delta m$  (200–600°C); \*\*\*  $F_{\text{ОВ}} = \Delta m_1$  (200–400°C)/ $\Delta m_2$  (400–600°C).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Термический анализ пород

Образец исходной доманиковой породы по данным термического анализа содержит 35.48% органического вещества. Общее содержание ОВ в породе рассчитано на основании потерь массы образца в температурном интервале 200–600°C [25]. Значительная потеря массы образца в температурном интервале 400–600°C (25.43%) свидетельствует о достаточно высоком содержании в нем керогена и высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых компонентов.

После экстракции исходного образца породы смесью органических растворителей содержание ОВ снижается незначительно (с 35.48 до 34.32%), что свидетельствует о малом содержании в породе свободных УВ. Наиболее заметное снижение ОВ в породе наблюдается после гидротермальной ее обработки при температуре 350°C (с 35.48 до 24.70%). Последующая экстракция из породы свободных УВ привела к снижению в ней содержания ОВ по данным термического анализа до 18.89%, то есть почти в два раза, по сравнению с исходной породой. Деструкция высокомолекулярных компонентов и керогена при данной температуре приводит к увеличению в породе свободных УВ и, следовательно, к увеличению их количества, извлекаемых из породы экстракцией органическими растворителями. На это указывают потери массы образца породы, как в низкотемпературном (200–400°C), так и высокотемпературном (400–600°C) интервалах (табл. 1). Различия в составе ОВ пород до и после опытов отражаются в значениях фракционного индекса  $F_{\text{ОВ}} = \Delta m_1$  (200–400°C)/ $\Delta m_2$  (400–600°C), представляющего

собой отношение потерь массы породы в указанных выше температурных интервалах [31]. Самое низкое значение данного показателя характерно для исходного образца доманиковой породы, из-за малого содержания в нем подвижных УВ и высокого содержания керогена. Разрушение высокомолекулярной части ОВ, в том числе и керогена, под воздействием гидротермальных факторов приводит к увеличению в породе содержания легких подвижных УВ, о чем свидетельствует увеличение значений показателя  $F_{\text{ОВ}}$  для образцов породы после опытов (с 0.39 до 0.71–0.78).

Гидротермальная обработка породы при более низких температурах 200 и 250°C, как и при высоких температурах, приводит к разрушению керогена, но в заметно меньшей степени. При этих температурах, по-видимому, легче извлекаются из породы, находящиеся в ней свободные углеводороды и битуминозные компоненты, которые полностью не извлекаются из доманиковой породы обычной экстракцией (табл. 2). Это согласуется с данными работы [35] о том, что структура керогена доманиковых пород способна удерживать свободные УВ, которые не извлекаются из нее при обычной экстракции.

### Групповой состав

Выход экстрактов из образцов доманиковой породы Березовской площади с увеличением температуры гидротермальных опытов, увеличивается (табл. 2). По мере увеличения температуры опытов выявляется общая закономерность в изменении группового состава экстрактов из пород: увеличивается содержание насыщенных фракций и снижается содержание ароматических со-

**Таблица 2.** Групповой состав экстрактов (SARA анализ) из пород семилукско-мендымских (доманиковых) отложений Березовской площади до и после гидротермальных опытов

№ обр. n/n	Объект, условия опытов	Выход экстракта, %	Групповой состав, мас. %*				
			НУ	АС	смолы	асф.	карбены, карбоиды
1	Исходный образец породы	0.25	18.58	38.94	28.32	14.16	—
Порода после опытов							
2	$T = 200^{\circ}\text{C}$ , $P = 7.6$ МПа	1.90	29.22	25.80	24.89	18.72	1.37
3	$T = 250^{\circ}\text{C}$ , $P = 8.3$ МПа	2.28	32.46	28.24	22.98	14.21	2.11
4	$T = 300^{\circ}\text{C}$ , $P = 10.5$ МПа	3.85	31.86	24.11	24.05	13.84	6.14
5	$T = 350^{\circ}\text{C}$ , $P = 17.0$ МПа	4.56	35.69	23.45	24.48	12.07	4.31

\*НУ – насыщенные углеводороды; АС – ароматические соединения; асф. – асфальтены.

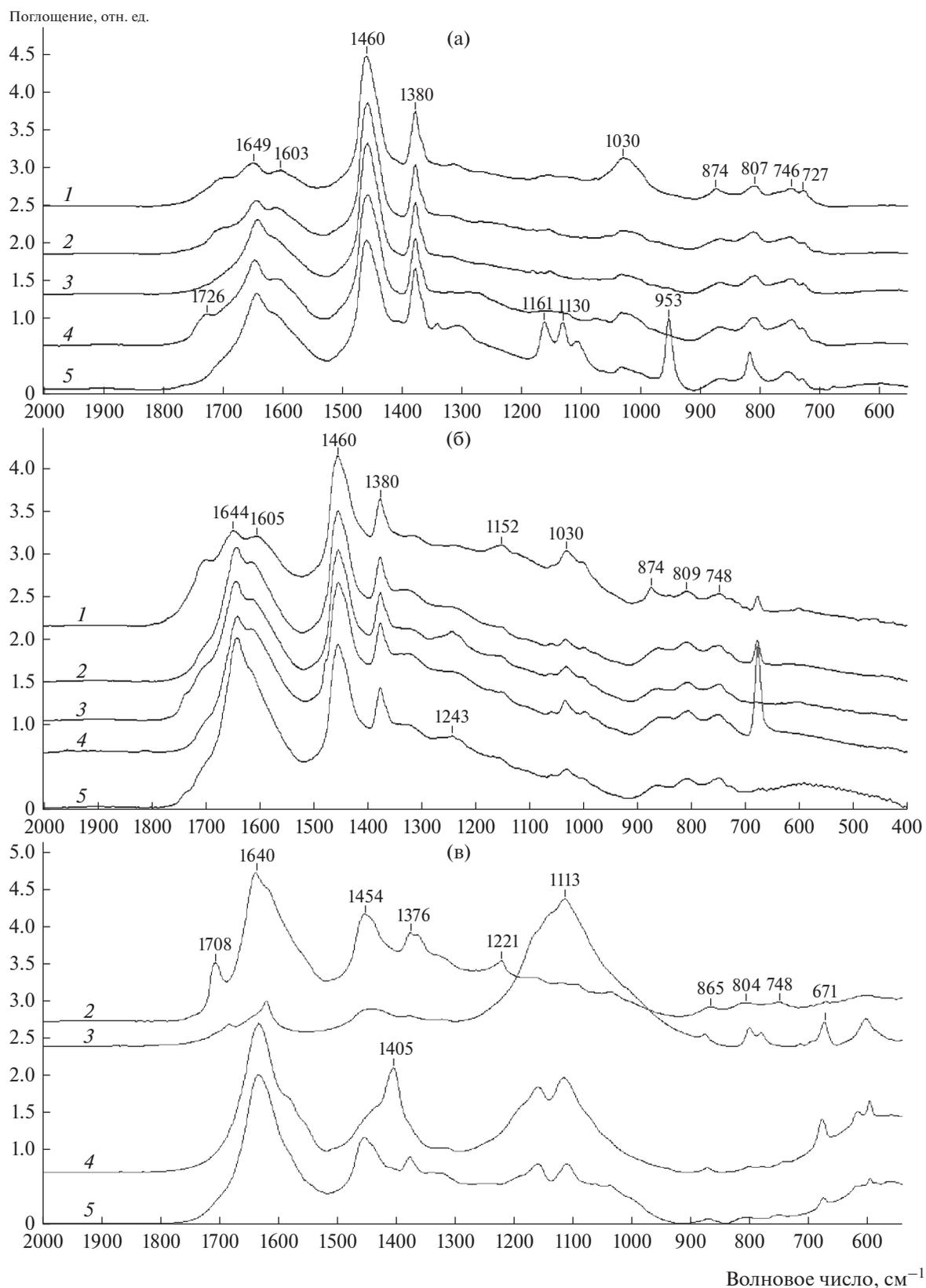
единений, содержание смол снижается незначительно. По сравнению с исходным экстрактом (табл. 2), содержание асфальтенов в продуктах опытов снижается. По содержанию насыщенных и ароматических углеводородов состав продуктов опытов сопоставим с составом добываемой методом гидроразрыва пласта сланцевой нефти на территории Татарстана из карбонатных данково-лебединских отложений Бавлинского месторождения [36]. Однако, в продуктах опытов выше содержание смол и асфальтенов.

Характерной особенностью состава продуктов гидротермальных преобразований ОВ доманиковой породы при различных температурных режимах, является наличие в них двух твердых дисперсных фаз, одна из которых представляет собой обычные асфальтены (фр. А), растворимые в ароматических растворителях, другая – продукты их модификации, типа нерастворимых карбенов и карбоидов (фр. Б). С увеличением температуры опытов содержание асфальтенов снижается, а содержание карбено-карбоидов увеличивается, но четкой закономерности с увеличением температуры не выявляется. В работе [24], на примере образцов породы из доманиковых отложений Сармановской площади Ромашкинского месторождения, нами показано, что гидротермальное воздействие на породу приводит к разложению сложной полимерной структуры керогена по термически неустойчивым N-, S-, O-связям с образованием асфальтенов и нерастворимых веществ типа карбено-карбоидов. Эти две твердые дисперсные фазы различаются не только растворимостью в органических растворителях, но и содержанием гетероатомов, микроэлементов и концентрацией парамагнитных центров. Одновременно протекают реакции деалкилирования высокомолекулярных компонентов – смол и асфальтенов, с образованием *n*-алканов.

Воздействие различных температур на доманиковую породу находит свое отражение в структурно-групповом составе продуктов опытов, оце-

ненным по данным ИК-спектроскопии [32]. На ИК-спектрах экстрактов из образцов пород после опытов и выделенных из них асфальтенов, по сравнению с экстрактом и асфальтенами из исходной породы (рис. 1), увеличивается интенсивность полос поглощения в области  $1600$ ,  $952$  и  $817$   $\text{cm}^{-1}$ , связанных с колебаниями С=C-связей ароматических структур.

С увеличением температуры опытов в спектрах асфальтенов наблюдается смещение полосы поглощения ароматических структур ( $1600$   $\text{cm}^{-1}$ ) в область полос поглощения  $1630$ – $1646$   $\text{cm}^{-1}$ . По данным работы [37] в этой области спектра проявляются ненасыщенные связи гетероциклических ароматических структур. Можно полагать, что вследствие отрыва алкильных заместителей в продуктах опытов увеличивается доля термически более устойчивых конденсированных ароматических структур, содержащих гетероатомы. В спектрах карбено-карбоидов широкая максимальная полоса поглощения, характерная для ароматических структур, проявляется в области  $1640$ – $1600$   $\text{cm}^{-1}$ . Значения спектральных показателей, отражающих структурные изменения в составе экстрактов, асфальтенов и карбено-карбоидов по мере увеличения температурного воздействия на породу, приведены в табл. 3. Из приведенных данных следует, что с увеличением температуры опытов структура асфальтенов и новообразованных карбено-карбоидов становится более карбонизированной. Наблюдаемые изменения в структуре асфальтенов находят свое отражение в более высоких значениях показателя ароматичности:  $C_1 = D_{1600}/D_{720}$  и более низких значениях показателя алифатичности:  $C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$ . Снижение интенсивности полосы поглощения при  $1030$   $\text{cm}^{-1}$ , по сравнению с исходным экстрактом (рис. 1а), свидетельствует о снижении содержания сульфоксидных групп (SO) в продуктах опытов, что приводит к более низким значениям показателя осерненности  $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$ . Наиболее



**Рис. 1.** ИК-спектры экстрактов (а), асфальтенов (б) и карбено-карбоидов (в) из породы Березовской площади до и после гидротермальных опытов: 1 – исходная порода; 2 – опыт при 200°C; 3 – опыт при 250°C; 4 – опыт при 300°C; 5 – опыт при 350°C.

**Таблица 3.** Значения спектральных показателей экстрактов и асфальтенов из доманиковой породы Березовской площади до и после гидротермальных опытов

Объект, условия опытов	Оптическая плотность $D$ в максимуме полос поглощения, $\nu$ см <sup>-1</sup>							**Спектральные показатели				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
Экстракты из пород												
Исходная порода	0.175	0.356	0.487	2.000	1.270	0.669	0.209	2.33	0.18	0.63	3.04	0.33
Порода после опытов:												
200°C	0.110	0.315	0.589	2.000	1.190	0.350	0.233	2.52	0.16	0.59	2.41	0.17
250°C	0.095	0.220	0.677	2.000	1.220	0.285	0.214	3.16	0.11	0.61	2.11	0.14
300°C	0.319	0.422	0.867	2.000	1.441	0.502	0.243	3.56	0.21	0.72	1.93	0.25
350°C	0.118	0.335	0.939	2.000	1.643	0.403	0.266	3.53	0.17	0.82	2.03	0.20
Асфальтены												
Исходная порода	0.274	0.699	1.053	2.000	1.494	0.886	0.289	3.64	0.35	0.75	1.69	0.44
Порода после опытов: асфальтены (фр. А)												
200°C	0.089	0.408	1.096	2.000	1.356	0.478	0.271	4.04	0.20	0.68	1.48	0.24
250°C	0.270	0.566	1.323	2	1.494	0.631	0.278	4.76	0.28	0.75	1.34	0.31
300°C	0.049	0.274	1.350	2.000	1.513	0.597	0.289	4.67	0.14	0.76	1.33	0.30
350°C	0.163	0.422	1.399	2.000	1.411	0.456	0.232	6.03	0.21	0.71	1.17	0.23
Порода после опытов: карбено-карбоиды (фр. Б)												
200°C	0.091	0.764	2.000	1.445	1.186	0.384	0.190	10.52	0.53	0.82	0.94	0.26
250°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300°C	0.084	0.232	2.000	0.711	0.624	0.380	0.167	11.98	0.33	0.88	0.70	0.53
350°C	0.068	0.270	2.000	1.156	0.893	0.494	0.110	18.18	0.23	0.77	0.81	0.43

\*Фракция карбено-карбоидов; \*\* $C_1 = D_{1600}/D_{720}$  (ароматичности);  $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$  (окисленности);  $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$  (разветвленности);  $C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$  (алифатичности);  $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$  (осерненности).

высокие значения показателя ароматичности характерны для карбено-карбоидов. Это свидетельствует о том, что в гидротермальных процессах, наряду с процессами деструкции керогена, происходят структурно-фазовые превращения асфальтенов, которые могут приводить к образованию высокоуглеродистых ароматических структур типа карбено-карбоидов.

На основании значений показателя окисленности следует, что асфальтены с увеличением температуры опытов становятся более окисленными, в то время как в карбено-карбоидах содержание кислородсодержащих групп снижается. Обращает на себя внимание спектр карбено-карбоидов из породы после гидротермального опыта при 250°C, в котором наблюдается наиболее высокая интенсивность полосы поглощения при 1113 см<sup>-1</sup> (рис. 1в). Это может быть связано с наличием в их составе порообразующих минералов, которые могут попадать в продукт опыта при его экстракции из породы и в дальнейшем выделяться вместе с нерастворимой фракцией карбено-карбоидов.

#### *Характеристика парамагнитных свойств асфальтенов и карбено-карбоидов*

Увеличение в асфальтенах и карбено-карбоидах продуктов опытов, по сравнению с асфальтенами из исходной породы, концентрации парамагнитных центров ( $R^*$ ) при снижении содержания четырехвалентного ванадия, входящего в состав ванадилпорфириновых комплексов ( $V^{4+}$ ), указывают на протекание в гидротермальной системе деструктивных процессов, приводящих к образованию сложных углеродсодержащих структур, обогащенных свободными радикалами (табл. 4). Для сравнительных сопоставлений на рис. 2 приведены ЭПР-спектры асфальтенов и карбено-карбоидов. Увеличение концентрации свободных радикалов в асфальтенах при снижении содержания ванадилпорфириновых комплексов приводит к увеличению значений показателя  $R^*/V^{4+}$  [38] с 0.34 до 0.79. В карбено-карбоидах, в отличие от асфальтенов, значение данного показателя на порядок выше (2.42–3.20), так как в них выше концентрация свободных радикалов относительно концентрации четырехвалентного ванадия.

**Таблица 4.** Данные ЭПР и РФА асфальтенов из экстрактов из доманиковой породы до и после гидротермальных опытов

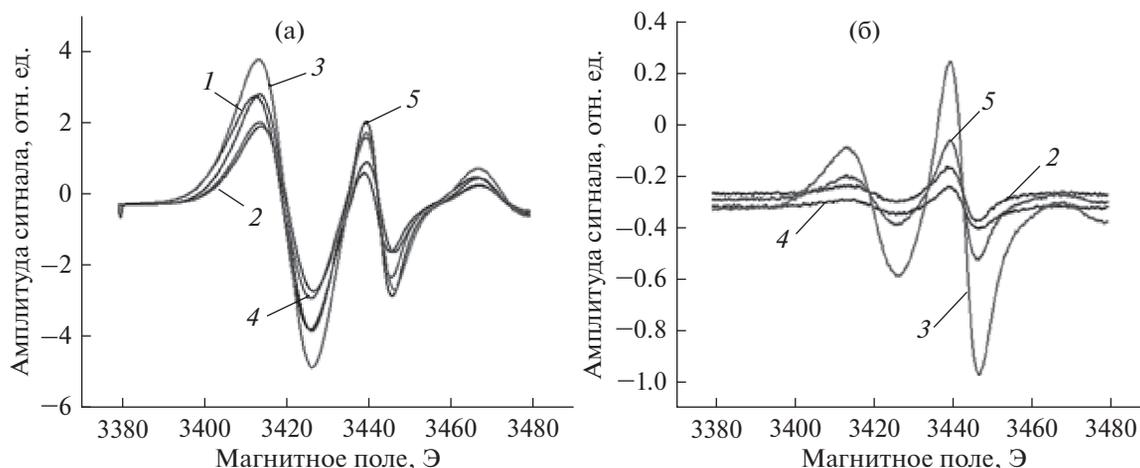
Объект	Данные ЭПР			Данные РФА		
	R*	V <sup>4+</sup>	R*/V <sup>4+</sup>	V	Ni	V/Ni
Исходный	149.30	428.00	0.34	2.74	0.63	4.35
Порода после опытов: асфальтены (фр. А)						
200°C	148.00	289.00	0.51	9.08	1.74	5.22
250°C	170.00	309.30	0.55	6.94	0.55	12.62
300°C	247.00	333.50	0.74	6.46	1.39	4.65
350°C	158.40	198.80	0.79	4.18	0.68	6.15
Порода после опытов: карбено-карбоиды (фр. Б)						
200°C	92.00	38.00	2.42	0.09	—	—
250°C	32.00	10.00	3.20	0.13	—	—
300°C	24.00	10.00	2.39	0.37	—	—
350°C	42.00	14.00	3.00	0.97	—	—

В табл. 4 приведены также данные по содержанию в асфальтенах и карбено-карбоидах ванадия и никеля по данным РФА. Несмотря на снижение концентрации в асфальтенах ванадилпорфириновых комплексов, общее содержание ванадия после опытов в их структуре возрастает. Увеличивается и содержание никеля, по сравнению с асфальтенами исходного образца. В карбено-карбоидах концентрация ванадия существенно ниже, а никель практически отсутствует. На распределение и содержание микроэлементов, содержащихся в составе высокомолекулярных асфальтеновых компонентов после гидротермальных опытов, могут оказывать влияние дополнительно введенные микроэлементы, высвобождающиеся из

структуры керогена, при ее разложении под воздействием гидротермальных факторов [39].

#### Индивидуальный углеводородный состав.

По данным газовой хроматографии (ГХ) экстракт из исходной доманиковой породы по углеводородному составу согласно классификации Ал.А. Петрова [34] может быть классифицирован как нефть типа А<sup>1</sup> (рис. 3), в которой сумма *n*-алканов состава C<sub>17</sub> и C<sub>18</sub> преобладает над алканами изопреноидного строения C<sub>19</sub> (пристаном) и C<sub>20</sub> (фитаном), значение показателя K<sub>7</sub> = П + Ф/*n*-C<sub>17</sub> + *n*-C<sub>18</sub> (<1). Одномодальный тип распределения *n*-алканов с максимумом в низкомолекулярной области, низкое значение (<1) отношения при-



**Рис. 2.** ЭПР-спектры асфальтенов (а) и карбено-карбоидов (б) из доманиковой породы Березовской площади до и после опытов: 1 – исходная порода; 2 – порода после опыта при 200°C; 3 – порода после опыта при 250°C; 4 – порода после опыта при 300°C; 5 – порода после опыта при 350°C.

**Таблица 5.** Значения геохимических показателей углеводородных фракций из породы доманиковых отложений Березовской площади до и после гидротермальных опытов

Геохимические параметры	Исходная порода	Порода после эксперимента			
		200°C	250°C	300°C	350°C
Алканы					
П/Ф	0.75	0.69	0.67	0.66	0.74
П/C <sub>17</sub>	0.70	0.88	1.07	0.75	0.67
Ф/C <sub>18</sub>	1.12	1.48	1.85	1.26	1.00
C <sub>27</sub> /C <sub>17</sub>	0.19	0.23	0.29	0.14	0.17
$\Sigma(C_{27}-C_{31})/\Sigma(C_{15}-C_{19})$	0.15	0.15	0.20	0.08	0.11
$2nC_{29}/C_{28} + C_{30}$	1.03	0.80	0.72	0.51	1.18
$K_i = П + Ф/C_{17} + C_{18}$	0.89	1.15	1.43	0.99	0.82
$K = C_{12}-C_{21}/C_{22}-C_{30}$	4.87	6.17	4.70	4.93	9.37
Арилизопреноиды					
AIR = C <sub>13</sub> -C <sub>17</sub> /C <sub>18</sub> -C <sub>22</sub>	2.25	2.85	2.81	3.12	3.30
Стераны					
C <sub>27</sub> :C <sub>28</sub> :C <sub>29</sub>	44:21:35	42:21:37	45:20:35	45:24:31	49:19:32
C <sub>27</sub> /C <sub>29</sub>	1.27	1.15	1.28	1.41	1.54
C <sub>28</sub> /C <sub>29</sub>	0.60	0.57	0.56	0.75	0.57
DIA/REG	0.36	0.69	0.90	0.84	0.83
C <sub>29</sub> BB/AA*	0.69	0.65	0.64	0.75	0.61
C <sub>29</sub> SSR**	0.64	0.59	0.60	0.72	0.59
C <sub>29</sub> S/R***	0.50	0.91	0.83	0.56	0.93
Гопаны					
C <sub>27</sub> :C <sub>29</sub> :C <sub>30</sub> :C <sub>31</sub>	24:23:29:24	17:23:31:29	16:22:30:32	19:20:31:30	21:25:30:24
T <sub>s</sub> /T <sub>m</sub>	0.11	0.18	0.17	0.17	0.14
C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub>	0.79	0.77	0.74	0.75	0.85

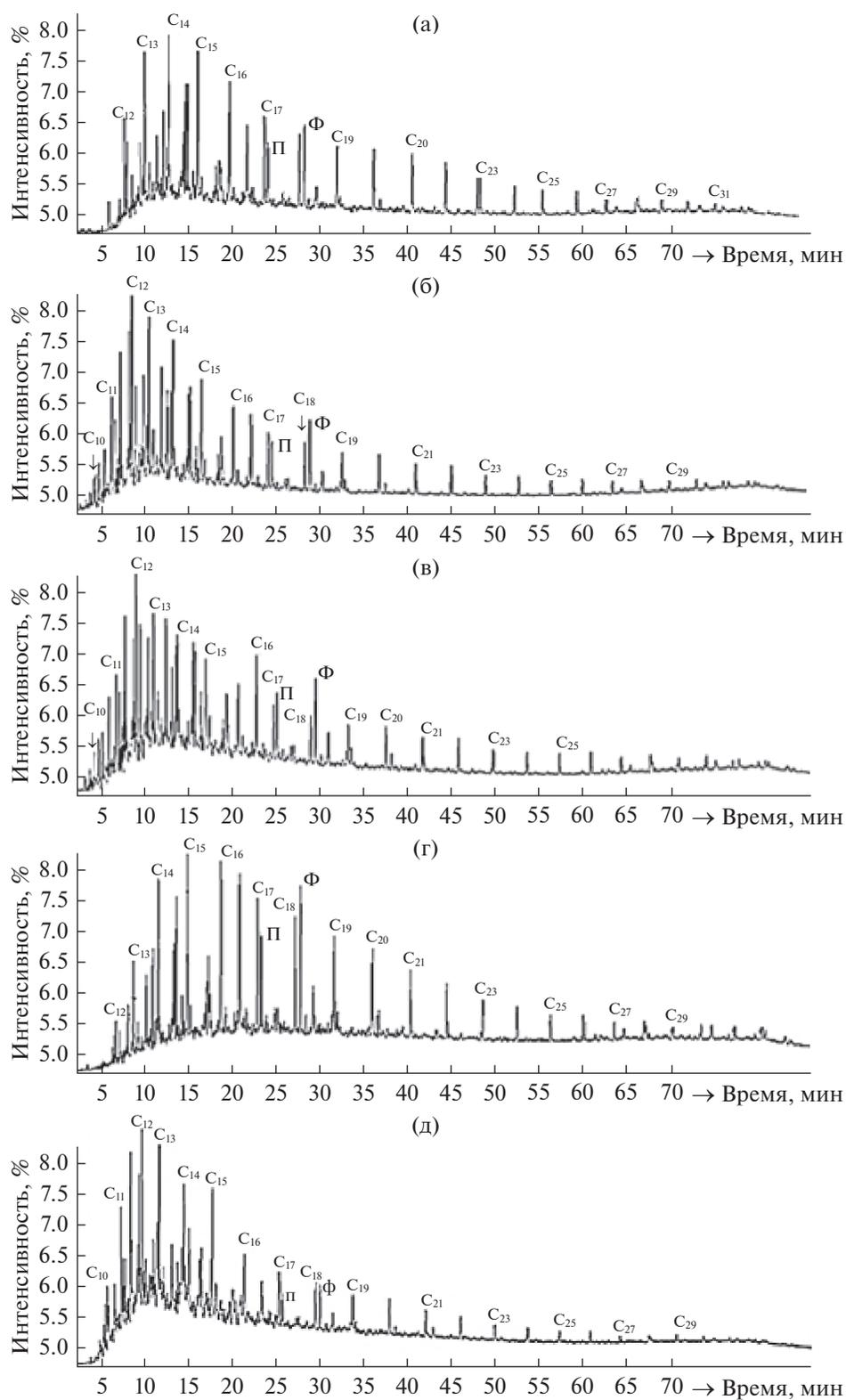
\*C<sub>29</sub>BB/AA = C<sub>29</sub>20R αββ-стеран/C<sub>29</sub>20R ααα-стеран; \*\*C<sub>29</sub>SSR = C<sub>29</sub>20S ααα-стеран/(C<sub>29</sub>20S ααα-стеран + C<sub>29</sub>20R ααα-стеран); \*\*\*C<sub>29</sub>S/R = C<sub>29</sub>20S ααα-стеран/C<sub>29</sub>20R ααα-стеран.

стан/фитан свидетельствуют о морском происхождении углеводородов в семилукско-мендымских (доманиковых) отложениях Ромашкинского месторождения [40–42].

Хроматограммы насыщенных фракций, выделенных из экстрактов из пород после гидротермальных опытов при 200 и 250°C (рис. 3б, 3в), подобны экстракту из исходной породы (рис. 3а). Это согласуется с данными термического анализа о том, что после гидротермальной обработки пород при относительно низких температурах в основном идет более полное извлечение свободных УВ, находящихся в виде жидкой фазы нефти в структуре минеральной породы и керогена. Наиболее заметны деструктивные изменения в составе продукта опыта, полученного при 350°C, вследствие увеличения содержания *n*-алканов состава C<sub>12</sub>–C<sub>21</sub> относительно их высокомолекулярных гомологов C<sub>22</sub>–C<sub>30</sub>. Увеличено содержание *n*-ал-

канов и относительно алканов изопреноидного строения состава *изо*-C<sub>14</sub>–*изо*-C<sub>20</sub> (рис. 3д). Значения геохимических показателей углеводородных фракций из экстрактов из доманиковой породы до и после гидротермальных опытов при различных температурах приведены в табл. 5.

Из приведенных данных следует, что значения показателей П/C<sub>17</sub>, Ф/C<sub>18</sub> и K<sub>i</sub>, по сравнению с исходным экстрактом, увеличиваются при температурах 200 и 250°C, а при более высоких температурах снижаются практически до исходных значений. Возможно, при относительно низких температурах идет более полное извлечение из породы алканов изопреноидного строения, а при высоких температурах происходит более интенсивное протекание деструктивных процессов по наименее стабильным кислородсодержащим и серосодержащим связям высокомолекулярных битуминозных компонентов, а также керогена с



**Рис. 3.** Хроматограммы насыщенных фракций экстрактов из образцов пород доманиковой породы Березовской площади до (а) и после гидротермальных опытов при температурах: (б) 200°С; (в) 250°С; г) 300°С; д) 350°С.

отрывом алкильных заместителей нормального строения. Отношение пристан/фитан практически не меняется в данных условиях экспериментов. Следует отметить, что величина отношения пристан/фитан рассчитана исходя из интегральных значений площадей пиков соответствующих компонентов на хроматограмме ГХ/ПВД, а не по масс-хроматограммам ( $m/z$  85), приведенным на рис. 4а, 4б.

На рис. 4 приведены масс-хроматограммы по фрагментным ионам углеводородной фракции продуктов опыта, полученного при  $350^\circ\text{C}$ , показывающие влияние температуры на характер распределения не только *n*-алканов ( $m/z$  85), но и арилизопреноидов ( $m/z$  133), содержащих длинную алкильную цепь изопреноидного строения, а также стеранов ( $m/z$  217) и гопанов ( $m/z$  191) [40, 42–44]. В продуктах данного опыта, по сравнению с другими, наиболее заметно наличие легких новообразованных углеводородов. Наряду с *n*-алканами, увеличивается содержание арилизопреноидов состава  $C_{13}$ – $C_{17}$ , относительно их высокомолекулярных гомологов состава  $C_{18}$ – $C_{22}$ . Это находит свое отражение в увеличении значений арилизопреноидного индекса  $AIR = C_{13} - C_{17} / C_{18} - C_{22}$  [43], по мере увеличения температурного воздействия на породу с 2.25 до 3.30 (табл. 5). Согласно авторам вышеуказанной работы AIR индекса, характеризует изменение стабильности зоны сероводородного заражения при осадконакоплении. Полученные результаты показывают, что значения данного показателя могут изменяться и под влиянием температурного фактора. Важно отметить, что в составе продуктов данного опыта присутствуют низкомолекулярные новообразованные триметилзамещенные ароматические структуры, не содержащие длинных алкильных цепей, являющиеся, продуктами деструкции высокомолекулярных соединений [45].

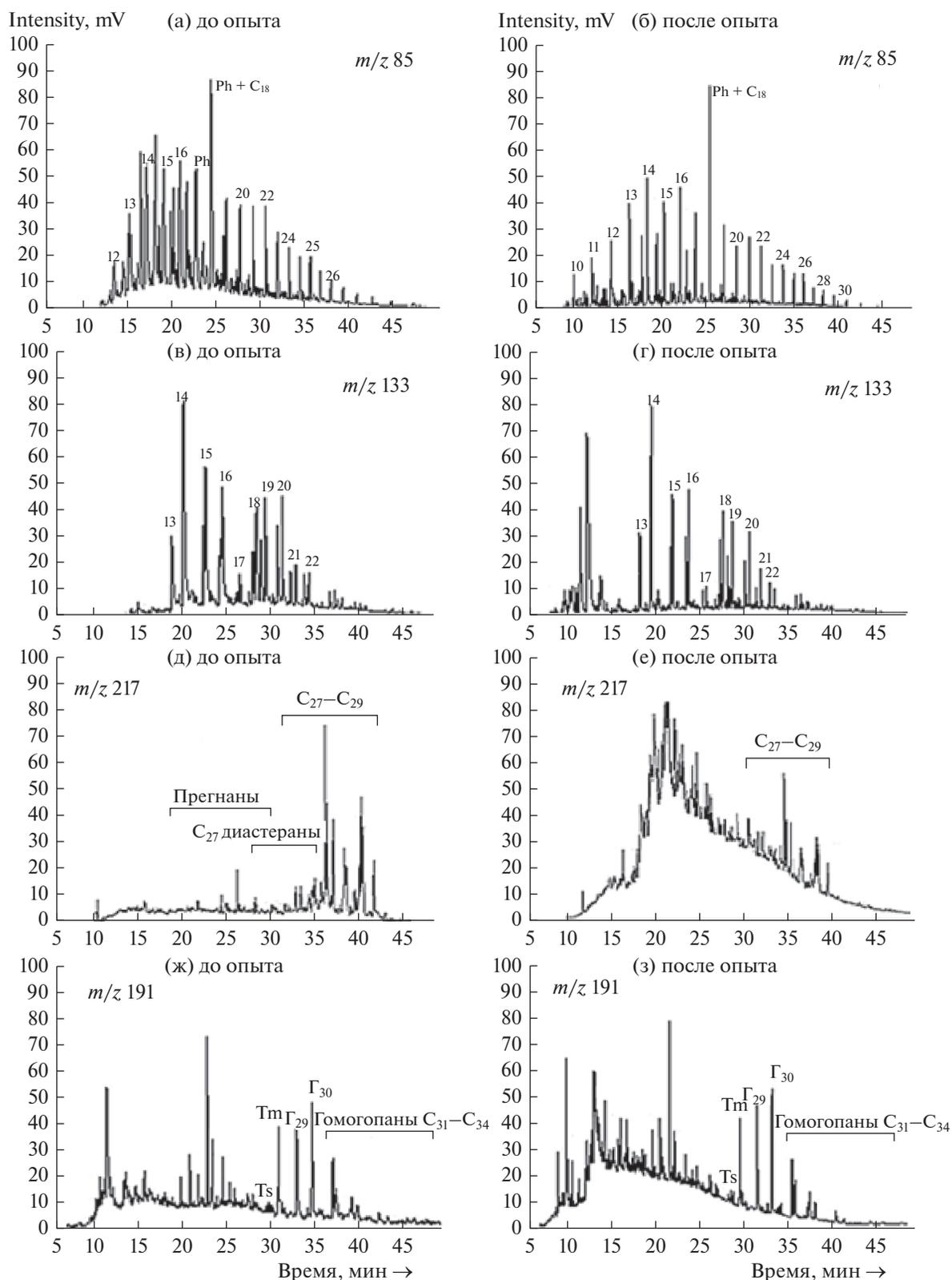
Судя по масс-хроматограммам по фрагментным ионам  $m/z$  217 и  $m/z$  191, наблюдаются качественные и количественные изменения в составе высокомолекулярных биомаркерных углеводородах – стеранах и терпанах, извлекаемых из пород после гидротермальных опытов, по сравнению с их исходным распределением. Можно отметить новообразование большого количества трудно идентифицируемых изомерных структур, на фоне которых, достаточно четко видны пики стеранов перегруппированного и регулярного строения состава  $C_{27}$ – $C_{30}$  (рис. 4д, 4у) и гопанов состава  $C_{27}$ – $C_{34}$  (рис. 4ж, 4з).

По сравнению с исходным экстрактом заметны отличия в значениях показателя DIA/REG, представляющего собой отношение перегруппированного  $C_{27}20S$   $\beta\alpha$ -диастерана к  $C_{29}20R$   $\alpha\alpha\alpha$ -стерану регулярного строения [42]. Величина данного показателя для продуктов всех опытов

увеличивается (0.69–0.90 против 0.36), что может указывать на возможное протекание слабых каталитических процессов в кремнисто-карбонатной доманиковой породе с образованием перегруппированных стеранов. Но, по всей видимости, это связано со снижением в продуктах опытов содержания  $C_{29}20R$   $\alpha\alpha\alpha$ -стерана. Относительно низкое значение показателя DIA/REG для стеранов из исходной доманиковой породы позволяет увязывать их происхождение с карбонатными фациями [34, 40–42]. Приблизительно равное содержание стеранов состава  $C_{27} : C_{28} : C_{29}$  подтверждает морской генезис углеводородов и дает основание полагать о сингенетичном их типе в карбонатно-кремнистых доманиковых породах Березовской площади Ромашкинского месторождения.

Значение показателя  $C_{28}/C_{29}$ , который используется, как таксонометрическая характеристика возраста нефтей морского генезиса практически не меняется в процессе температурных воздействий на доманиковую породу (0.60–0.75). Это относится и к значениям стерановых показателей термической зрелости ( $C_{29}BB/AA$ ,  $C_{29}S/R$  и  $C_{29}SSR$ ), рассчитанных на основании распределения стеранов состава  $C_{29}$  [41, 42]. Более высокие значения показателя  $C_{29}S/R$ , по сравнению с исходным экстрактом, по-видимому, обусловлены также деструкцией 20R эписмера при температурном воздействии. Хотя, возможно, и влияние на данный показатель адсорбционных процессов, поскольку преобразование ОВ происходило непосредственно в пористой среде доманиковой породы.

Среди терпановых углеводородов максимальная концентрация приходится на гопаны состава  $C_{27}$ – $C_{33}$ , среди которых преобладает адиантан ( $C_{29}$ ) и гопан ( $C_{30}$ ). Достаточно высокая концентрация менее стабильного  $C_{27} 17\alpha(H)$ -трисноргопана (Тm). Близкие величины соотношения  $Ts/Tm$  указывают на одну и ту же степень зрелости экстракта, извлеченного из породы до и после гидротермальной обработки при различных температурах. Сохраняется практически без существенных изменений соотношение адиантан/гопан ( $C_{29}/C_{30}$ ). Как сказано, было выше, в продуктах опытов присутствует большое количество вновь образованных структур с более низкой молекулярной массой, по сравнению с стеранами перегруппированного и регулярного строения состава  $C_{27}$ – $C_{29}$ , а также гопанами состава  $C_{27}$ – $C_{36}$ . Таким образом, несмотря на выявленные некоторые изменения в составе биомаркеров органического вещества доманиковой породы под воздействием температурного фактора, в общем, можно полагать, что в исследуемом температурном интервале от  $200$  до  $350^\circ\text{C}$  их состав, связанный с литологией, возрастом и зрелостью возможных нефтемате-



**Рис. 4.** Масс-хроматограммы углеводородных фракций из образцов пород Березовской площади до и после гидротермальных опытов при температуре 350°C по фрагментным ионам:  $m/z$  85 (алканы),  $m/z$  133 (арилзипреноиды),  $m/z$  217 (стераны) и  $m/z$  191 (гопаны).

ринских пород, не претерпевает существенных изменений. Это свидетельствует либо об их термической устойчивости, либо, о протекании возможно высокотемпературных процессов на катагенетических стадиях преобразования исходного органического вещества.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано влияние температур 200, 250, 300 и 350°C, на продуцирующую способность органического вещества высокоуглеродистой кремнисто-карбонатной породы из семилукско-мендымских (доманиковых) отложений Ромашкинского месторождения генерировать нефтяные углеводороды в гидротермальных процессах. Оценен выход и качество экстрактов из пород до и после их гидротермальной обработки. Показано, что углеводородный потенциал доманиковой породы определяется составом и содержанием углеводородов, находящихся в свободном состоянии в породе, а также продуктами деструкции высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых веществ и керогена. Результаты исследований дают основание полагать, что плотные нефтесодержащие низкопроницаемые породы доманиковых отложений на территории Ромашкинского месторождения Татарстана, представляют собой потенциальный объект нетрадиционного вида углеводородного сырья и при разработке и применении новых гидротермальных технологий могут служить дополнительным источником нефтяных углеводородов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников коллективного спектрально-аналитического Центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку при проведении исследований. Исследования по термическому анализу пород выполнены в К(П)ФУ. Основная часть работы выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Каюкова Галина Петровна, д. х. н., в. н. с., ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-5707-7370>

Михайлова Анастасия Николаевна, м. н. с., ORCID. – <https://orcid.org/0000-0001-8938-0246>

Косачев Игорь Павлович, к. х. н., с. н. с., ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-2384-3310>

Морозов Владимир Петрович, д. г.-м. н., профессор, зав. кафедрой, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-9713-2805>

Вахин Алексей Владимирович, к. т. н., с. н. с., ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-5168-7063>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаранина О.Л. // Проблемы национальной стратегии. 2014. № 4(25). С. 185.
2. Ананьев В.В., Смелков В.М., Пронин Н.В. // Геология нефти и газа. 2007. № 1. С. 32.
3. Кирюхина Т.А., Фадеева Н.П., Ступакова А.В., Полудеткина Е.Н., Сауткин Р.С. Д // Геология нефти и газа. 2013. № 3. С. 76.
4. Пасси К.Р., Томас М.М., Бохакс К.М. // Патент № RU 2263774 С2. 7 Е21В43/24. Заявитель и патентообладатель Эксонмобил Апстрим Рисерч (US); заявл. 23.03.2001; опубл. 10.11.2005, PDF. URL: [http://ntpro.com/patents\\_gas/gas\\_3/gas\\_104.shtml](http://ntpro.com/patents_gas/gas_3/gas_104.shtml) (дата обращения 4.02.2015).
5. Щеколдин К.А. Дис. ... канд. технич. наук. Москва: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. 2016. 105 с.
6. Хисамов Р.С. // Бурение & нефть. 2015. № 1. С. 40.
7. Wang Hongyan, Dai Fei, Yang Yiqian, Li Zengxi, Li Chunshan, Zhang Suojiang // Energy & Fuels. 2017. V. 31. № 4. P. 4353.
8. Хисамов Р.С., Закиров И.С., Захарова Е.Ф., Базаревская В.Г., Абусалимова Р.Р., Тимиров Д.А. // Нефтяное хозяйство. 2018. № 11. С. 68.
9. Хисамов Р.С., Базаревская В.Г., Яртиева В.Ф., Тарасова Т.И., Гибадуллина О.Г., Михайлова О.М. // Нефтяное хозяйство. 2015. № 7. С. 10.
10. Хусаинов Р.Ф., Назимов Н.А., Гумаров Н.Ф., Ганиев Б.Г., Швыденко М.В., Абсалямов Р.Ш. // Георесурсы. 2015. № 4 (63). Т. 2. С. 14.
11. Кизим О.В. Анализ эффективности проведения ГРП и перспективы дальнейшего его применения на карбонатных отложениях данково-лебединского горизонта // [Электронный ресурс]: Тр. молодежной научно-практич. конф. института "ТатНИПИнефть", 2014. Режим доступа: [www.tatniri.ru/sms.2014.1.htm/](http://www.tatniri.ru/sms.2014.1.htm/) (дата обращения 13.02.2018).
12. Идиятуллина З.С. Дисс.... канд. технич. наук: Альметьевск ТатНИПИнефть ПАО "Татнефть" им. В.Д. Шашина, 2017. <https://rogtecmagazine.com/?lang=ru>
13. Тиссо Б., Вельте Д.М. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 504 с.
14. Тараненко Е.И., Тарсис А.Д., Хакимов М.Ю. // Геология нефти и газа. 2000. № 4. С. 46.
15. Disnar J.R., Guillet B., Keravis D., Di-Giovanni C., Sebag D. // Organic Geochemistry. 2003. № 34. P. 327.
16. Vandembroucke M. // Oil & Gas Science and Technology Rev. IFR. 2003. V. 58. № 2. P. 243.
17. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 163 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 3. P. 146].

18. *Кравченко М.Н., Дмитриев Н.М., Мурадов А.В., Диева Н.Н., Герасимов В.В.* // Георесурсы. 2016. Т. 18. № 4. С. 330.
19. *Ибатуллин Р.Р.* // Георесурсы. 2017. Т. 19. № 3. Часть 1. С. 176.
20. *Хисамов Р.С., Ахметгареев В.В., С.С. Хакимов, Кенжеханов Ш.Ш.* // Георесурсы. 2017. Т. 19. № 3. Часть 1. С. 186.
21. *Остроухов С.Б., Плотникова И.Н., Носова Ф.Ф., Пронин Ф.Ф.* // Георесурсы. 2015. Т. 1. № 3(63). С. 42.
22. *Туманян Б.П., Романов Г.В., Нургалиев Д.К., Каюкова Г.П., Петрухина Н.Н.* // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 3. С. 6.
23. *Гордадзе Г.Н.* Термолиз органического вещества в нефтегазопроисковой геохимии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.
24. *Каюкова Г.П., Киямова А.М., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Петров С.М., Романов Г.В., Ситдикова Л.М., Плотникова И.Н., Вахин А.В.* // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 2. С. 21.
25. *Каюкова Г.П., Mikhailova A.N., Khasanova N.M., Morozov V.P., Vakhin A.V., Nazimov N.A., Sotnikov O.S., Khisatov R.S.* // Geofluids. 2018. V. 2018. Article ID 9730642, 14 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/9730642>
26. *Базаревская В.Г.* // Георесурсы. 2006. № 2 (19). С. 9.
27. *Каюкова Г.П., Феоктистов Д.А., Пронин Н.В., Ескин А.А.* // Нефтяное хозяйство. 2017. № 12. С. 86.
28. *Шарданова Т.А., Фадеева Н.П., Хомяк А.Н., Косорук В.Л.* // Отечественная геология. 2017. № 3. С. 74.
29. *Каюкова Г.П., Хасанова Н.М., Габдрахманов Д.Т., Михайлова А.Н., Назимов Н.А., Сотников О.С., Евдокимов А.М.* // Актуальные проблемы нефти и газа. 2017. Вып. 4 (19). 17 с. <http://oilgasjournal.ru>
30. Нефтеотдача (коэффициент извлечения нефти КИН) и методы повышения нефтеотдачи (МУН) / Электронный ресурс: [<https://neftegaz.ru/tech-library/tekhologii/141811-nefteotdacha-koeffitsient-izvlecheniya-nefti-kin-i-metody-rovynsheniya-nefteotdachi-mun/>] (Доступ 20.06.2019).
31. *Вахин А.В., Морозов В.П., Ситнов С.А., Петровнина М.С., Нургалиев Д.К., Каюкова Г.П., Романов Г.В., Юсупова Т.Н.* // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 6. С. 75.
32. *Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н.* // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 4. С. 869.
33. *Гилинская Л.Г.* Спектры ЭПР-комплексов V(IV) и структура нефтяных порфиринов // ЖСХ. 2008. Т. 49. № 2. С. 259.
34. *Петров Ал.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
35. *Баталин О.Ю., Вафина Н.Г.* // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 10. С. 418.
36. *Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Назимов Н.А., Сотников О.С., Евдокимов А.М., Хисамов Р.С.* // Химия и технология топлив и масел. 2018. № 2. С. 33.
37. *Артемьев В.Ю., Григорьев Е.Б., Шигидин О.А.* // Научно-технический сборник "Вести газовой науки". 2013. № 1 (12). С. 21.
38. *Насиров Р.Н.* Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. М.: Недра, 1993. 123 с.
39. *Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Ескин А.А., Морозов В.И.* // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 28 [Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 1. P. 24].
40. *Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И.* // Геохимия. 2005. № 11. С. 1208.
41. *Каюкова Г.П., Миннегалиева А.М., Романов А.Г., Киямова А.М., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Нечитайло Г.С.* // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 5. С. 341 [Petrol. Chemistry. 2006. V. 46. № 5. P. 314].
42. *Киселева Ю.А., Жеглова Т.П., Дахнова М.В., Можегова С.В., Назарова Е.С., Нечитайло Г.С.* // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 3–4. С. 384.
43. *Schwark L., Frimmel F.* // Chemical Geology. 2004. V. 206. P. 231.
44. *Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Борисов Р.С., Полудеткина Е.Н.* // Геохимия. 2018. № 8. С. 774.
45. *Каюкова Г.П., Фосс Л.Е., Феоктистов Д.А., Вахин А.В., Петрухина Н.Н., Романов Г.В.* // Нефтехимия. Т. 57. 2017. № 4. С. 394 [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 8. P. 657].