

УДК 550.4:553.98

СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДАХ, ЭКСТРАКТАХ И АСФАЛЬТЕНАХ ИЗ ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РАЗНЫХ ЛИТОЛОГО-ФАЦИАЛЬНЫХ ТИПОВ РОМАШКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2021 г. Г. П. Каюкова¹, А. Н. Михайлова¹, Б. И. Гареев², З. Р. Насырова², А. В. Вахин²

¹ ИОФХ им. А. Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Татарстан, Россия

² Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань. Татарстан, Россия
E-mail: kayukova@iopc.ru

Поступила в редакцию 12.10.2020 г.

После доработки 03.12.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

Проведены сравнительные исследования микроэлементного состава образцов пород из доманиковых отложений разных литолого-фациальных типов: из семилукско-мендымских (доманиковых) отложений Березовской площади и карбонатных доманикоидных отложений данково-лебежанского горизонта Зеленогорской площади Ромашкинского месторождения, отличающихся содержанием органического вещества (ОВ), содержанием и составом нефтяных углеводородов (УВ) и керогена. Выявлены отличительные особенности состава и распределения биогенных, редкоземельных и радиоактивных микроэлементов (МЭ) в составе исходных пород, экстрактов из пород и выделенных из них асфальтенов. Показано, что доманиковая карбонатно-кремнистая порода Березовской площади, в отличие от карбонатной породы Зеленогорской площади, характеризуется большим разнообразием и высокими концентрациями всех групп МЭ. Среди них наибольшие концентрации приходятся на V, Ti, Fe, Zn, Ni, Cu, Cr, Ba, Mo и Mn. В карбонатной породе из доманикоидных отложений Зеленогорской площади концентрация данных МЭ значительно ниже, как и концентрации редкоземельных и радиоактивных элементов, практически также отсутствует группа высоколетучих халькофильных МЭ: Ge, Ga, As, Se, Cd, Sb, Te, Re, Hg, Tl, Bi. В обоих типах пород зафиксировано присутствие Sr. В экстрактах и асфальтенах максимальные концентрации приходятся на V, Ni, Fe и Zn. Наибольшей концентрацией V, Ni и Zn отличаются карбены и карбоиды Березовской площади. Состав МЭ указывает на различные условия преобразования ОВ и накопление МЭ в породах доманиковых отложений разных литолого-фациальных типов в результате разной интенсивности развития тектонических процессов и поступления глубинных гидротермальных флюидов в осадочную толщу на исследуемой территории Ромашкинского месторождения.

Ключевые слова: доманиковые толщи; Ромашкинское месторождение; органическое вещество; кероген; экстракты из пород; углеводороды; асфальтены; карбены-карбоиды; микроэлементный состав

DOI: 10.1134/S2782385721010065

В отложениях верхнего девона Ромашкинского месторождения — одного из крупнейших на территории Татарстана, широко распространены доманиковые толщи, обогащенные органическим веществом ОВ [1–4]. В пределах семилукского, мендымского и саргаевского горизонтов доманиковые отложения представлены доманикитами с содержанием $C_{орг}$ — 5–20%, а в отложениях от турнейского яруса до мендымского горизонта — доманикоидами с $C_{орг}$ — 0.5–5%. Особенности данных пород определяются их минералогическим составом, содержанием ОВ, наличием и типом керогена, а также высокой металлоносностью.

Микроэлементный состав сланцев и нефтей различных осадочных бассейнов исследовался во многих работах [4–12], главным образом, с точки зрения геологии и геохимии. Большая часть МЭ в нефти содержится в смолах и асфальтенах [5, 13, 14]. Нефти Волго-Урала относятся преимущественно к группе нефтей, обогащенных МЭ. Содержание «биогенных» элементов — V и Ni в нефтях многих месторождений превышает 100 и 50 г/т соответственно. Это ванадиевый тип нефтей — отношение V к Ni выше 1 [14, 15]. Концентрация других металлов, таких как Mo, Cu, Zn, Re, также высока. Часть МЭ (Cu, Zn, Ge, Au) находятся в нефтях в виде

солей органических кислот, а некоторые из них — в виде коллоидных растворов [8, 9]. Состав металлов, содержащихся в нефтях и других каустобиолитах, в основном, связан с исходным ОВ [4, 6, 11, 12, 15–17]. Однако процесс нефтеобразования — область сложных явлений, происходящих под влиянием многих трудно поддающихся учету структурных и литологических факторов. До сих пор существуют различные точки зрения относительно процессов формирования углеродсодержащих толщ и источников генерации УВ и МЭ в те или иные толщи [18–23].

Металлы могут поступать в нефть из нефтемещающих пород, в результате длительного соприкосновения осадков с морскими водами, а также привноситься с глубин гидротермальными флюидами по трещиноватым зонам во время развития тектонических процессов и перестройки структурных планов фундамента и осадочного чехла [4, 6, 7, 10, 13, 15, 16]. Так, исследования авторов [6] показали, что МЭ-состав нефтей доманиковых отложений Волго-Урала связан с приуроченностью исследованных месторождений к определенным тектоническим зонам и изменения его как по разрезу осадочного чехла, так и по площади региона обусловлены различным характером глубинных процессов при формировании нефтегазовых месторождений.

Максимальные промышленные концентрации V и, отчасти Ni наблюдаются в нефтях, вторично обогащенных микроэлементами [12, 14]. Хорошо известно, что под воздействием окислительных и биохимических процессов УВ преобразуются в смолы и далее в асфальтены, что приводит к относительному их обогащению микроэлементами [4, 14]. С другой стороны, при миграционных процессах состав нефти может облегчаться, вследствие потери части смолисто-асфальтеновых компонентов и связанных с ними МЭ. Особенно это характерно для ванадия [18].

В работе [16] нами изучен характер распределения МЭ в асфальтенах нефтей из отложений различного возраста Ромашкинского месторождения. Впервые оценена доля влияния основных природных и техногенных процессов на формирование их состава. Имеется ввиду — исходное ОВ, процессы миграции, перераспределение микроэлементов между флюидами и породой, длительное заводнение пластов и привнос микроэлементов из глубинных толщ. МЭ-состав также как и углеводородный, несет в себе важную информацию об условиях формирования углеродсодержащих толщ и нефтяных залежей, однако комплексное проявление этих факторов приводит к нарушению закономерных связей между углеводородным и микроэлементным составом не-

фтей, что затрудняет идентификацию процессов, протекающих в пластах.

В настоящее время нефтедобывающие компании определенные перспективы связывают с освоением доманиковых толщ [2, 3, 24–26]. На Бавлинском месторождении в Татарстане компания ПАО «Татнефть» проводит опытно-промышленные разработки по добыче сланцевой нефти из данково-лебедянско-го горизонта доманикоидных карбонатных отложений с применением метода гидроразрыва пласта [27]. Высокоуглеродистые отложения доманикового типа, широко распространенные на территории Татарстана и представленные низкопроницаемыми кремнисто-карбонатными известняками, доломитами и мергелями, относятся к нефтематеринским породам, слабоизученным и трудноразрабатываемым [2]. На современном этапе они находятся на стадии опытно-промышленных изысканий методов их разработки.

В работе [28] представлены результаты сравнительных исследований вещественного состава образцов пород из интервалов глубин 1379–1394 м карбонатных (доманикоидных) отложений данково-лебедянского горизонта Зеленогорской площади и из интервала глубин 1705–1728 м семилукско-бурегских (доманиковых) отложений Березовской площади Ромашкинского месторождения. Оценен выход нефтяных экстрактов из пород по разрезу доманиковых пластов и различия в их групповом, структурно-групповом и углеводородном составе. На основании характерных различий в составе и распределении высших биомаркеров (арилизопреноидов, стеранов и терпанов) установлено, что ОВ карбонатно-кремнистых и карбонатных отложений доманиковых и доманикоидных формаций генетически едино по своей природе, но отличается геохимическими условиями своего преобразования. Сделано предположение о миграционной природе УВ в карбонатных породах доманикоидных отложений Зеленогорской площади Ромашкинского месторождения, а также о разном нефтегенерационном потенциале пород доманикоидных и доманиковых отложений.

В связи с разработкой доманиковых толщ и их высокой обогащенностью МЭ, представляет интерес изучение их концентрирования и распределения не только в составе извлекаемой из пород нефти и ее компонентах, но и в составе самих пород разных литолого-фациальных типов. Познание закономерностей распределения МЭ в нефтемещающих породах и нефтях различных химических и генетических типов, установление их взаимосвязей с источниками генерации приближает нас к решению фундаментальных задач нефтеобразования и хими-

ческой эволюции УВ нефти [1, 3, 11, 12]. С другой стороны, перспективы изучения доманиковых отложений связаны и с поиском путей извлечения из них сланцевой нефти [2, 24]. Поскольку МЭ входят в состав практически всех нефти и нефтепродуктов, их присутствие значительно осложняет процесс переработки нефтяного сырья, например отравляет катализаторы, снижает качество нефтепродуктов, создает неблагоприятное воздействие на окружающую среду [5]. При этом можно выделить и положительные аспекты, связанные с разработкой доманиковых толщ, в частности, возможности попутного извлечения из них ряда ценных промышленных металлов (V, Ni, Co, Mo и др.). Практически не изучены каталитические свойства присутствующих в породах металлов, способных инициировать деструкцию высокомолекулярных компонентов ОВ в процессах разработки доманиковых толщ тепловыми методами [29]. В зависимости от знания состава и содержания металлов в нефти будет меняться ее цена, методика разведки и стратегия разработки месторождений, а также технология переработки и осуществляться выбор тех или иных мероприятий по охране окружающей среды.

Цель данной работы — изучение особенностей состава и распределения микроэлементов в породах, экстрактах из пород и асфальтенах из доманиковых отложений разных литолого-фациальных типов Ромашкинского месторождения.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили два образца пород, отобранных из доманиковых отложений разных литолого-фациальных типов Ромашкинского месторождения [28]. Один образец породы — из карбонатно-кремнистых семилукско-мендымских (доманиковых) отложений Березовской площади отобран из интервала глубин 1712.5–1718.5 м, содержанием ОВ в породе 11.73%, основная часть которого приходится на кероген (9.56%). По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) порода на 49.2% состоит из кварца и 36.5% приходится на кальцит. Второй образец породы из доманикоидных карбонатных отложений данково-лебедянского горизонта Зеленогорской площади, отобранный из интервала глубин 1379–1385.5 м с содержанием ОВ — 1.05%, на 99.6%, состоит из кальцита и лишь незначительная его часть (0.4%) приходится на кварц.

Экстракцию углеводородов и битуминозных компонентов из пород проводили в аппарате Сокслета в течении 72 ч с использованием смеси органических растворителей, состоящей из хлороформа, толуола и

изопропилового спирта, взятых в равных пропорциях, по ранее отработанной методике [30], для более полного извлечения органики из породы, включая не только хлороформленый битумоид, но и смолисто-асфальтеновые вещества прочно связанные с породой.

Групповой состав экстрактов из пород определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии согласно ГОСТ 32269–2013 «Битумы нефтяные. Метод разделения на четыре фракции», являющегося аналогом широко используемого за рубежом «SARA» анализа (ASTM D 4124-09. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions), путем разделения их на четыре фракции: асфальтены, насыщенные углеводороды, ароматические соединения и смолы. Асфальтены из экстрактов осаждали 40-кратным количеством алифатического растворителя *n*-гексана. При анализе экстракта из высокоуглеродистой карбонатно-кремнистой доманиковой породы Березовской площади вместе с асфальтенами осаждаются карбено-карбоиды, которые остаются на фильтре после смыва толуолом асфальтенов [28–31]. В экстракте из карбонатной породы Зеленогорской площади они отсутствовали. Оставшиеся мальтены были разделены методом жидкостной колоночной хроматографии с использованием предварительно прокаленного при 425°C оксида алюминия. Из мальтенов были получены насыщенные углеводороды элюированием гексаном, ароматические соединения — элюированием толуолом, и смолы, вытесненные из адсорбента смесью бензола и изопропилового спирта в равных пропорциях.

Исследования микроэлементного состава образцов исходных пород, экстрактов из пород и осажденных из них асфальтенов и карбено-карбоидов проводили на изотопном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP Qc (ThermoFisher Scientific, Германия) по методике указанной в работе [32]. Навеска исследуемого образца составляла 100 мг. В тefлоновые автоклавы дозаторами добавлялись концентрированная соляная, плавиковая и азотная кислота. Для учета фона была подготовлена смесь кислот без образца. Герметично закрытые автоклавы помещали в печь микроволнового разложения Mars 6 (SEM Corporation, США), в которой образцы разогревали до 210°C в течение 30 мин и выдерживали при этой температуре 30 мин. После этого проводили добавление раствора борной кислоты для образования комплексов и перевода в раствор фторидов редкоземельных элементов. Тefлоновые автоклавы нагревали до 170°C в течение 30 мин и выдерживали при этой температуре 30 мин. После охлаждения полученный раствор переносили в про-

бирку и разбавляли деионизированной водой и соляной кислотой. Полученный раствор анализировали на масс-спектрометре, предварительно откалиброванном с помощью мультиэлементных стандартов с концентрацией в диапазоне от 1 до 100 ppm каждого элемента. Полученные значения концентраций пересчитывались на исходную концентрацию с учетом пустого образца, навески и разбавления раствора.

Результаты и их обсуждение

Породы из доманиковых карбонатно-кремнистых отложений Березовской площади и карбонатных доманикоидных отложений Зеленогорской площади Ромашкинского месторождения отличаются выходами экстрактов: 0.63 и 1.91%, соответственно, и их групповым составом (рис. 1). Экстракт из карбонатной доманикоидной породы Зеленогорской площади, по сравнению с экстрактом из доманиковой породы Березовской площади, содержит больше насыщенных углеводородов (39.69% против 21.72%), меньше ароматических углеводородов (26.72 против 31.78%) и смол (17.56 против 29.21%).

Наблюдаются различия и в содержании асфальтенов — 16.03 и 12.00%. Отличие в составе экстрактов из пород разных литолого-фациальных типов состоит и в том, что в составе экстракта из высокоуглеродистой доманиковой породы Березовской площади, при меньшем содержании асфальтенов, присутствуют карбено-карбоиды в количестве 5.29%.

Состав МЭ в исходных образцах пород, экстрактах из пород и асфальтенах, Березовской и Зеленогорской площадей, дифференцированных, согласно классификациям В. И. Вернадского и В. В. Ковальского [6, 12, 15, 33–35], по следующим группам: биогенные, редкоземельные и радиоактивные МЭ, приведен в табл. 1.

Биогенные МЭ. В доманиковой карбонатно-кремнистой породе Березовской площади присутствуют все представленные в табл. 1 биогенные МЭ: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Li, Cd, Sb, Ba, Mo, Ga, Ge, As, Se, в значимых концентрациях. Наибольшие концентрации среди них приходятся на Fe — 9142.58 ppm, V — 1412.26 ppm, Ti — 1057.17 ppm, Zn — 567.31 ppm, Ni — 307.61 ppm и Cu — 124.59 ppm. Высокие концентрации Ba 83.51 ppm, Mo 70.89 ppm, Cr 69.40 ppm и Mn 45.22 ppm. В составе карбонатной породы из доманикоидных отложений Зеленогорской площади биогенные МЭ присутствуют в значительно меньших концентрациях, среди которых наибольшие концентрации приходятся на Fe 635.78 ppm, Ti 29.04 ppm и Mn 19.53 ppm, некоторые элементы: Li, Cd, Sb, Mo, Ga, Ge, As, Se, Ве, практически отсутствуют, то есть значения их

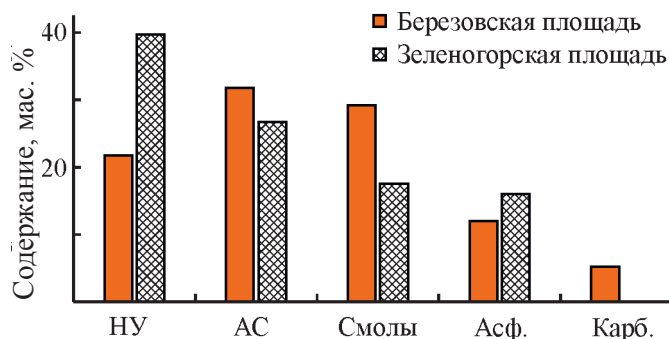


Рис. 1. Диаграмма группового состава экстрактов из карбонатно-кремнистой породы Березовской площади и карбонатной породы Зеленогорской площади: НУ — насыщенные УВ; АС — ароматические соединения; Асф. — асфальтены; Карб. — карбены-карбоиды.

концентраций меньше пределов обнаружения прибора (табл. 1).

В экстрактах, как и в типичных нефтях, среди биогенных МЭ преобладают V и Ni. Экстракт из доманиковой породы Березовской площади отличается более высокими концентрациями МЭ, по сравнению с доманикоидной породой: V — 1820.46 и 140.21 ppm, Ni — 310.52 и 61.01 ppm, соответственно.

Помимо V и Ni в экстрактах среди биогенных МЭ в достаточно высоких концентрациях содержатся Zn — 29.22 и 23.89 ppm и с концентрацией более 1 ppm — Fe, Cr, Co, Cu, Li, Ba, присутствует Ti (0.94 ppm). Экстракт из карбонатной породы Зеленогорской площади, по сравнению с Березовской площадью отличается более высокими концентрациями Fe (57.67 против 14.67 ppm), Cu (8.64 против 2.74 ppm) и Cr (1.17 против 0.50 ppm), а также Mn (0.96 против 0.68 ppm). Относительно низкое содержание V и Ni в данном экстракте в совокупности с низким содержанием S (1.58 по сравнению с 3.32%), согласно [6], может быть результатом проявления процессов вертикальной миграции. Это подтверждают и более низкие значения показателей V/Cu, Ni/Cu и Co/Cu для данного экстракта (табл. 2), так как при миграции нефтидов снижаются концентрации V, Ni, Co, и, напротив, увеличивается концентрация Cu [4]. Значение показателя Zn/Co для экстракта из доманиковой породы в 2 раза ниже, чем для экстракта из доманикоидной породы (28.38 против 55.56). В совокупности с более высоким значением V/Ni (5.86 против 2.30), согласно [4, 15], такие различия могут быть обусловлены наличием водонефтяного контакта доманиковой породы Березовской площади с гидротермальным раствором. На основании значений V/Ni > 1 [15], экстракты из пород характеризуются как нефти ванадиевого типа.

Таблица 1. Распределение МЭ в породах, экстрактах из пород и асфальтенах из доманиковых отложений Ромашкинского месторождения*

МЭ	Концентрация МЭ, ppm						
	породы		экстракты		асфальтены		карбено-карбоиды
	1	2	1	2	1	2	1
Биогенные МЭ							
Ti	1057.1730	29.0484	0.9453	< ПО	4.4813	5.4861	37.2055
V	1412.2639	6.6591	1820.4604	140.2118	3831.9784	1602.6128	5844.3260
Cr	69.3984	7.8072	0.5027	1.1702	2.1804	6.2162	28.1299
Mn	45.2247	19.5306	0.6842	0.9664	2.6962	9.4935	16.8863
Fe	9142.5820	635.7882	14.6760	57.7667	246.9872	755.7968	773.9436
Co	5.7532	0.1366	1.0352	0.4350	9.9178	2.4276	21.3459
Ni	307.6110	3.1355	310.5248	61.0121	591.9267	638.2150	1203.6411
Cu	124.5919	1.3673	2.7423	8.6484	18.4224	104.6600	42.0092
Zn	567.3076	2.9722	29.2293	23.8928	83.9855	1115.2727	561.1960
Li	15.7370	< ПО	2.7436	1.0522	0.5238	2.1295	23.8045
Cd	13.4531	< ПО	0.0689	< 2ПО	0.1855	0.1219	2.4244
Sb	11.3013	< ПО	0.0320	0.0196	0.2892	0.3349	0.8005
Ba	83.5082	2.4931	3.0647	3.5183	1.8535	16.1359	39.6260
Mo	70.8949	< ПО	1.1034	0.1533	5.8510	2.5358	24.2179
Ga	8.8217	< 2ПО	0.3527	0.0551	1.6293	0.9593	3.2007
Ge	5.2381	< ПО	0.0640	0.0150	0.1531	0.0527	0.9236
As	28.6286	< ПО	0.8062	0.8020	1.2389	1.5485	13.0611
Se	4.7868	0	0.0498	0	0.0431	0	0.1819
Be	2.7134	< ПО	0.0399	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Редкоземельные МЭ							
Sc	7.0067	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< 2ПО	0.3329
Y	36.9015	0.1901	0.0136	0.0057	0.0491	0.1077	0.8055
La	22.8177	0.2867	0.0140	0.0070	0.0498	0.2007	0.6578
Ce	27.2152	0.5206	0.0441	0.0146	0.0912	0.2764	1.2128
Pr	5.0985	0.0569	0.0031	0.0012	0.0116	0.0254	0.1237
Nd	21.2840	0.2211	0.0106	< 2ПО	0.0429	0.1046	0.5572
Sm	4.6617	0.0266	0.0030	0.0013	0.0095	0.0211	0.0884
Eu	1.0911	0.0090	0.0005	0.0006	0.0012	0.0040	0.0317
Gd	5.6244	0.0500	0.0023	0.0011	0.0076	0.0185	0.1105
Tb	0.8185	0.0077	0.0003	< ПО	0.0012	0.0028	0.0211
Dy	4.7809	0.0330	0.0019	0.0004	0.0059	0.0119	0.1300
Ho	1.0509	0.0100	0.0006	0.0002	0.0015	0.0028	0.0271
Er	3.0472	0.0246	0.0010	0.0008	0.0037	0.0085	0.0706
Tm	0.3970	< ПО	0.0001	< ПО	0.0003	0.0009	0.0077
Yb	2.5414	< ПО	0.0010	< ПО	0.0023	0.0055	0.0493
Lu	0.3687	0.0034	0.0002	< ПО	0.0003	0.0007	0.0077

Таблица 1. Продолжение

МЭ	Концентрация МЭ, ppm						
	породы		экстракты		асфальтены		карбено-карбоиды
	1	2	1	2	1	2	1
Радиоактивные МЭ							
Rb	31.9584	0.6510	0.0925	0.1087	0.0687	0.1449	3.0882
Sr	219.5526	143.0100	1.2968	0.9567	1.1951	17.2558	53.6537
Zr	58.3984	0.8105	0.1125	0.0704	0.3463	0.9909	3.5999
Cs	1.7326	0.0461	0.0092	< 2ПО	0.0051	0.0356	0.4401
Nb	4.7071	< ПО	0.0017	< ПО	0.0064	0.0119	0.0817
Hf	1.3433	< ПО	0.0012	0.0008	0.0066	0.0174	0.0646
W	0.6555	< 2ПО	0.0131	0.0383	0.1667	0.1552	0.9755
Re	0.1814	< ПО	0.0289	0.0037	0.1125	0.0729	0.4340
Tl	1.1861	< ПО	0.0610	0.0023	0.0180	0.0250	1.2718
Pb	10.9937	0.3980	0.0925	0.3577	1.0324	4.0764	5.6529
Bi	0.1947	< ПО	0.0061	0.0022	0.0557	0.1575	0.2066
U	29.8830	0.3054	0.2038	0.0905	0.6491	1.0738	4.0947
Th	3.3245	0.0487	0.0011	< 2ПО	0.0099	0.0241	0.0667

* 1 — Березовская площадь; 2 — Зеленогорская площадь; ПО — предел обнаружения.

В асфальтенах из пород Березовской и Зеленогорской площадей присутствуют те же биогенные МЭ, что и в экстрактах, но в больших концентрациях. Различное содержание в асфальтенах: V (3831.97 и 1602.61 ppm), Ni (591.92 и 638.21 ppm) и Fe (246.98 и 755.79 ppm) соответственно. Асфальтены из породы Зеленогорской площади отличаются от асфальтенов Березовской площади, высокой концентрацией Zn — 1115.27 ppm, Cu — 104.66 ppm и

Sr — 17.25 ppm. Однако, по сравнению с асфальтенами, в доманиковой породе Березовской площади в весьма высоких концентрациях V (5844.32 ppm), Ni (1203.64 ppm), Fe (773.94 ppm), Zn (561.19 ppm), Ba (39.62 ppm) присутствуют в карбено-карбоидах, в них также более высокая концентрация Cr, Co, Cd, Mn, As (табл. 1).

Редкоземельные МЭ. Концентрация редкоземельных МЭ (РЗЭ): Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Eu, Pr, Tb,

Таблица 2. Значения показателей МЭ состава пород, экстрактов и асфальтенов из пород доманиковых и доманикоидных отложений Ромашкинского месторождения

Объект	V/Ni	V/Cu	V/Fe	Ni/Cu	Co/Cu	Zn/Co	La/Ge	Ce/Eu	δU^*
Березовская площадь, порода из карбонатно-кремнистых доманиковых отложений									
Порода	4.59	11.33	0.15	2.47	0.05	98.66	4.36	24.94	1.93
Экстракт	5.86	664.40	124.01	113.33	0.16	28.38	0.22	8.82	1.99
Асфальтены	6.47	208.03	15.51	32.13	0.13	8.47	0.32	76.00	1.99
Карбены-карбоиды	4.85	139.12	7.55	28.65	0.51	26.29	0.71	38.25	1.99
Зеленогорская площадь, порода из карбонатных доманикоидных отложений									
Порода	2.12	4.85	0.01	2.28	0.10	21.21	—	57.84	1.90
Экстракт	2.30	16.21	2.43	7.05	0.12	55.56	0.46	2.43	2.00
Асфальтены	2.51	15.31	2.12	6.10	0.09	112.43	3.81	69.10	1.98

* $\delta U = 2U/(U + Th/3)$.

Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu в породе Березовской площади в десятки раз выше по сравнению с доманикоидной породой Зеленогорской площади. Максимальные концентрации приходятся на Y (36.90 против 0.19 ppm), La (22.81 против 0.28 ppm), Ce (27.21 против 0.52 ppm) и Nd (21.28 против 0.22 ppm). В доманикоидной породе Зеленогорской площади в наибольшей концентрации присутствует Ce (табл. 1).

В экстрактах концентрации отдельных РЗЭ намного ниже, по сравнению с их концентрациями в породах, и не превышают концентраций Се — 0.04 и 0.01 ppm, соответственно. В асфальтенах Зеленогорской площади концентрация РЗЭ на порядок выше, по сравнению с Березовской площадью, в которой, значительная часть РЗЭ концентрируется в карбено-карбоидах.

Радиоактивные МЭ. Радиоактивные МЭ (табл. 1) в заметных концентрациях также присутствуют в доманиковой породе Березовской площади: Rb (31.95 ppm), Sr (219.55 ppm), Zr (58.39 ppm), Pb (10.99 ppm), U (29.88 ppm). Наибольшая концентрация приходится на Sr (219.55 ppm). Высокая концентрация Sr и в карбонатной породе Зеленогорской площади (143.01 ppm), при значительно более низкой концентрации остальных элементов, среди которых наибольшее содержание приходится на Zr — 0.81 ppm. В работе [8, 9] методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) был изучен микроэлементный состав нефтей Ромашкинского месторождения. Установлена их принадлежность к высоко- и нормально-стронциевым нефтям. Также в трендах распространения лантаноидов в УВ выявлена положительная европиевая аномалия. Согласно [7] высокая концентрация Sr может быть связано с высоким содержанием кальцита в породе, так как ионный радиус Sr близок к ионному радиусу Ca, что позволяет ему входить в структуру кальцита на стадии седиментации. Значения показателя по радиоактивным элементам $\delta U = 2U/(U + Th/3) > 1$ указывают на восстановительную обстановку в бассейне осадконакопления ОВ данных пород [7]. Для породы Березовской площади значение данного показателя равно 1.93, а для породы Зеленогорской площади — 1.90. Небольшие различия в значениях данного показателя, можно полагать, связаны с влиянием локальных факторов.

В экстрактах из той и другой породы концентрация радиоактивных МЭ, в отличие от исходных пород невысокая (табл. 1), но они также несут важную информацию о геохимических условиях формирования нефтяных углеродсодержащих толщ. Наибольшая концентрация приходится на Sr, содержание которого в экстракте из породы Березовской

площади составляет 1.29 ppm, а Зеленогорской площади — 0.95 ppm.

В отличие от экстрактов, в асфальтенах зафиксированы более высокие концентрации радиоактивных МЭ, выявляются и определенные различия в их содержании. Например, концентрация Sr в асфальтенах из породы Зеленогорской площади — 17.25 ppm, что на порядок выше, чем в асфальтенах из породы Березовской площади — 1.19 ppm, больше концентрация и Pb — 4.07 и 1.03 ppm, соответственно. В отличие от асфальтенов, в Березовской площади высокая степень концентрирования радиоактивных МЭ в карбено-карбоидах: Sr — 53.65 ppm, Pb — 5.65 ppm, U — 4.09 ppm, Zr — 3.60 ppm и Rb — 3.09 ppm, так же как биогенных МЭ и РЗЭ.

Наряду с изучением характера распределения отдельных МЭ в каждой исследованной группе: биогенные, РЗЭ и радиоактивные, в доманиковых и доманикоидных отложениях, представляло интерес оценить суммарное содержание МЭ исследованных групп в данных объектах. Как следует из рис. 2 наибольшее суммарное концентрирование биогенных ($\Sigma 12974.27$ и 708.93 ppm), радиоактивных ($\Sigma 364.11$ и 145.26 ppm) и РЗЭ ($\Sigma 144.70$ и 1.43 ppm) наблюдается в породе Березовской площади, по сравнению с Зеленогорской площадью.

Аналогичная закономерность прослеживается и в экстрактах: суммарная концентрация исследованных групп МЭ больше в экстракте Березовской площади, среди которых наибольшее содержание приходится на биогенные МЭ ($\Sigma 2189.12$ и 299.71 ppm), далее идут радиоактивные МЭ ($\Sigma 1.9204$ и 1.6313 ppm) и наименьшая концентрация РЗЭ ($\Sigma 0.0963$ и 0.0329 ppm).

Несколько иной характер концентрирования МЭ исследованных групп в асфальтенах из пород Березовской и Зеленогорской площадей. Суммарная концентрация биогенных МЭ в асфальтенах из пород той и другой площади достаточно высокая ($\Sigma 4804.33$ и 4263.50 ppm), но различия не столь существенные, как между концентрациями данных МЭ в породах и экстрактах. Суммарная концентрация биогенных МЭ, по сравнению с асфальтенами, в два раза выше в карбено-карбоидах из породы Березовской площади ($\Sigma 8636.92$ ppm), в них также высокая концентрация РЗЭ ($\Sigma 4.23$ ppm) и радиоактивных МЭ (73.63 ppm). На основании различий в значениях показателя La/Ge можно объяснить обогащение доманиковых толщ Березовской площади элементами мантийного происхождения (табл. 2). Поскольку имеются основания полагать, что карбены-карбоиды в высокоуглеродистых доманиковых породах могут представлять собой фрагменты структуры керогена [29], то сравнительно высокая концентрация МЭ

в асфальтенах и карбено-карбоидах, как и в самой породе Березовской площади, свидетельствует о их сингенетичности вмещающим отложениям.

В карбонатной породе из доманикоидных отложений Зеленогорской площади наибольшая концентрация биогенных МЭ приходится не на породу, а на асфальтены (рис. 2). Это дает основание полагать, что углеводородные флюиды в карбонатной породе Зеленогорской площади находятся во вторичном залегании. Обращает на себя внимание более высокая концентрация в асфальтенах Зеленогорской площади РЗЭ ($\Sigma 0.77$ против 0.27 ppm) и радиоактивных МЭ (24.04 против 3.67) по сравнению с Бе-

резовской площадью. Это может указывать на связь асфальтенов карбонатной доманикоидной породы как с глубинными источниками, так и с высокоуглеродистыми доманиковыми толщами, обогащенными МЭ.

В этом плане представляет особый интерес группа высоколетучих халькофильных МЭ: Ge, Ga, As, Se, Cd, Sb, Te, Re, Hg, Tl, Bi, наличие которых в породах, по мнению авторов работы [6], указывает на окислительно-восстановительные условия формирования осадочных отложений и на возможный привнос их глубинными гидротермальными флюидами. Данная группа высоколетучих халькофильных МЭ

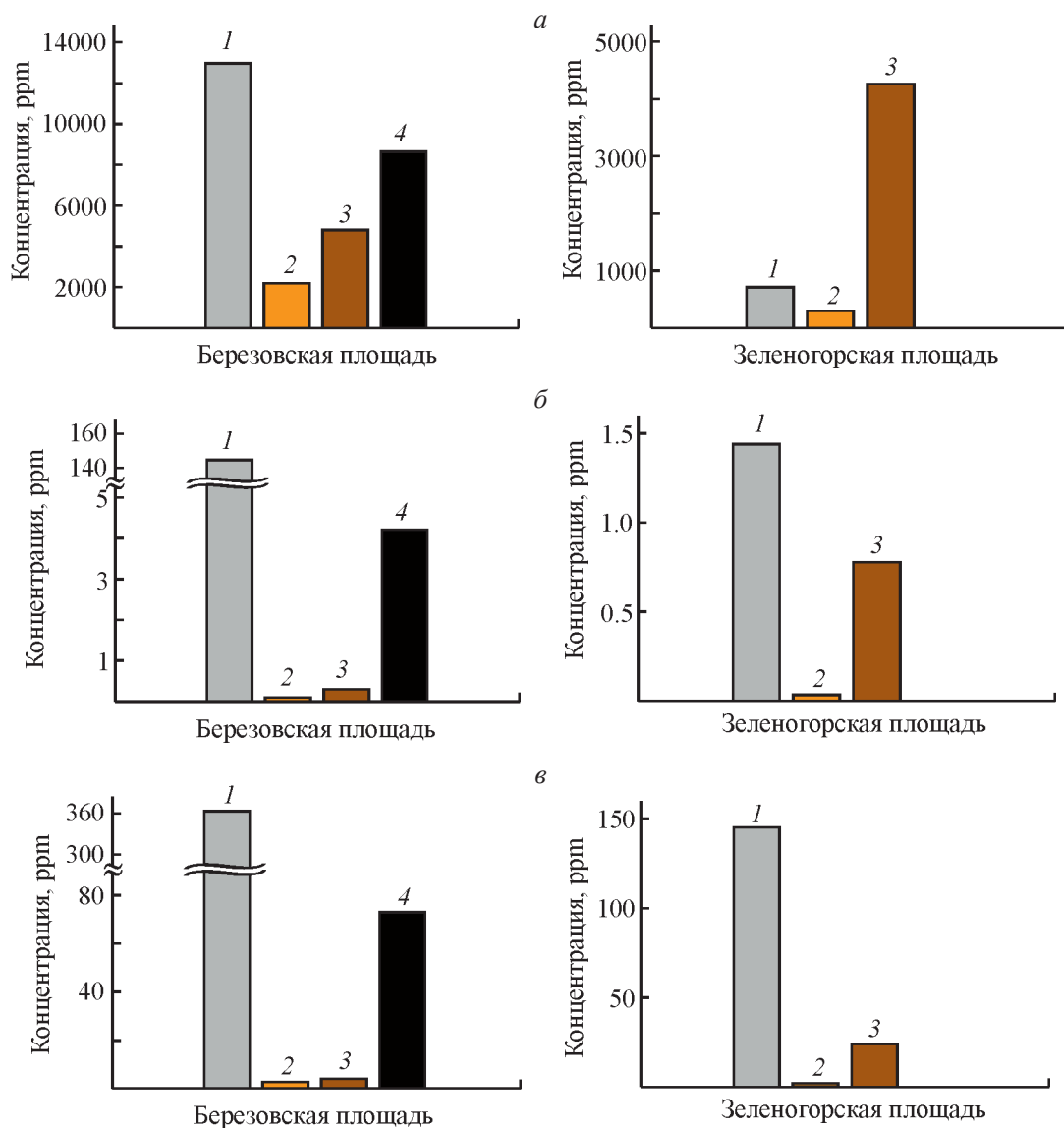


Рис. 2. Диаграммы суммарного концентрирования МЭ разных групп доманиковых отложений Березовской площади и доманикоидных отложений Зеленогорской площади: 1 — в породах; 2 — экстрактах из пород; 3 — асфальтенах; 4 — карбено-карбоидах.

а — биогенные МЭ; б — редкоземельные МЭ; в — радиоактивные МЭ.

в заметных концентрациях присутствует в доманиковой породе Березовской площади, в то время как в карбонатной породе Зеленогорской площади практически отсутствует (рис. 3). Это подтверждает тот факт, что исследуемые площади находятся в разных тектонически активных зонах, отличающихся интенсивностью поступления глубинных флюидов. Наиболее активно эти процессы протекали в районе Березовской площади, которая расположена вблизи крупного Алтунино-Шунакского разлома [6, 8, 15, 16], разделяющего два крупнейших месторождения: Ромашкинское и Ново-Елховское. Подтверждением этого является высокое содержание Fe в породе Березовской площади, поскольку гидроксиды железа, в свою очередь, способствуют адсорбции Co, Ni, Cu и Zn и обогащению данными МЭ сланцев [7]. Существуют различные точки зрения в вопросе источника генерации огромных объемов углеводородов на территории Ромашкинского месторождения. Многие исследователи не отрицают возможности поступления углеводородов в доманиковые толщи из глу-

бинных источников [6, 8, 9, 12, 15–20] и МЭ состав пород указывает на наличие этих процессов.

Наличие халькофильных МЭ в породе указывает и на восстановительные условия формирования отложений [6]. Так, образцы породы Березовской площади отличаются от Зеленогорской площади относительно высокой концентрацией редкоземельных элементов: Se и Eu. Соотношение концентраций Se/Eu для породы Зеленогорской составляет 57.84, а для Березовской площади — 24.94, то есть, более чем в два раза меньше за счет высокого содержания Eu в породах (табл. 2). Поскольку Eu может существовать лишь в восстановительных условиях, а Se обнаруживается в окислительных условиях [7], то значения указанных отношений свидетельствуют о преимущественно восстановительных условиях формирования высокоуглеродистых карбонатно-кремнистых пород доманиковых отложений Березовской площади.

В работе [28] на основании изучения углеводородного состава пород по разрезу доманиковых и

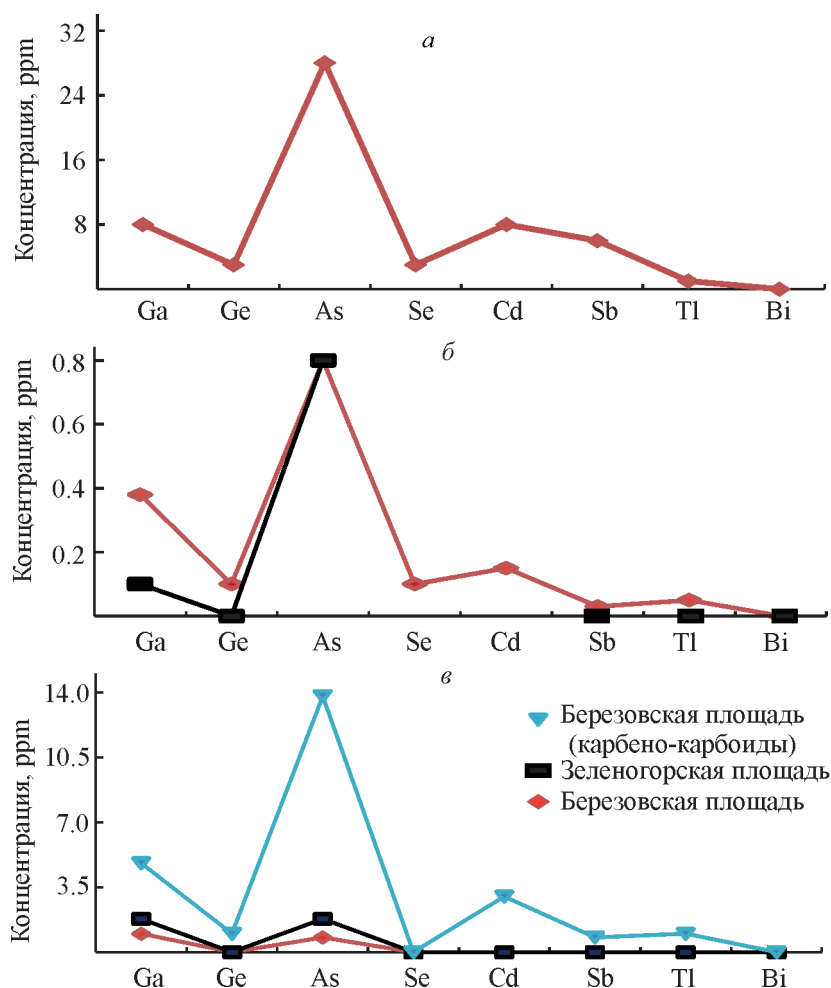


Рис. 3. Диаграммы распределения высоколетучих халькофильных МЭ: *a* — в породах; *б* — в нефтяных экстрактах; *в* — в асфальтенах и карбено-карбоидах.

доманикоидных отложений Березовской и Зеленогорской площадей установлено, что по молекулярно-массовому распределению алканов нормального и изопреноидного строения экстракты из пород согласно химической классификации Ал. А. Петрова относятся к нефтям типа A^1 и A^2 и генерированы ОВ морского генезиса, о чем свидетельствует одно-модальный тип распределения n -алканов с максимумом при C_{13} и C_{14} в низкомолекулярной области. ОВ накапливалось в восстановительных условиях (отношение пристан/фитан — менее 1). Характер распределения высших биомаркеров (значения показателей DIA/REG = 0.49 и $T_s/T_m = 0.12$) свидетельствовали о генерации углеводородов в доманиковых отложениях Березовской площади преимущественно в бассейне карбонатной седиментации [23]. В то время как углеводороды в карбонатных породах доманикоидных отложений Зеленогорской площади генерированы ОВ, связанным с глинистыми минералами (DIA/REG = 1.04 и $T_s/T_m = 0.20$). Сделано предположение о миграционном типе флюидов в карбонатных доманикоидных отложениях. На основании различных значений арилизопреноидного индекса (AIR), представляющего собой отношение суммы арилизопреноидов C_{13} – C_{17} к арилизопреноидам C_{18} – C_{22} [22] был сделан вывод о разных условиях аноксии в фотическом слое бассейна седиментации в процессах накопления и преобразования ОВ, которое служило источником углеводородов в карбонатах Зеленогорской площади и карбонатно-кремнистых отложениях семилукского (доманикового) горизонта Березовской площади. Более высокое значение AIR для образца породы доманиковых отложений Березовской площади (3.26 против 0.99) дает основание полагать о поступлении глубинных гидротермальных водных флюидов, ведущих к нестабильности фотической бескислородной зоны на территории данной площади, что согласуется с данными МЭ состава исследованных пород разных литолого-фациальных типов.

Заключение

Таким образом, проведен анализ характера распределения и концентрирования МЭ трех групп — биогенных, редкоземельных и радиоактивных, в породах, экстрактах и асфальтенах из доманиковых и доманикоидных отложений Березовской и Зеленогорской площадей Ромашкинского месторождения, отличающихся пространственным расположением, литолого-фациальным типом пород, содержанием и составом ОВ, содержанием свободных углеводородов в породе и керогена. Дана оценка высоких и минимальных концентраций отдельных МЭ, а

также суммарных концентраций МЭ каждой группы в вещественном составе исследуемых пород, обуславливающих целесообразность их извлечения и исследования. Показано, что доманиковая карбонатно-кремнистая порода Березовской площади, отличается от карбонатной породы Зеленогорской площади большим разнообразием и высокими концентрациями биогенных, редкоземельных и радиоактивных МЭ. Наибольшее содержание биогенных МЭ в породе, среди которых высокие концентрации Fe — 9142.58 ppm, V — 1412.26 ppm и Ti — 1057.17 ppm. В карбонатной породе доманикоидных отложений Зеленогорской площади наибольшая концентрация биогенных МЭ приходится не на породу, а на асфальтены, в породе практически отсутствуют: Li, Cd, Sb, Mo, Ga, Ge, As, Se и Be, содержание редкоземельных и радиоактивных элементов крайне низкое, за исключением Sr. Для обоих образцов пород характерна высокая концентрация Sr (219.55 и 143.01 ppm). Выявленные различия в МЭ составе пород указывают на разную интенсивность развития тектонических процессов и поступления глубинных гидротермальных флюидов в доманиковые и доманикоидные отложения на исследуемой территории.

Экстракты из пород на основании значений показателя $V/Ni > 1$ относятся к нефтям ванадиевого типа, однако содержание V в экстракте из доманиковой породы в 10 раз выше, по сравнению с экстрактом из доманикоидной породы (1820.46 и 140.21 ppm), а Ni — в 5 раз (310.52 и 61.01 ppm), соответственно.

Асфальтены из образцов доманиковой и доманикоидной пород характеризуются высокими концентрациями V (3831.97 и 1602.61 ppm) и Ni (591.92 и 638.21 ppm), соответственно. Наибольшей концентрацией V (5844.32 ppm) и Ni (1203.64 ppm) отличаются карбены-карбоиды Березовской площади, для которых, как и для исходной породы, характерны достаточно высокие концентрации РЗЭ и радиоактивных элементов, что дополнительно подтверждает обогащение их элементами мантийного происхождения. В асфальтенах из доманикоидной породы Зеленогорской площади, по сравнению с Березовской площадью, более высокая концентрация Zn и Fe, а также суммарная концентрация РЗЭ ($\Sigma 0.77$ против 0.27 ppm) и радиоактивных МЭ ($\Sigma 24.04$ против 3.67), что может указывать на их связь как с глубинными источниками, так и с высокоуглеродистыми доманиковыми толщами, обогащенными МЭ. Тот факт, что в карбонатной породе доманикоидных отложений Зеленогорской площади наибольшая концентрация биогенных МЭ приходится не на породу, а на асфальтены, дает основание полагать,

что углеводородные флюиды в данных отложениях находятся во вторичном залегании.

Результаты исследований показали, что в экстрактах из пород, асфальтенах и карбено-карбонидах, как и в самих породах, доманиковых и доманикоидных отложений в высоких концентрациях содержатся ценные биогенные, редкоземельные и радиоактивные металлы, которые могут быть объектом геолого-геохимических исследований и, в перспективе, возможно, промышленной разработки. Высокое содержание токсичных и радиоактивных МЭ в породах важно учитывать в процессах добычи сланцевой нефти из доманиковых толщ. Наличие в доманиковых породах в больших концентрациях металлов (Fe, V, Ni, Zn, Cu, Cr, Mn, Mo и др.), проявляющих каталитические свойства, может оказывать существенное влияние на процессы деструкции высокомолекулярных битуминозных компонентов и керогена данных пород при их разработке с применением термических и паротепловых технологий.

Финансирование работы

Работа выполнялась в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. Авторы благодарят сотрудников ЦКП-САЦ изучения строения, состава и свойств веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования. Работа Б.И. Гареева, Н. С. Насыровой и А. В. Вахина выполнена в рамках государственной поддержки К(П)ФУ.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Каюкова Галина Петровна, д.х.н., вед.н.сотр.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5707-7370>;
Михайлова Анастасия Николаевна, м.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8938-0246>;
Гареев Булат Ирекович, инженер-исследователь,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7346-3722>;
Насырова Зухра Рамисовна, аспирант, м.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1110-9752>;
Вахин Алексей Владимирович, к.тех.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5168-7063>

Список литературы

1. *Ступакова А. В., Калмыков Г. А., Коробова Н. И., Фадеева Н. П., Гатовский Ю. А., Сулова А. А., Саут-*

кин Р. С., Пронина Н. В., Большакова М. А., Завьялова А. П., Чупахина В. В., Петракова Н. Н., Мифтахова А. А. Доманиковые отложения Волго-Уральского бассейна — типы разреза, условия формирования и перспективы нефтегазоносности // Георесурсы. 2017. Спецвыпуск. Ч. 1. С. 112–124.

- Хисамов Р. С., Базаревская В. Г., Михайлова О. В., Подавалов В. Б.* Доманиковые продуктивные отложения Татарстана — аналог «сланцевых плев» США // Недропользование XXI век. 2016. № 3. С. 82–91.
- Ананьев В. В., Смелков В. М., Пронин Н. В.* Прогнозная оценка ресурсной базы мендым-доманиковых отложений как основного источника углеводородного сырья центральных районов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Геология нефти и газа. 2007. № 1. С. 32–38.
- Пуланова С. А., Нукунов Д.* Оценка микроэлементного состава сланцевых формаций // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Вып. 1 (24). 20 с.
- Надилов Н. К., Котова А. В., Камьянов В. Ф., Титов В. И., Алешин Г. Н., Солодухин В. П., Бакирова С. Ф., Глухов Г. Г., Корябина Н. М.* Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука, 1984. 448 с.
- Готтхил Р. П., Грунис Е. Б., Писоцкии Б. И.* Роль эндогенных флюидных систем в формировании нефтеносности доманиковых отложений Волго-Урала по результатам геолого-геофизических и геохимических исследований // Геология нефти и газа. 2017. № 2. С. 60–70. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100049>
- Xu Jian-bing, Cheng Bin, Deng Qian, Liang Yun-gan, Faboya Oinwabamise Lekan, Liao Ze-wen.* Distribution and geochemical significance of trace elements in shale rocks and their residual kerogens // Acta Geochimica. 2018. V. 37. N 6. P. 886–900. <https://doi.org/10.18599/grs.2018.4.301-307>
- Иванов К. С., Ерохин Ю. В., Ронкин Ю. Л., Плотникова И. Н., Каюкова Г. П.* Неорганическая геохимия нефти Ромашкинского месторождения — первые результаты исследования методом ICP-MS // Углеводородный потенциал фундамента молодых и древних платформ. Материалы Междунар. научной конф., 6–8 сентября 2006 г. Казань: КГУ, 2006. С. 100–103.
- Иванов К. С., Биклов К. Ш., Ерохин Ю. В.* Микроэлементный состав нефтей республики Татарстан (на примере Ромашкинского месторождения) // Вестник института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2013. Август. С. 2–6.
- Swart P. K.* The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future // Sedimentology. 2015. V. 62. № 5. P. 1233–1304.
- Бабаев Ф. Р., Пуланова С. А.* Геохимические аспекты микроэлементного состава нефтей. М.: Недра, 2014. 181 с.
- Пуланова С. А.* Микроэлементный состав каустобиолитов и процессы нефтегенерации — от гипотезы Д. И. Менделеева до наших дней // Георесурсы. 2020. Т. 22. № 2. С. 45–50.

13. *Серебренникова О. В., Филиппова Т. Ю., Красноярова Н. А.* Взаимосвязь состава алканов и металлопорфиринов нефтей и органического вещества пород юго-востока Западной Сибири как отражение условий формирования нефтематеринских толщ // *Нефтехимия*. 2003. Т. 43. № 3. С. 163–167 [*Serebrennikova O. V., Filippova T. Yu., Krasnoyarova N. A.* Interrelation between the composition of alkanes and metalloporphyrins in crude oils and rock organic matter as a reflection of formation conditions of oil-bearing strata in the southeast of west Siberia // *Petrol. Chemistry*. 2003. V. 43. N 3. P. 145–149].
14. *Якубов М. Р., Синяшин К. О., Абилова Г. Р., Тазеева Э. Г., Милордов Д. В., Якубова С. Г., Борисов Д. Н., Грязнов П. И., Миронов Н. А., Борисова Ю. Ю.* Дифференциация тяжелых нефтей по содержанию ванадия и никеля в асфальтенах и смолах // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 5. С. 525–531 [*Yakubov M. R., Sinyashin K. O., Abilova G. R., Tazeeva E. G., Milordov D. V., Yakubova S. G., Borisov D. N., Gryaznov P. I., Mironov N. A., Borisova Y. Y.* Differentiation of heavy oils according to the vanadium and nickel content in asphaltenes and resins // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. N 10. P. 849–854].
15. *Пуланова С. А., Родкин М. В.* Сравнение вклада разнотермических геологических процессов в формирование микроэлементного облика каустобиолитов // *Георесурсы*. 2019. Т. 21. № 3. С. 14–24.
16. *Миннегалиева А. М., Каюкова Г. П., Вандюкова И. И., Морозов В. И., Хасанова Н. М.* Геохимические особенности нефтей по разрезу продуктивных комплексов Березовской площади Ромашкинского месторождения // *Технология нефти и газа*. 2007. № 2. С. 40–47.
17. *Готтих Р. П., Писоцкий Б. И., Журавлев Д. З.* Геохимические особенности нефти различных регионов и возможный источник металлов в ней // *Доклады академии наук*. 2008. Т. 422. № 1. С. 88–92.
18. *Мухаметшин Р. З., Пуланова С. А.* Геохимические особенности нефтей Урало-Поволжья в связи с условиями формирования месторождений // *Геология нефти и газа*. 2011. № 4. С. 74–83.
19. *Михайлова А. Н., Каюкова Г. П., Габдрахманов Д. Т.* Особенности распределения микроэлементов в нефтях и битумоидах березовской площади Ромашкинского месторождения в связи с ролью кристаллического фундамента в формировании залежей нефти в пластах осадочного чехла // *Международ. научно-практич. конф. «Углеводородный и минерально-сырьевой потенциал кристаллического фундамента»*, 2–3 сентября 2019 г. Казань: Ихлас, 2019. С. 212–215.
20. *Плотникова И. Н., Остроухов С. Б., Лаптев А. А., Газизов И. Г., Емельянов В. В., Пронин Н. В., Носова Ф. Ф., Салихов А. Д.* Миграционный аспект формирования нефтеносности доманика Татарстана // *Георесурсы*. 2017. Т. 19. № 4. С. 348–355.
21. *Остроухов С. Б., Плотникова И. Н., Носова Ф. Ф., Пронин Н. В.* К вопросу о геохимических критериях изучения фациальных условий формирования сланцевых отложений // *Георесурсы*. 2015. № 3–1 (62). С. 42–46.
22. *Schwark L., Frimmel F.* Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW-Germany 11. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using arylisoprenoid distributions // *Chemical Geology*. 2004. V. 206. P. 231–248.
23. *Киселева Ю. А., Жеглова Т. П., Дахнова М. В., Можегова С. В., Назарова Е. С., Нечитайло Г. С.* Роль доманиковых отложений в формировании залежей нефти в центральных районах Волго-Уральской НГП // *Геология и геофизика*. 2017. Т. 58. № 3–4. С. 384–397.
24. *Маганов Н. У., Хисамов Р. С., Базаревская В. Г., Зиятдинов Я. Г., Михайлова О. В., Подавалов В. Б.* Альтернативные методы разработки доманиковых отложений // *Сборник научных трудов ТатНИПИнефть*. М: ЗАО Издательство «Нефтяное хозяйство». 2016. С. 35–40. <https://doi.org/10.1134/S1028334X08040302>
25. *Zheng H., Shi W., Ding D., Zhang C.* Numerical Simulation of In Situ Combustion of Oil Shale // *Geofluids*. 2017. V. 2017. Article ID 3028974. 9 pages.
26. *Lin L., Lai D., Shi Z., Han Z., Xu G.* Distinctive oil shale pyrolysis behavior in indirectly heated fixed bed with internals // *RSC Advance*. 2017. № 7. P. 21467–21474.
27. *Хисамов Р. С., Закиров И. С., Захарова Е. Ф., Базаревская В. Г., Абусалимова Р. Р., Тимиров Д. А.* Опыт изучения и освоения доманиковых отложений на примере Бавлинского месторождения Республики Татарстан // *Нефтяное хозяйство*. 2018. № 11. С. 68–71.
28. *Каюкова Г. П., Михайлова А. Н., Морозов В. П., Musin R. Z., Vandyukova I. I., Sotnikov O. S., Remeev M. M.* Comparative study of changes in the composition of organic matter of rocks from different sampling-depth intervals of domanik and domankoid deposits of the Romashkino oilfield // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. N 10. P. 1124–1137.
29. *Каюкова Г. П., Михайлова А. Н., Косачев И. П., Ескин А. А., Морозов В. И.* Влияние природных минералов — пирита и гематита на преобразование органического вещества доманиковой породы в гидротермальных процессах // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 1. С. 28–38 [*Kayukova G. P., Mikhailova A. N., Kosachev I. P., Eskin A. A., Morozov V. I.* Effect of the natural minerals pyrite and hematite on the transformation of domanik rock organic matter in hydrothermal processes // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. N 1. P. 24–33].
30. *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.* Генерация углеводородов при гидротермальных превращениях органического вещества доманиковых пород // *Химия и технология топлив и масел*. 2016. № 2. С. 21–27. <https://doi.org/10.7868/S0028242117040050>

31. Каюкова Г. П., Киямова А. М., Романов Г. В. Гидротермальные превращения асфальтенов // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 1. С. 7–16 [Каюкова Г. П., Киямова А. М., Романов Г. В. Hydrothermal transformations of asphaltenes // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. N 1. P. 5–14.
32. Смирнов П. В., Баталин Г. А., Гареев Б. И., Трифонов А. А. Индикатор Ge/Si для оценки интенсивности химического выветривания на границе палеоцена и эоцена в древнем зауральском бассейне // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331. № 8. С. 40–52.
33. Вернадский В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 2001. 376 с.
34. Ковальский В. В. Проблемы биогеохимии микроэлементов и геохимической экологии. Избранные труды / Отв. ред. Л.К. Эрнст; сост. Ю. В. Ковальский. М.: Россельхозакадемия, 2009. 357 с.
35. Филиппова В. А., Лысенкова А. В. Химия биогенных элементов (обзорная статья) // Проблемы экологии. 2013. Т. 4. № 38. С. 72–78.