

УДК 622.276

ПРОЦЕССЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОМАНИКОВОЙ ПОРОДЫ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ВОДНОМ ФЛЮИДЕ

© 2021 г. З. Р. Насырова¹, Г. П. Каюкова², А. В. Вахин¹, Б. И. Гареев¹, А. А. Ескин¹

¹ *Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского Федерального Университета,
Казань, 420008 Татарстан, Россия*

² *Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, 420088 Татарстан, Россия
E-mail: nzi95@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.10.2020 г.

После доработки 05.11.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

Выявлены отличительные особенности протекания процессов преобразования органического вещества (ОВ) породы из семилукских (доманиковых) отложений в твердые, жидкие и газообразные продукты под воздействием разных температур и давлений суб- и сверхкритической воды с использованием современных методов инструментального анализа: Rock-Eval, элементный анализ, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, ИК-спектрометрия, рентгено-структурный анализ (РСА) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Процессы деструкции высокомолекулярных битуминозных компонентов и разложения керогена приводят к изменению выхода нефтяных экстрактов из породы и увеличению в их составе доли насыщенных и ароматических углеводородов. В молекулярном составе экстрактов увеличивается содержание легких *n*-алканов ряда C₁₁–C₁₈, алкилтриметилбензолов состава C₁₁ и C₁₂, нафталинов и фенантронов. Изменения в структуре асфальтенов связаны с увеличением степени их ароматичности и окисленности, а также структурными преобразованиями ванадилпорфириновых комплексов. Установлено, что в среде сверхкритического водного флюида процессы окислительной деструкции, десульфуризации и гидролиза высокоуглеродистых компонентов органического вещества протекают более интенсивно, по сравнению с реакционной средой субкритической воды. В среде сверхкритической воды наблюдаются структурные и фазовые преобразования минералов породы, в частности, в структуре слюды выделяется отдельная фаза монтмориллонита.

Ключевые слова: доманиковые отложения; порода; высокоуглеродистые компоненты; органическое вещество; кероген; преобразование; состав углеводородов; сланцевая нефть; суб- и сверхкритический водный флюид

DOI: 10.1134/S2782385721010090

Породы доманиковых нефтематеринских толщ на территории Волго-Урала являются объектом исследований и научных дискуссий на протяжении многих лет [1–7]. Современные исследования показали, что доманиковые толщи содержат легкую сланцевую нефть по аналогии с «Tight oil» в США, а также кероген, являющийся потенциальным источником нефтяных углеводородов [8–12]. В России выделяют два типа доманиковых отложений: доманикиты — отложения, занимающие территорию обширной некомпенсированной впадины семилукского бассейна с общим содержанием органического углерода

(ТОС) от 5 до 20%; доманикоиды — отложения речико (мендымского) заволжского возраста, развитые в осевых зонах Камско-Кинельской системы некомпенсированных прогибов, с ТОС от 0.5 до 5%. Оба типа пород имеют одинаковый литологический состав и достигли главной фазы нефтеобразования — зоны протокатагенеза. Высокое содержание керогена, а также низкие фильтрационно-емкостные свойства доманиковых коллекторов обуславливают необходимость нетрадиционного подхода при разработке высокоэффективных методов добычи нефти из доманиковых отложений. На сегодняшний день,

коммерческой технологии извлечения доманиковой нетрадиционной нефти в России не существует. Это объясняется тем, что доманиковые отложения представляют специфические фациальные образования с крайне низкой проницаемостью, что характеризует низкую эффективность фильтрационных потоков и, следовательно, низкую выработанность запасов из матрицы нефтеносных пород.

Компанией ПАО «Татнефть» интенсивно проводятся исследования по изучению доманиковых отложений Республики Татарстан (Россия), реализуется программа опытно-промышленных работ по выявлению и разработок залежей нефти, в рамках которой отрабатываются и внедряются технологии и методики воздействия на пласты с низкими фильтрационными характеристиками. Так, на крупнейшем Ромашкинском месторождении выявлены доманиковые нефтематеринские толщи в отложениях семилукского (доманикового), мендымского и саргаевского горизонтов верхнего девона франского яруса, которые, по мнению многих исследователей, служили основным источником углеводородов на территории Татарстана и являются аналогом сланцевых толщ в США [13–15]. По объемам разведанных запасов нефти Ромашкинское месторождение входит в число крупнейших месторождений мира с запасами более 5 млрд т. [16]. Данное месторождение уникально не только по своим размерам и запасам, но чрезвычайно интересно в геологическом отношении. Месторождение располагается в сводовой части Южно-Татарского свода — одного из крупных структурных элементов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. Нефтяные залежи залегают в непосредственной близости от кристаллического фундамента. Существует предположение о глубинном происхождении нефти, о «подпитке» месторождений осадочного чехла углеводородным притоком из пород фундамента [17]. Это предположение подтверждает наличие на Ромашкинском месторождении так называемых «аномальных» скважин с необычными свойствами, противоречащими «закону падающей добычи» [18]. Ряд исследователей в своих работах [19–21] связывают поступление абиогенной нефти из глубин в осадочную толщу через разломы или ослабленные зоны в кристаллическом фундаменте. Отличительной особенностью доманиковых отложений Ромашкинского месторождения от известных сланцевых толщ является то, что процесс преобразования ОВ в нефть еще не завершён. Поэтому в коллекторе наряду с легкой нефтью содержатся углеводороды непосредственно в составе керогена.

На сегодняшний день ПАО «Татнефть» совместно с российскими научно-исследовательскими центра-

ми и ВУЗами (МГУ, КФУ, ВНИГНИ и др.) проводит исследования по изучению данных толщ петрофизическими и геохимическими методами в плане добычи сланцевой нефти [9, 22–24]. Одним из таких перспективных объектов является Чишминская площадь, расположенная на севере Ромашкинского месторождения. Промышленно-нефтеносными объектами на данной площади являются пласты D_0 кыновского горизонта и пласты D_1 (а, б1, б2, б3, в, г, д) пашийского горизонта нижнефранского подъяруса верхнего девона. К перспективным зонам относятся карбонатно-кремнистые отложения доманикового типа верхнего девона ДЗ с содержанием ОВ более 0.5% и степенью зрелости $R_0 = 0.9$, которые широко распространены на Ромашкинском месторождении от франского яруса верхнего девона (D3dm) до фаменского яруса (D3fm). Доманиковые отложения в настоящее время изучены слабо, так как основной объем сгенерированных углеводородов остается в матрице, генерирующей нефтематеринской толщ. Кроме того, отложения доманикового типа сильно дифференцированы не только по разрезу, но и по площади.

Таким образом, накопление фундаментальных знаний о процессах преобразования керогена в нефтяные углеводороды, идентичные по составу сланцевой нефти, добываемой с применением тепловых методов в сочетании с многоступенчатым гидроразрывом пласта, делают актуальным поиск научных решений, необходимых для создания новых технологий разработки высокоуглеродистые доманиковых пород на территории России.

К числу перспективных направлений можно отнести технологию внутрислоевого воздействия сверхкритического водного флюида, которая представляет собой новый технологический процесс, основанный на уникальных свойствах воды в сверхкритическом состоянии эффективно экстрагировать из плотных пористых структур растворимые компоненты [24–27]. Установлено, что относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ) воды в сверхкритическом состоянии выше 374°C и 22.06 МПа находится в диапазоне от 2 до 30, в зависимости от давления и температуры. В этих условиях вода может действовать как отличный неполярный растворитель гексан ($\epsilon = 1.8$) или как полярный растворитель метанол ($\epsilon = 32.6$) [28]. Эксперименты по экстракции углеводородов из горючих сланцев Турции показали, что сверхкритическая вода особенно эффективна для преобразования асфальтенов и керогена породы [29]. Установлено, что увеличение температуры и давления экспериментов приводит к протеканию более интенсивных процессов разложения тяжелых углеводородов до более легких.

Авторы работы [21, 30] изучили процесс экстракции углеводородов из Chinese oil shale в сверхкритических средах. Они обнаружили, что полярные компоненты легче разлагаются в сверхкритической воде, чем в сверхкритическом толуоле. В других исследованиях [31] сообщалось о том, что преобразование Veuzazari oil shale в сверхкритической водной среде дает более высокую конверсию, чем аналогичные эксперименты в среде сверхкритического толуола. При этом преобразованная в сверхкритическом толуоле сланцевая нефть содержала в своем составе больше асфальтеновых полярных соединений, чем нефть, преобразованная в сверхкритической воде. В работе [32] представлены результаты исследований воздействия сверхкритической воды на нефтеносные сланцы. Было показано, что с увеличением температуры до 400°C выход экстракта увеличивается. При этом в составе экстракта возрастает концентрация асфальтенов, насыщенных и ароматических углеводородов. С увеличением времени пребывания нефтеносной породы в сверхкритическом водном флюиде происходит увеличение концентрации низкокипящих углеводородов, уменьшение доли асфальтенов.

Анализ современного состояния исследований в области освоения углеводородов из сланцевых формаций выявил отсутствие фундаментальной базы о влиянии суб- и сверхкритического водного флюида на изменение состава и свойств ОБ доманиковых пород на территории Татарстана, поэтому получение новой информации о процессах преобразования ОБ доманиковых отложений является важной и актуальной задачей.

В данной работе обобщены результаты исследования по изучению процессов преобразования высокоуглеродистых компонентов ОБ доманиковой породы под воздействием суб- и сверхкритической воды, на примере, Чишминской площади Ромашкинского месторождения [33–35].

Объекты и методы исследования

Объекты исследования. В качестве объекта исследования бы взят образец кремнисто-глинистой карбонатной породы из глубины 1720 м из отложений семилукско-мендымского (доманикового) горизонта Чишминской площади Ромашкинского месторождения [34].

Методы исследования. Серия лабораторных автоклавных экспериментов была проведена в автоклавном реакторе Parr Instruments объемом 500 мл, выдерживающий давление 35 МПа и температуру 500°C (рис. 1, а). Автоклавные эксперименты с образцами пород в среде суб- и сверхкритической

воды при температурах 320, 374 и 420°C и давлениях 17–25 МПа, соответственно, были проведены в нейтральной среде азота в течении 1 ч. Регулирование температуры осуществляли с помощью нагревательной рубашки. При температурах опытов 320 и 374°C в реакционную систему было добавлено 130 мл воды. Поскольку с повышением температуры происходило резкое повышение давления парагазовой смеси, то количество воды в опыте при 420°C было снижено до 50 мл и составляло 50% от массы сухой породы.

Для достижения состояния сверхкритической воды при заданных температурах эксперимента был проведен подбор начального давления азота и объема необходимой воды в соответствии с справочными данными базы NIST [<https://webbook.nist.gov/chemistry/>]. Перед нагревом автоклавный реактор продували азотом в течение 15 мин и задавали начальное давление 1 МПа. Скорость нагрева составляла 11°C/мин до заданных температур опытов. В ходе проведения автоклавных экспериментов давление парагазовой смеси возросло до 17 МПа при 320°C; 24.6 МПа — при 374°C; 24.4 — при 420°C (рис. 1, б).

С применением современных методов инструментального анализа: Rock-Eval, газовая хроматография, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, хромато-масс-спектрометрия (ХМС), РСА и ЭПР было проведено комплексное исследование полученных продуктов после автоклавных экспериментов.

Минеральный состав пород до и после экспериментов был определен методом РСА с использованием порошкового дифрактометра Shimadzu XRD7000S. Исследования микроэлементного состава образцов пород, экстрактов и асфальтенов проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP Qc (ThermoFisher Scientific, Германия). Исследование микроэлементного состава доманиковых пород важно с точки зрения оценки их каталитической активности в процессах преобразования ОБ, добычи ценных микроэлементов, а также с экологической точки зрения, сопряженной с трудностями дальнейшей переработки доманиковой нефти.

Состав образующихся углеводородных и неорганических газов в ходе автоклавных экспериментов был исследован методом газовой хроматографии на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с использованием компьютерной обработки данных.

Содержание общего органического углерода, водорода и серы (ТОС, H₂, S) в породе до и после автоклавных экспериментов определяли на CHNS-анализаторе после предварительного удаления кар-

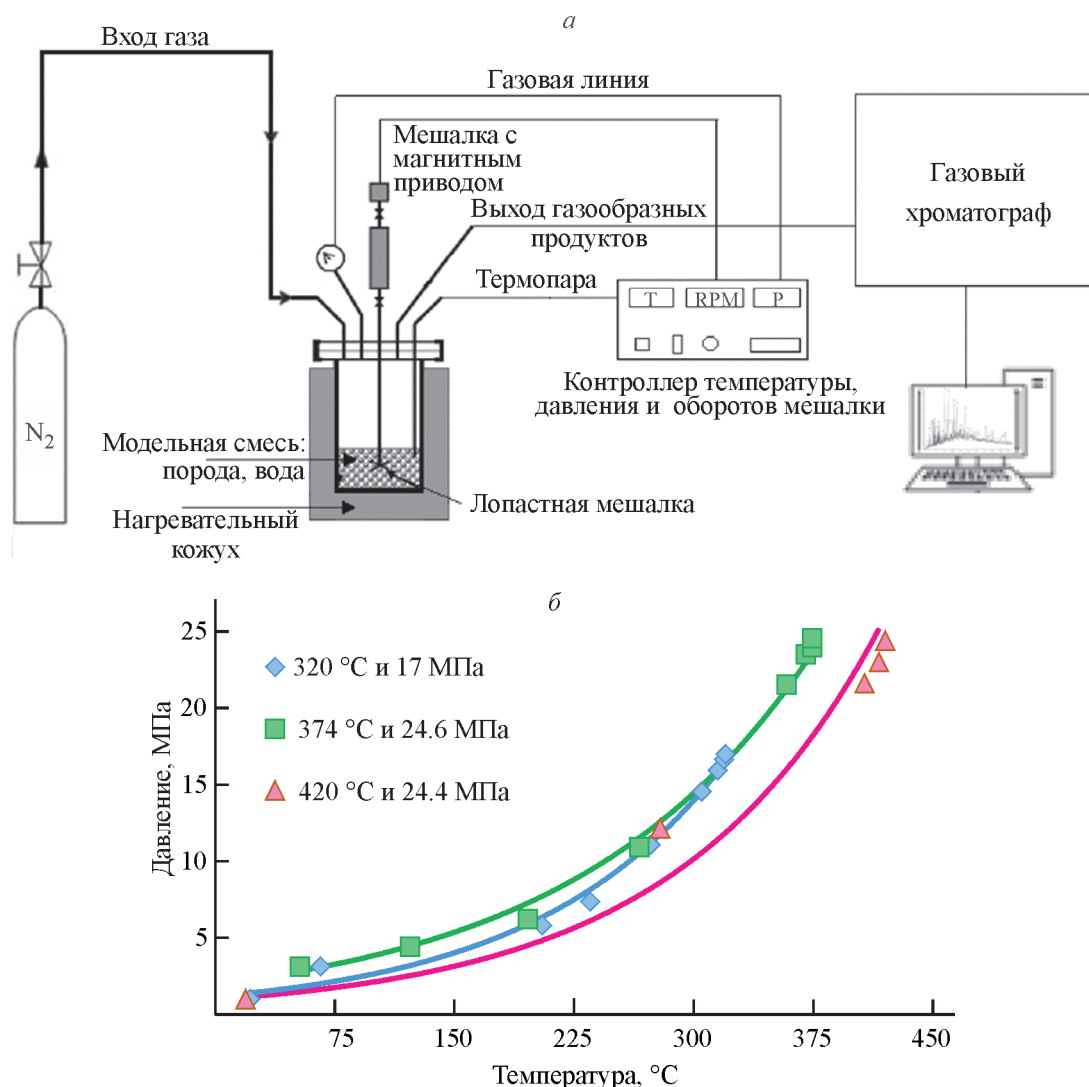


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (а) и термодинамические кривые автоклавных экспериментов (б).

бонатов из исследуемого образца соляной кислотой. Пиролитическим методом Rock-Eval в системе Пиро-ГХ/МС (Frontier Lab EGA/PY-3030D, Agilent 7890B, Agilent 5977B) были определены следующие параметры: ТОС; количество свободных углеводородов (УВ) в породе — S_1 (мг УВ/г породы); количество углеводородов, образующихся в результате деструкции керогена — S_2 (мг УВ/г породы); температура максимального выхода углеводородов при деструкции керогена — T_{\max} . Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) образцов пород была проведена на синхронном анализаторе Netzsch STA 443 F3 Jupiter.

Экстракцию углеводородов из пород осуществляли в аппарате Сокслета с использованием смеси органических растворителей, состоящей из хлороформа, толуола и изопропанола, взятых в равных пропорциях в течении 72 ч. Полученные экстракты

были разделены в соответствии с SARA-анализом на четыре фракции: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. Осаждение асфальтенов из экстрактов было проведено 40-кратным количеством алифатического растворителя *n*-гексана. Оставшиеся мальтены были разделены методом жидкостной колоночной хроматографии с использованием оксида алюминия (Al_2O_3), предварительно прокаленного при $425^\circ C$. В результате из мальтенов были получены насыщенные углеводороды, элюированные *n*-гексаном, ароматические соединения, элюированные толуолом, и смолы, вытесненные из адсорбента смесью бензола и изопропилового спирта в равных пропорциях.

Углеводородный состав выделенных насыщенных и ароматических углеводородов был определен методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) на газовом хроматографе «Хроматек-Кристалл 5000.2» с масс-селективным ISQ-де-

тектором и программным обеспечением Xcalibur для идентификации индивидуальных углеводородов. На основании данных ГХМС был рассчитан комплекс геохимических показателей.

Структурно-групповой состав асфальтенов и карбенов-карбонидов определяли методом ИК-Фурье спектроскопии на ИК-спектрометре Vector 22 (Bruker) в диапазоне 2000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Изменение парамагнитных свойств асфальтенов и карбенов-карбонидов доманиковой породы определяли методом ЭПР на спектрометре CMS8400 (АДА-НИ, 9.4 МГц) в условиях комнатной температуры.

Результаты и их обсуждение

Образец доманиковой породы, отобранный с глубины 1720 м семилукско-мендымского горизонта, характеризуется следующим минеральным составом: 43% кварца, 19% кальцита, 19% микроклина, 12% слюды и 6% доломита [34]. По данным пиролитического метода Rock-Eval общее содержание органического углерода ТОС в породе составляет 7.07%. Содержание свободных углеводородов в породе крайне низкое ($S_1 = 1.52$ мг/г), основная часть ОВ приходится на нерастворимый кероген ($S_2 = 22.52$ мг/г).

Условия модельных экспериментов в автоклавном реакторе представлены в табл. 1. В соответствии с справочными данными базы NIST [<https://webbook.nist.gov/chemistry/>] при температуре 320°C, давлении 17 МПа и плотности воды при полном ее испарении 0.322 г/см³ вода находится в субкритическом состоянии. Вода при 374°C, 24.6 МПа, 0.322 г/см³ и 420°C, 24.4 МПа, 0.118 г/см³ соответствует сверхкритическим условиям.

Характеристика газовой фазы. Результаты проведенного анализа газов, образующихся в ходе автоклавных экспериментов, представлены в табл. 2. На протекание деструктивных процессов в ходе экспериментов с доманиковой породой в суб- и сверхкритической воде указывает наличие в заметных концентрациях углеводородных газов: CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈ и др., а также неорганических газов: H₂, O₂, N₂, CO и CO₂. Образование газов способствует более полному извлечению углеводородов из низкопроницаемой плотной доманиковой породы. Наименьшее газообразование наблюдается в среде субкритической воды при температуре 320°C и давлении 17 МПа. Наиболее интенсивное газообразование соответствует опытам в реакционной среде сверхкритической воды при температурах 374 и 420°C и давлениях 24 МПа. Образование отмеченных углеводородных газов свидетельствует о протекании деструктивных процессов по радикально-цепному механизму [34]. Наличие в составе газов небольших концентраций H₂S в количестве до 0.015% свидетельствует о деструкции углеводородов по серосодержащим связям. Высокое содержание CO₂ может быть обусловлено протеканием реакции разложения ОВ и минералов породы в ходе проведенных экспериментов в суб- и сверхкритической воде. В работе [36] было отмечено протекание окислительно-восстановительных реакций ОВ и минеральных компонентов сланцевой породы с водой с образованием CO и CO₂ в реакционной системе. Наличие O₂ в составе образованных газов также подтверждает протекание окислительно-восстановительных реакций.

Характеристика органической части образцов пород. Воздействие суб- и сверхкритической воды

Таблица 1. Условия автоклавных экспериментов

№	Количество породы, г	Количество воды, г	Температура, °С	Давление, МПа	Плотность воды, г/см ³	Состояние воды
1	100	130	320	17.0	0.322	Субкритическое
2	100	130	374	24.6	0.322	Сверхкритическое
3	100	50	420	24.4	0.118	Сверхкритическое

Таблица 2. Выход и состав газов, образованных в ходе автоклавных экспериментов

Температура, °С	Выход газа, мас. %	Состав газов, отн. % от общего выхода газа											
		H ₂	CO	O ₂	CO ₂	метан	этен	этан	пропилен	пропан	изо-бутан	бутен-1	изо-пропанол
320	2.26	0.01	0.00	8.43	88.26	1.51	0.02	0.00	0.12	0.00	0.00	0.10	0.02
374	2.65	0.01	0.10	8.17	72.71	4.78	0.08	4.58	0.00	4.43	0.52	0.51	0.08
420	3.14	0.01	0.51	5.34	66.28	14.98	0.04	6.26	0.15	3.97	0.57	0.19	0.02

на породу приводит к преобразованию ОВ, сходного с естественным созреванием [37]. Об этом свидетельствует увеличение температуры максимальной генерации углеводородов при разложении керогена породы (T_{\max}) с 429 до 435°C в табл. 3. По мере повышения температуры до условий сверхкритической воды наблюдается снижение значений нефтегенерационного потенциала GP, индекса водорода и количества углеводородов, образующихся в ходе деструкции керогена — параметр S_2 . Процессы разложения ОВ в среде сверхкритической воды отразились и в уменьшении содержания ТОС с 7.07 до 1.93% в породе [26]. Атомное соотношение Н/ТОС в образцах после экспериментов в среде сверхкритической воды выше, чем в исходной породе. Это можно объяснить участием сверхкритической воды в реакциях преобразования тяжелых компонентов и нерастворимого ОВ породы в битуминозные компоненты, что согласуется с результатами работы [38]. Кроме этого сверхкритическая вода приводит к протеканию процессов десульфуризации, подтверждаемые не только по образованию H_2S , но и по результатам элементного анализа по сниженным значениям серы от 2.53 до 1.44%.

Процессы деструкции ОВ и неорганических компонентов доманиковой породы подтверждаются результатами термического анализа [39], представленными на в табл. 4 и рис. 2, а, в. Кривые ТГА в интервале температур 200–600°C характеризуют содержание ОВ в породе [40–42]. Для исходного образца породы Чишминской площади Ромашкинского месторождения содержание ОВ по данным терми-

ческого анализа составляет 10.61%. После экстракции исходной породы содержание ОВ снижается до 6.63%, что свидетельствует о наличии в породе достаточно высокого содержания свободных углеводородов (3.27%). Судя по потерям массы породы после опытов и последующей экстракции из нее свободных углеводородов органическими растворителями, можно полагать, что после воздействия на породу температуры 320°C в основном идет извлечение свободных углеводородов из породы, поскольку потери массы породы близки к исходной породе (3.45%). Воздействие на доманиковую породу сверхкритической воды при 374 и 420°C приводит к протеканию интенсивных процессов деструкции ОВ, затрагивающие и структуру керогена, о чем характеризуют сниженные значения потери массы в области 200–600°C в образцах после экстракции [25].

На рис. 2, б, г приведены термограммы и кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Деструкция органической части породы при нагреве образца от 20 до 1000°C сопровождается выделением тепла и, как следствие, появлением на кривых экзотермических эффектов. На ДСК-кривых исходной породы и после воздействия на нее субкритической воды при 320°C наблюдается два экзотермических эффекта. Первый пик в диапазоне от 336 до 373°C свидетельствуют о выделении свободных углеводородов, а второй пик о деструкции высокомолекулярной части ОВ. Увеличение температуры эксперимента до 374 и 420°C приводит к исчезновению первого пика и к заметному увеличению площади второго экзотермического эффекта

Таблица 3. Результаты элементного и пиролитического анализа Rock-Eval образцов пород до и после автоклавных экспериментов*

Название образца	Элементный анализ			Пиролитический анализ Rock-Eval					
	ТОС	Н/ТОС	S	T_{\max}	S_1	S_2	GP	PI	HI
Исходный	7.07	2.87	2.53	429	1.52	22.17	23.69	0.06	313.58
*	4.06	2.85	1.95	432	0.27	17.84	18.11	0.01	439.41
320°C и 17 МПа	6.98	2.18	2.50	432	1.06	17.79	18.85	0.06	254.87
*	4.02	1.28	2.24	434	0,27	17.01	17.28	0.02	302.13
374°C и 24.6 МПа	4.08	5.44	1.84	435	1.79	1.95	3.74	0.48	47.79
*	3.12	5.50	1.46	433	0.39	2.42	2.82	0.14	77.56
420°C и 24.4 МПа	1.93	11.19	1.44	—	1.17	0	1.17	1.00	0.00
*	1.61	8.27	1.42	—	0.48	0	0.00	0.32	0.48

* Тот же образец после экстракции тяжелой нефти; ТОС — содержание общего органического углерода в породе, мас. %; Н/ $C_{\text{орг}}$ — отношение водорода к атомарному органическому углероду в породе; S_1 — количество свободных углеводородов в породе, мг УВ/г породы; S_2 — количество углеводородов, образующихся в ходе деструкции керогена, мг УВ/г породы; T_{\max} — температура, при которой отмечается наибольшая интенсивность выхода УВ в пределах пика S_2 ; GP = $S_1 + S_2$ — нефтегенерационный потенциал породы, мг УВ/г породы; PI = $S_1/(S_1 + S_2)$ — индекс продуктивности, мг УВ/г породы; HI = $S_2/\text{ТОС} \cdot 100\%$ — водородный индекс, мг УВ/г ТОС.

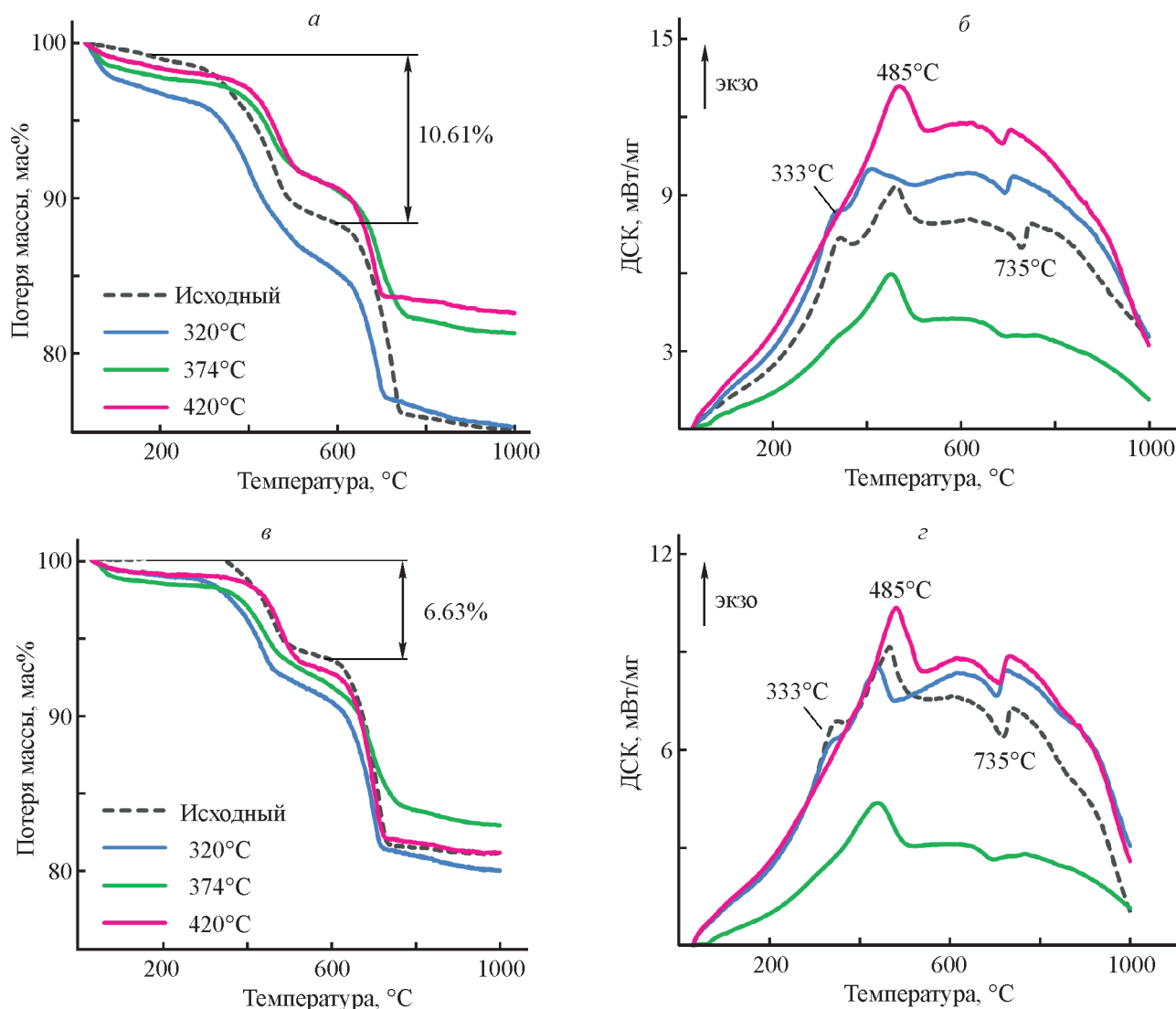


Рис. 2. Термограммы и кривые дифференциально-сканирующей калориметрии образцов пород до и после автоклавных экспериментов (а, б) и после экстракции (в, г).

в диапазоне от 460 до 491°C. Это свидетельствует о деструкции высокомолекулярных углеводородов и нерастворимого керогена, а также об образовании продуктов уплотнения. Деструкция карбонатной части доманиковой породы оценивается по эндотермическому пику в температурном интервале от 650 до 750°C [43]. Резкое снижение интенсивности ДСК кривой образца после воздействия на породу сверхкритической воды при 374°C в диапазоне температур 600–800°C может быть связано с преобразованием минеральной части пород в автоклавном эксперименте.

Выход и групповой состав экстрактов. В групповом составе экстрактов из пород выявляется общая закономерность: увеличивается содержание насыщенных фракций и снижается содержание смол и асфальтенов (табл. 4).

По сравнению с исходным экстрактом после опыта в среде субкритической воды выход экстракта, а также содержание ароматических углеводородов и асфальтенов увеличивается. С увеличением температуры эксперимента до 374 и 420°C выход экстракта уменьшается с 3.98 до 3.03 и 0.91%, соответственно. Это связано с интенсивным образованием углеводородных и неорганических газов в процессе проведения экспериментов и потерей части легких фракций в процессе исследования. Воздействие на породу сверхкритической воды при температуре 374°C приводит к деструкции не только керогена (по данным пиролитического анализа), но и ароматических углеводородов и смол, на что указывает снижение их содержания в групповом составе экстракта. В данных условиях интенсивно образуются продукты разложения структуры асфальтенов и керогена –

Таблица 4. Выход и состав экстрактов до и после автоклавных экспериментов

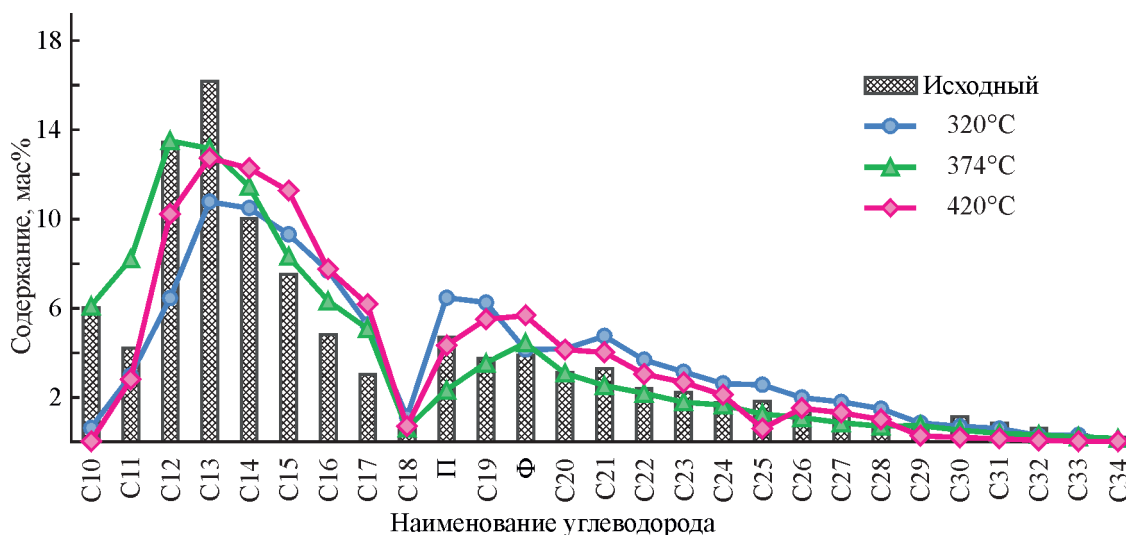
Наименование, мас. %	Название образца			
	исходный	320°C	374°C	420°C
Выход тяжелой нефти	3.12	3.98	3.03	0.91
Мальтены	71.00	67.1	76.2	90.64
насыщенные УВ	14.81	16.89	33.91	36.16
ароматические УВ	19.17	22.74	14.33	32.56
смолы	37.00	27.46	13.49	21.92
Асфальтены	29.02	32.91	23.78	7.34
Карбены-карбоиды	—	—	14.49	2.03

нерастворимые вещества типа карбенов-карбоидов [44–46] в количестве 14.49%, а также насыщенные углеводороды, содержание которых увеличивается в 2.2 раза по сравнению с исходным экстрактом. Деструкция керогена и асфальтенов при более высоких температурах сверхкритической воды 420°C по сравнению с температурой 374°C приводит к существенному снижению содержания крабенов-карбоидов с 14.49 до 2.03, что свидетельствует об их преобразовании в компоненты, входящие в состав фракции ароматических углеводородов и смол.

Характеристика легких углеводородов экстракта (насыщенных и ароматических фракций). Как в исходных, так и преобразованных насыщенных фракциях присутствуют алканы с числом атомов углерода в молекуле от 10 до 34 (рис. 3). Воздействие на породу субкритической воды приводит к увеличению содержания высокомолекулярных углеводородов ряда C₁₉–C₃₂, что свидетельствует об эффективном извлечении данных компонентов из породы. Увеличение температуры эксперимента

до условий сверхкритической воды (374 и 420°C) приводит к увеличению содержания более низкомолекулярных гомологов ряда C₁₁–C₁₈. Полученные результаты свидетельствуют, во-первых, о крекинге длинноцепочечных n-алканов до более мелких соединений, что согласуется с результатами исследований [47,48], во-вторых, об активном dealкилировании ароматических колец смолисто-асфальтеновых веществ и керогена в ходе проведенных экспериментов.

Для всех преобразованных образцов характер распределения геохимических коэффициентов изменился в определенной степени (рис. 4). Для образца после термического воздействия субкритической воды при 320°C характерно увеличение значения Pr/Ph с 1.21 до 1.56, вероятно, из-за образования химических связей исходных пристановых и фитановых предшественников с матрицей керогена. Аналогичные изменения данного показателя фиксировались и ранее в работах [49]. Увеличение температуры до условий сверхкритической воды приводит

**Рис. 3.** Молекулярно-массовое распределение насыщенных углеводородов до и после опытов в суб- и сверхкритической воде.

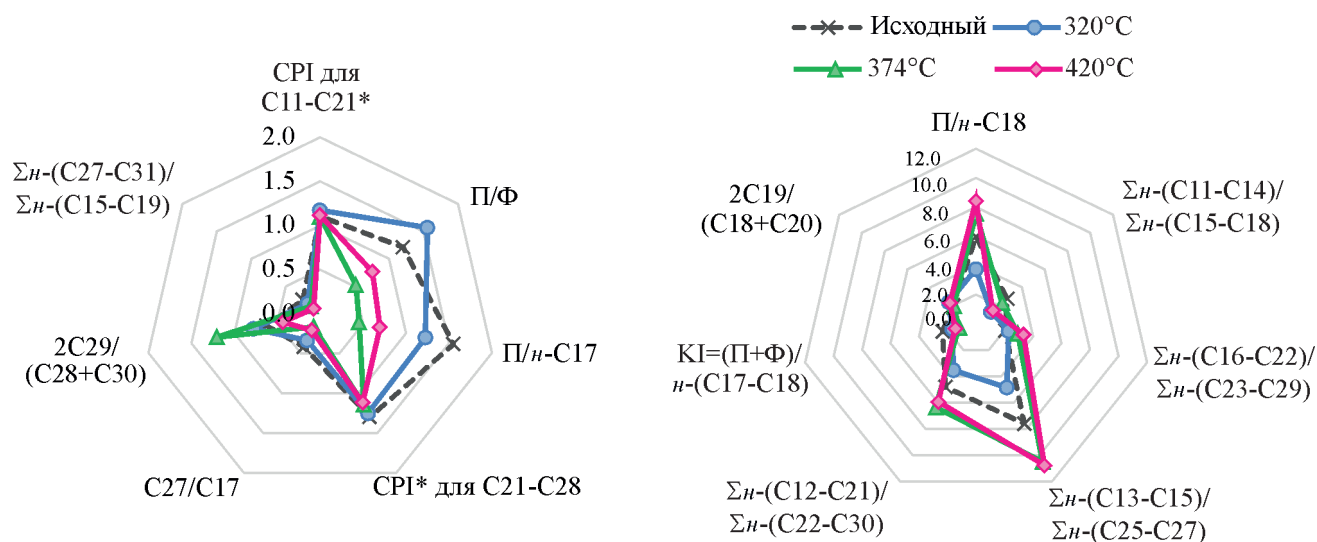


Рис. 4. Геохимические показатели доманиковой породы до и после опытов в суб- и сверхкритической воде, рассчитанные по данным ГХ/МС насыщенных фракций.

* $K_1 = (Pr + Ph)/n-(C_{17} + C_{18})$, CPI (Carbon Preference Index) — суммарное отношение *n*-алканов с четным числом углеродов в молекуле к нечетным.

к протеканию процессов деградации пристана, о чем свидетельствует снижение значения показателя Pr/Ph и $Pr/n-C_{17}$. При этом значение показателя $Ph/n-C_{18}$ увеличивается с 5.98 до 8.43. Согласно данным из работы [50, 51], фитан в основном образуется при самом раннем созревании, тогда как ярко выраженное образование *n*- C_{18} происходит при более высоких температурах и давлениях автоклавных экспериментов.

Относительное содержание изопреноидных алканов в преобразованных насыщенных фракциях значительно снизилась; а доля низкомолекулярных *n*-алканов выросла. Снижение значений отношения $Pr/n-C_{17}$, C_{27}/C_{17} и $K_1 = (Pr + Ph)/n-(C_{17} + C_{18})$ подтверждает этот факт. Образование низкомолекулярных *n*-алканов и уменьшение доли длинноцепочечных *n*-алканов $C_{23}-C_{31}$ подтверждается изменениями значений таких параметрами, как $\sum n-(C_{16}-C_{22})/\sum n-(C_{23}-C_{29})$, $\sum n-(C_{27}-C_{31})/\sum n-(C_{15}-C_{19})$, $\sum n-(C_{13}-C_{15})/\sum n-(C_{25}-C_{27})$ и $\sum n-(C_{12}-C_{21})/\sum n-(C_{22}-C_{30})$. Необходимо отметить, что превалирование высокомолекулярных *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле C_{21} , C_{23} , C_{25} и C_{27} над компонентами с четным числом атомов углерода — C_{22} , C_{24} , C_{26} и C_{28} в исходном образце свидетельствует о слабой степени преобразованности исходного органического вещества. С увеличением температуры эксперимента увеличивается термическая зрелость, о чем свидетельствует снижение значения коэффициента нечетности $K_{нч}$ от 1.30 до 1.12.

Методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ/МС) была получена информация об

индивидуальном составе фракции ароматических углеводородов, представленная на рис. 5. В исходном экстракте из доманиковой породы преобладают концентрации метил-, этил- и триметилзамещенных бензотиофенов (пики 2, 3 и 5). При температуре 320°C концентрации 7-этилбензотиофена (пик 3) заметно снижается, при этом относительная концентрация 2,5,7-триметилбензотиофена (пик 5) возрастает, появляется пик 2,5-диметилбензотиофена (пик 7). Важные изменения в составе ароматических углеводородов наблюдаются в продуктах опыта, после воздействия на породу сверхкритической температуры 374°C и давления 24.6 МПа. В продукте практически отсутствует 7-этилбензотиофен (пик 3), но появляется интенсивный пик, соответствующий 1-метилнафталину (пик 8). Увеличение температуры автоклавирования до 420°C приводит к насыщению ароматической фракции как низкомолекулярными, так и более высокомолекулярными структурами. Вероятно, это связано как с отрывом алкильных заместителей из конденсированных структур, так и с отрывом ароматических колец из органического вещества по гетероатомным серосодержащим связям [26].

Масс-хроматограммы ароматических углеводородов по характерным ионам по m/z 133 + 134 (алкилтриметилбензолы) в диапазоне от 3 до 25 мин и по m/z 128 + 142 + 156 + 170 (нафталины) в диапазоне от 3 до 15 мин показали следующие результаты. В исходной ароматической фракции максимальное распределение производных алкилтриметилбензолов характерно для углеводородов с числом атома

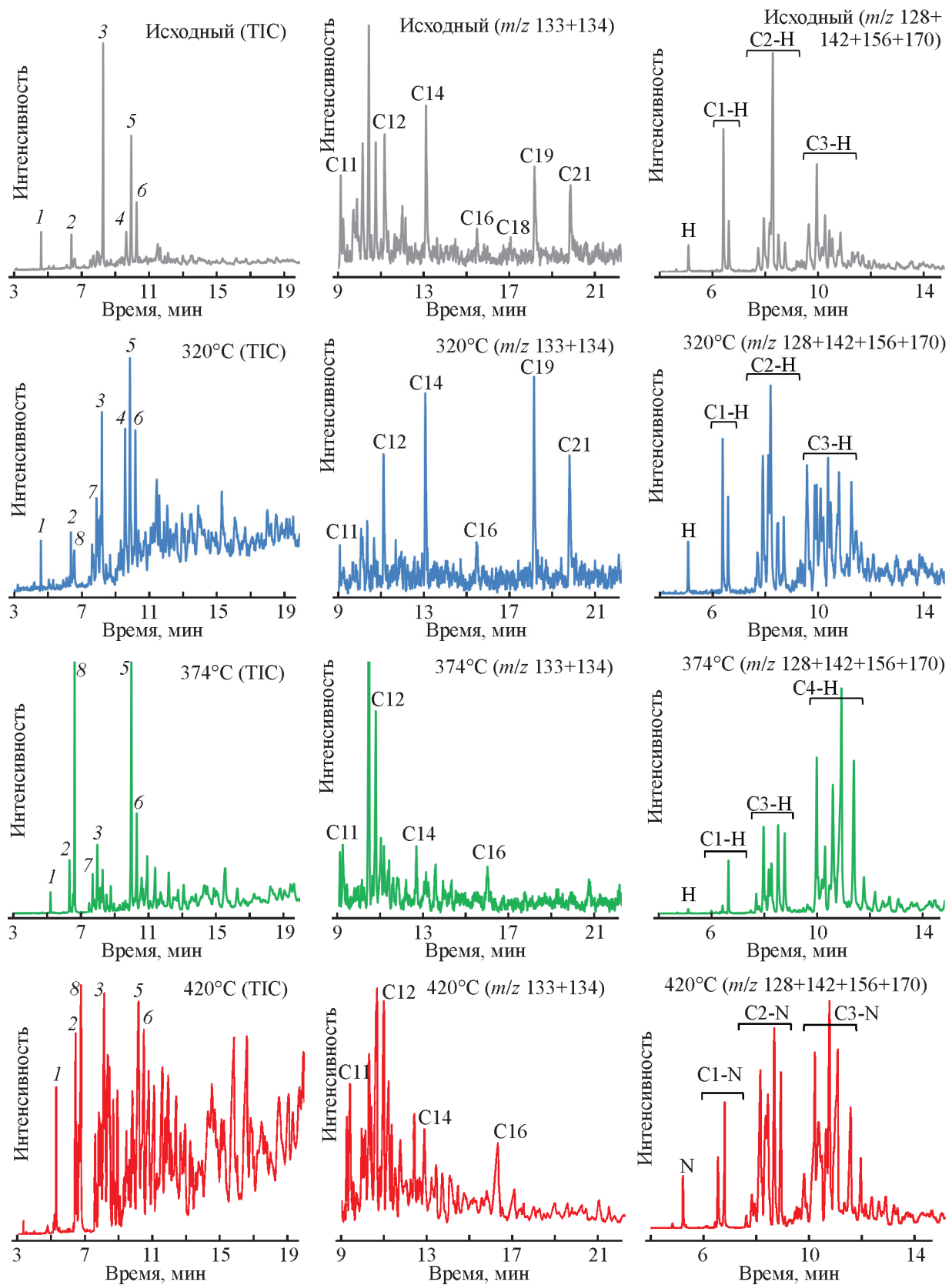


Рис. 5. Хроматограммы ароматических фракций до и после автоклавных экспериментов в реакционной среде суб- и сверхкритической воды по общему ионному току (ТИС) и масс-хроматограммы алкилтриметилбензолов и бициклических аренов (нафталинов) по m/z 133 + 134 и 128 + 142 + 156 + 170.

1 — 4-этил-*m*-ксилен, 2 — 3-метилбензотиофен, 3 — 7-этилбензотиофен, 4 — 7-этил-2-метилбензотиофен, 5 — 2,5,7-триметилбензотиофен, 6 — 2-этил-7-метилбензотиофен, 7 — 2,5-диметилбензотиофен, 8 — 1-метилнафталин; Н — нафталин; C₁-N, C₂-N и C₃-N — гомологи нафталина с соответствующим общим числом атомов углерода в заместителях.

углерода в молекуле 11, 12 и 15. Воздействие субкритической воды на породу приводит к смещению максимума в сторону C_{19} и C_{21} . Дальнейшее увеличение температуры эксперимента до условий сверхкритической воды (374°C) приводит к росту содержания алкилтриметилбензолов с числом атомов углерода 12 и практически полному разложению высокомолекулярных компонентов ряда C_{18} – C_{21} . При воздействии на породу сверхкритической воды при температуре 420°C существенно увеличивается интенсивность пиков более низкомолекулярных алкилтриметилбензолов ряда C_{11} и C_{12} . Таким образом, максимум масс-хроматограмм для алкилтриметилбензолов в конечных продуктах смещается в сторону меньших масс по мере увеличения температуры автоклавных экспериментов.

Распределения алкилнафталиновых производных по m/z 128 + 142 + 156 + 170 (рис. 6) показывает, что максимальное содержание в исходном образце характерно для нафталинов с двумя атомами углерода в алкильных заместителях (C_2 -N) ~ 50.42 отн.%. Соотношение гомологов в продуктах конверсии доманиковой породы в суб- и сверхкритической воде перераспределяется следующим образом: доля метил- и этилнафталинов уменьшается, а доля нафталинов с 3 атомами углерода в алкильных заместителях увеличивается по сравнению с исходным образцом. Это указывает на то, что происходит деструкция ароматических фрагментов от высокомолекулярных компонентов ОВ, включая кероген, и их накопление в ароматической фракции продуктов опытов.

Характеристика смол, асфальтенов и карбенов-карбоидов экстракта. Степень преобразования смол, асфальтенов и карбенов-карбоидов доманиковой породы до и после опытов в суб- и сверхкритической воде оценивали методами ИК-Фурье спектроскопии, ЭПР и масс-спектрометрии с ин-

дуктивно связанной плазмой, результаты которых представлены на рис. 7 и 8.

По данным ИК-спектроскопии, отличительной особенностью смол и карбенов-карбоидов после автоклавных экспериментов является увеличение содержания структур, содержащих связи С–О, идентифицируемые по полосам поглощения 1700 – 1730 см^{-1} . Кроме того, по мере увеличения температуры автоклавных экспериментов в смолах, асфальтенах и карбенах-карбоидах увеличивается интенсивность полос поглощения при 3342 см^{-1} , соответствующие О–Н-структурам. Образование окисленных структур в суб- и сверхкритической водной среде может быть обусловлено с одной стороны, процессами деструкции керогена и высвобождением кислородсодержащих фрагментов [52], с другой стороны, участием суб- и сверхкритической воды в окислительно-восстановительных реакциях [36]. Высокие значения интенсивности полосы поглощения 1600 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям С=C-связей ароматического кольца, в структурно-групповом составе преобразованных смол и асфальтенов, а также образованных карбенов-карбоидов, говорит о протекании процессов ароматизации в результате воздействия на породу суб- и сверхкритической воды.

На рис. 8 представлены данные масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и электронного парамагнитного резонанса. Снижение содержания V и Ni в преобразованных асфальтенах свидетельствует о разложении их структуры по связям, содержащим микроэлементы V и Ni в структуре ванадилпорфириновых комплексов. Процессы деметаллизации подтверждаются данными ЭПР по сниженным значениям сигнала ванадила (VO^{2+}) порфирина асфальтенов после воздействия на породу суб- и сверхкритической воды. В ранее опубликованной работе [24] в структуре асфаль-

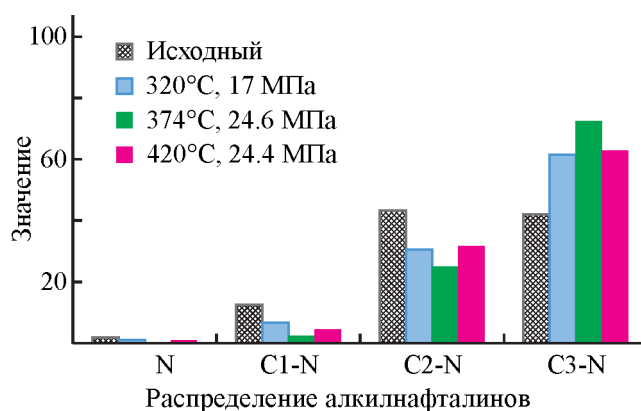


Рис. 6. Распределения алкилнафталиновых производных в составе ароматических фракций до и после автоклавных экспериментов в реакционной среде суб- и сверхкритической воды по данным m/z 128 + 142 + 156 + 170.

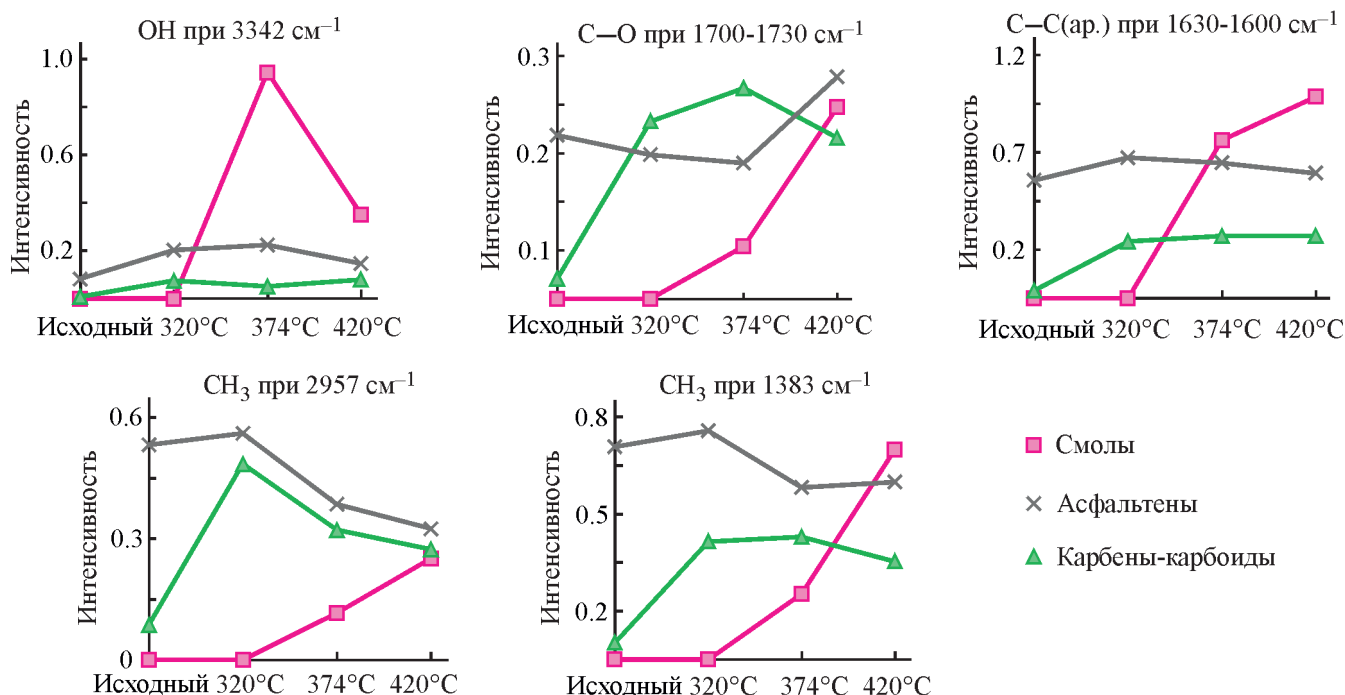


Рис. 7. Данные ИК-спектроскопии образцов смол, асфальтенов и карбенов-карбонидов до и после автоклавных экспериментов в реакционной среде суб- и сверхкритической воды.

тенов опыта при 420°C выявлено расщепление на линии ванадийского комплекса суперсверхтонкого спектра от ядер азота ¹⁴N. Такая особенность спектра свидетельствует о структурных изменениях в ванадилпорфиринах асфальтенов в результате вероятного преобразования алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины.

Наблюдаемое снижение содержания свободных радикалов R• (рис. 9) и CH₃-структурных групп, а

также увеличение ароматических связей (рис. 8) в структуре асфальтенов свидетельствует об отрыве алкильных заместителей и последующих процессах ее карбонизации в реакционной среде суб- и сверхкритической воды.

Характеристика неорганической части образцов пород. Методом рентгеноструктурного анализа были выявлены структурные и фазовые изменения в минеральном составе доманиковой породы,

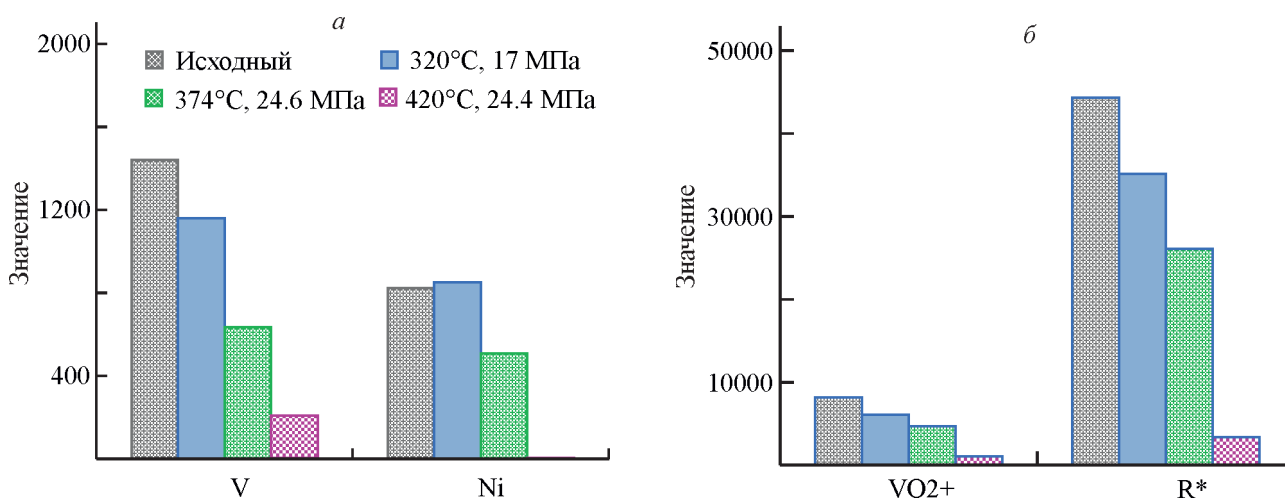


Рис. 8. Данные масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (а) и электронного парамагнитного резонанса (б) образцов асфальтенов до и после автоклавных экспериментов в реакционной среде суб- и сверхкритической воды.

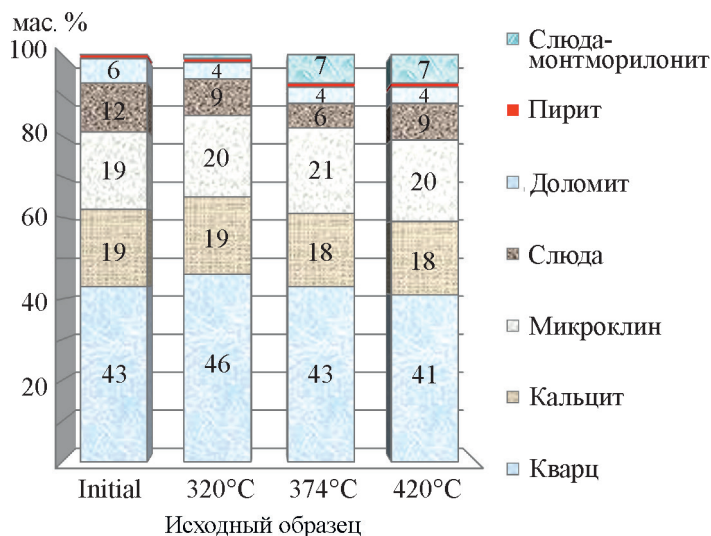


Рис. 9. Минеральный состав образцов доманиковой породы до и после автоклавных экспериментов.

в частности, зафиксированы превращения в структуре слюды в экспериментах с сверхкритической водой, вследствие выделения из нее отдельной фазы монтмориллонита (рис. 9) [25]. Стоит отметить, что переход слюды в смешанный слой слюда-монтмориллонит является промежуточной формой в превращении слюды в каолинит [53]. Наличие глинистых породообразующих минералов, обладающих каталитическими свойствами, в гидротермальной

системе суб- и сверхкритической воды может оказывать существенное влияние и на превращения ОВ доманиковых пород.

Доманиковые отложения содержат высокие концентрации микроэлементов [54] и представляют интерес ввиду высокой металлоносности. Исследование распределение микроэлементов в породах позволяет получить информацию о генезисе углеводородов, а также решить ряд экологических проблем,

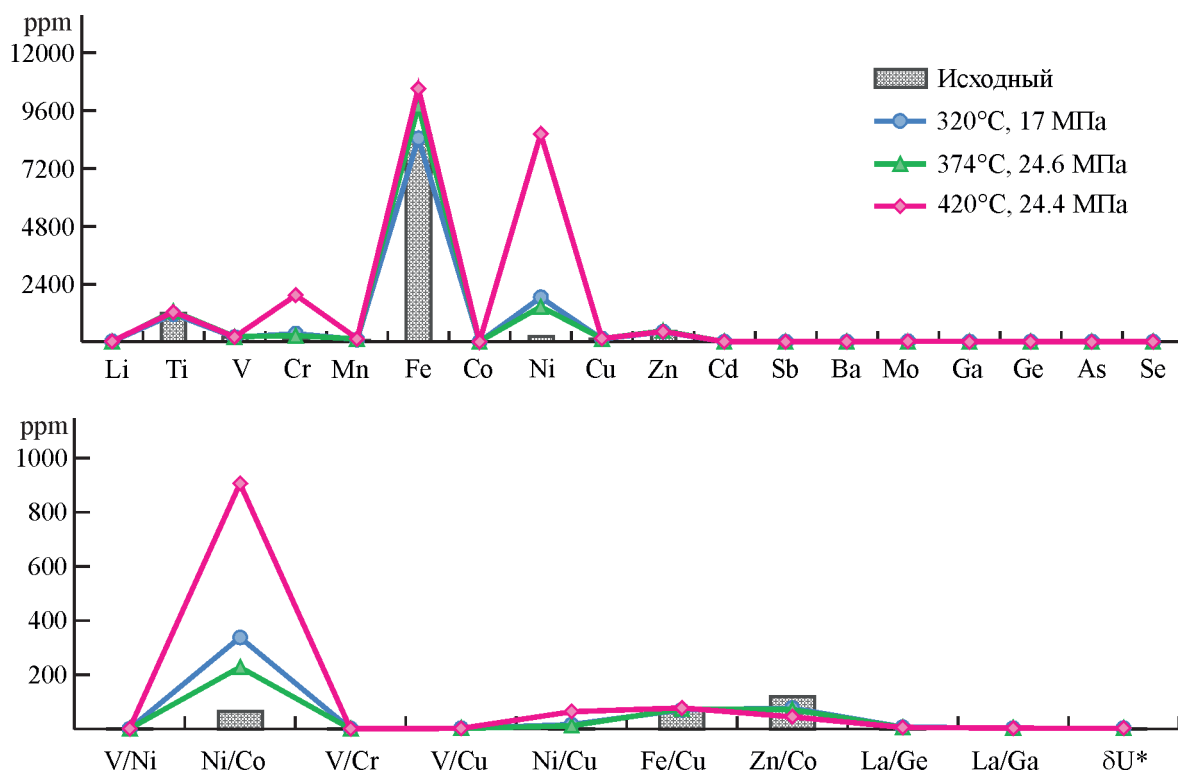


Рис. 10. Распределение микроэлементов в породах доманиковой породы до и после автоклавных экспериментов в реакционной среде суб- и сверхкритической воды.

возникающих в процессе разработки доманиковых отложений. Микроэлементы биогенной группы находятся в породах в наибольших концентрациях и представляют наибольшую информативность при изучении процессов преобразования нефти [55]. По данным метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в исследуемых образцах пород, содержатся биогенные микроэлементы ряда Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Li, Cd, Sb, Ba, Mo, Ga, Ge, As, Se (рис. 10), среди которых преобладающими являются Ti, Fe, Ni и Zn. С увеличением температуры эксперимента увеличивается концентрация Ni и V. Это, по-видимому, связано с ранее сделанными выводами о протекании процессов деме­таллизации никель и ванадий содержащих структур ОВ (рис. 9), и концентрированием выделенных металлов на поверхности породы. Кроме увеличения содержания Ni и V в среде сверхкритической воды заметно возрастает концентрация Fe и Zn, что, вероятно, связано с преобразованием и минералов пород в среде суб- и сверхкритической воды.

Заключение

Анализ газообразных, жидких и твердых составляющих преобразованной в суб- и сверхкритической воде доманиковой породы методами ГХ, ГХМС, ИК-спектроскопии, ЭПР, РСА и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволил сделать следующие выводы.

В реакционной среде субкритической воды при 320°C и 17 МПа происходит деструкция смол и интенсивное извлечение из породы асфальтенов, высокомолекулярных *n*-алканов состава C₁₉–C₃₄ и ароматических углеводородов ряда C₁₆–C₂₁, в результате чего увеличивается выход жидкого экстракта с 3.12 до 3.98%. Сверхкритическая вода при температурах 374 и 420°C и давлениях 22 МПа влияет на разложение структуры асфальтенов и керогена путем деструкции гетероатомных серосодержащих и кислородсодержащих связей, отрыва алифатических цепей и ароматических фрагментов, приводящих к ароматизации продуктов разложения. По данным пиролитического анализа установлено, что процессы преобразования керогена в сверхкритическом водном флюиде аналогичны природному процессу катагенеза. Протекающие процессы сопровождаются интенсивным газообразованием, генерированием новых насыщенных и ароматических углеводородов, а также образованием нерастворимых углистых веществ типа карбенов-карбоидов. Интенсивное газообразование (3.14% на 100 г породы) при температуре 420°C приводит к существенному снижению выхода жидкого экстракта с 3.12 до 0.9%. Для

условий сверхкритической воды при 374°C значение выхода экстракта составляет 3.03%.

По мере увеличения температурного воздействия на доманиковую породу в сверхкритической воде в молекулярном составе экстракта увеличивается содержание легких *n*-алканов ряда C₁₁–C₁₈, алкилтриметилбензолов состава C₁₁ и C₁₂, по сравнению с их более высокомолекулярными гомологами C₁₈–C₂₂. При этом в сверхкритических условиях воды происходит насыщение экстракта не только низкомолекулярными, но и более высокомолекулярными нафталинами с тремя атомами углерода в алкильных заместителях. Это указывает на то, что происходит деструкция ароматических фрагментов высокомолекулярных компонентов ОВ, включая кероген, и их накопление в ароматической фракции продуктов опытов.

Воздействие сверхкритической воды, по сравнению с субкритическим ее состоянием, приводит к более интенсивным процессам ароматизации и окисления асфальтенов, а также их деме­таллизации по связям, содержащим микроэлементы V и Ni в структуре ванадилпорфириновых комплексов. Структурные изменения в ванадилпорфиринах подтверждаются расщеплением на линии ванадильного комплекса суперсверхтонкого спектра от ядер азота ¹⁴N, в результате вероятного преобразования алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины.

Выделенные из асфальтенов металлы V и Ni концентрируются на поверхности породы. Кроме этого, в породах заметно возрастает концентрация микроэлементов Fe и Zn, что, вероятно, связано с преобразованием минералов пород. В частности, в фазовом составе доманиковой породы зафиксированы превращения в структуре слюды, вследствие выделения из нее отдельной фазы монтмориллонита.

Финансовая поддержка

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90112.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов при работе над данной проблемой.

Информация об авторах

Насырова Зухра Рамисовна, аспирант, м.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1110-9752>

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

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

Гареев Булат Ирекович, инж.-исслед.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7346-3722>

Ескин Алексей Александрович, к.г.-м.н., доцент,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7133-2710>

Список литературы

1. *Баженова Т. К., Дахнова М. В., Жеглова Т. П., Лебедев В. С., Можегова С. В., Ларкин В. Н., Назарова Е. С., Нечитайло Г. С., Грайзер Э. М., Киселев С. М.* Нефтематеринские формации, нефти и газы докембрия и нижнего-среднего кембрия Сибирской платформы. Под ред. А. И. Варламова. М.: ФГУП «ВНИГНИ», 2014. 127 с.
2. *Губайдуллин А. А., Савельев В. А., Доронкин К. Н., Бочкарева Л. А.* Критерии оценки перспектив нефтеносности семилюкско-бурегских отложений Ромашкинского месторождения // Геология нефти и газа. 1990. <http://www.geolib.narod.ru/Journals/OilGasGeo/1990/05/Stat/05/stat05.html>
3. *Кирюхина Т. А., Фадеева Н. П., Ступакова А. В., Полудеткина Е. Н., Сауткин Р. С.* Доманиковые отложения Тимано-Печорского и Волго-Уральского бассейнов // Геология нефти и газа. 2013. № 3. С. 76–87. <http://www.geolib.narod.ru/Journals/OilGasGeo/1990/05/Stat/05/stat05.html>
4. *Ostroukhov S. B., Plotnikova I. N., Nosova F. F., Pronin N.* Georesursy. 2015. N 62 (3). P. 42–47.
5. *Киселева Ю. А., Дахнова М. В., Жеглова Т. П., Можегова С. В., Назарова Е. С.* Возможности геохимических методов при изучении нефтегазоносности сланцевых толщ на примере доманиковой формации Волго-Уральской НГП // Сб. науч. тр. (по материалам Международ. науч.-практич. конф. «Новые идеи в геологии нефти и газа»). 2017. С. 141–144.
6. *Nizamova A. V, Morozov V. P., Eskin A. A.* Formation conditions of Volga-Ural domanikites and their prospective assessment // In Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Springer, 2020. P. 169–173. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49468-1_22
7. *Хасанова Н. М., Ситдикова Л. М., Морозов В. П., Низамутдинов Н. М., Хасанов Р. А., Нургалиев Д. К.* Геохимические особенности доманиковых отложений Республики Татарстан по данным ЭПР-исследований // Материалы конф. «Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий». 2016. С. 189–191.
8. *Преснякова О. В.* // Сланцевая нефть доманикитов — что это? // Труды молодежной научно-практической конференции «ТатНИПИнефть». 2014. С. 1–11. <http://www.tatnipi.ru/upload/sms/2014/geol/012.pdf>
9. *Stupakova A. V., Fadeeva N. P., Kalmykov G. A., Bogomolov A. K., Kiryukhina T. A., Korobova N. I., Shardanova T. A., Suslova A. A., Sautkin R. S., Poludetkina E. N.* Criteria for oil and gas search in domanic deposits of the Volga-Ural basin // Geo-resources. 2015. V. 2. N 61. P. 77–86.
10. *Bushnev D. A., Burdel'naya N. S., Shanina S. N., Makarova E. S.* Generation of hydrocarbons and hetero compounds by sulfur-rich oil shale in hydrous pyrolysis // Petrol. Chemistry. 2004. V. 44. N 6. P. 416–425.
11. *Муслимов Р. Х.* Полувековой опыт Республики Татарстан в изучении роли кристаллического фундамента в формировании ресурсной базы регионов // Нефтяная провинция. 2019. V. 3. С. 1–28.
12. *Толкачев В. М.* Сланцевая революция США и перспективы освоения нетрадиционных ресурсов нефти и газа России // Нефть. Газ. Новации. 2014. № 4. P. 95–98.
13. *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. P. 78–83.
14. *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.
15. *Хисамов Р. С., Базаревская В. Г., Панина С. А., Абусалимова Р. Р., Абдрашитова А. Ф., Гришанина О. А.* Оценка сходимости результатов определения подсчетных параметров коллекторов залежей сверхвязкой нефти по данным анализа керна и геофизических исследований скважин // Нефтяное хозяйство. 2017. № 6. P. 18–21.
16. *Galimov E. M., Kamaleeva A. I.* Source of hydrocarbons in the supergiant Romashkino oilfield (Tatarstan): recharge from the crystalline basement or source sediments? // Geochemistry International (Russia). 2015. V. 53. № 2. P. 95–112. <https://doi.org/10.1134/S0016702915020032>
17. *Галимов Э. М., Камалеева А. И.* Источник углеводородов супергигантского нефтяного месторождения Ромашкино (Татарстан). Приток из кристаллического фундамента или нефтематеринские осадочные отложения? // Геохимия. 2015. № 2. С. 103–122.
18. *Муслимов Р. Х., Глузов И. Ф., Плотникова И. Н., Трофимов В. А., Нургалиев Д. К.* Нефтяные и газовые месторождения-саморазвивающиеся и постоянно возобновляемые объекты // Геология нефти и газа. 2004. № 1. С. 43–49.
19. *Плотникова И. Н.* Геолого-геофизические и геохимические предпосылки перспектив нефтегазоносности кристаллического фундамента Татарстана. СПб., Недра, 2004. 171 с.
20. *Трофимов В. А., Королев Э. А., Хузин И. А.* Что такое нефтеподводящие каналы? // Материалы Всеросс. конф. с международ. участ. «Дегазация Земли: Геотектоника геодинамика геофлюиды нефть и газ углеводороды и жизнь». М.: ГЕОС, 2010. С. 577–579.
21. *Муслимов Р. Х.* Новые геологические идеи-основа поступательного развития минерально-сырьевой базы

- углеводородов в XXI в. // Георесурсы. 2012. V. 5. № 47. С. 3–6.
22. *Khislamov R. S., Bazarevskaya V. G., Tarasova T. I., Mikhaylova O. V., Mikhaylov S. N.* Geochemical evidence for petroleum potential of Domanic deposits in the Republic of Tatarstan // *Oil Industry J.* 2016. V. 98. P. 10–13.
23. *Kayukova G. P., Feoktistov D. A., Vakhin A. V., Kosachev I. P., Romanov G. V., Mikhailova A. N., Khislamov R. S.* Conversion of heavy oil in carbonic natural environment using catalyst - iron disulfide // *Oil Industry J.* 2017. N 4. P. 100–102. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-4-100-102>
24. *Kayukova G. P., Mikhailova A. N., Khasanova N. M., Morozov V. P., Vakhin A. V., Nazimov N. A., Sotnikov O. S., Khislamov R. S.* Influence of hydrothermal and pyrolysis processes on the transformation of organic matter of dense low-permeability rocks from domanic formations of the Romashkino oil field // *Geofluids.* 2018. P. 1–14. <https://doi.org/10.1155/2018/9730642>
25. *Savel'ev V. V., Pevneva G. S., Surkov V. G., Golovko A. K.* // *Solid Fuel Chemistry.* 2011. V. 45. N 2. P. 135–141. <https://doi.org/10.3103/S036152191102011X>
26. *Kruse A., Dinjus E.* Hot compressed water as reaction medium and reactant: properties and synthesis reactions // *The J. of Supercritical Fluids.* 2007. V. 39. P. 362–380. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.016>
27. *Brunner G.* Hydrothermal and supercritical water processing of inorganic substances // *Supercritical Fluid Science and Technology.* 2014. V. 5. P. 569–589. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59413-6.00011-X>
28. *Luik L., Luik H., Palu V., Kruusement K., Tamvelius H.* Conversion of the Estonian fossil and renewable feedstocks in the medium of supercritical water // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2009. V. 85. P. 492–496. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.09.012>
29. *Canel M., Missal P.* Extraction of solid fuels with sub-and supercritical water // *Fuel.* 1994. V. 73. P. 1776–1780. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90167-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90167-8)
30. *Funazukuri T., Yokoi S., Wakao N.* Supercritical fluid extraction of Chinese Maoming oil shale with water and toluene // *Fuel.* 1988. V. 67. P. 10–14. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90004-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90004-X)
31. *Olukcu N., Yanik J., Saglam M., Yuksel M., Karaduman M.* Solvent effect on the extraction of Beypazari oil shale // *Energy & Fuels.* 1999. V. 13. P. 895–905. <https://doi.org/10.1021/ef9802678>
32. *Luik Lea H. L.* Extraction of fossil fuels with sub-and supercritical water // *Energy Sources.* 2001. V. 23. P. 449–459. <https://doi.org/10.1080/009083101300058462>
33. *Nasyrova Z. R., Kayukova G. P., Khasanova N. M., Vakhin A. V.* Transformation of organic matter of Domanik Rock from the Romashkino oilfield in sub-and supercritical water // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. P. 683–692. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060079>
34. *Nasyrova Z. R., Kayukova G. P., Onishchenko Y. V., Morozov V. P., Vakhin A. V.* Conversion of high-carbon Domanic Shale in sub-and supercritical water // *Energy & Fuels.* 2020. V. 34. N 2. P. 1329–1336. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03130>
35. *Nasyrova Z. R., Kayukova G. P., Vakhin A. V., Djimasbe R., Chemodanov A. E.* Heavy Oil Hydrocarbons and Kerogen Destruction of Carbonate–Siliceous Domanic Shale Rock in Sub- and Supercritical Water // *Processes.* 2020. V. 8. N 7. P. 800. <https://doi.org/10.3390/pr8070800>
36. *Fedyayeva O. N., Antipenko V. R., Dubov D. Y., Kruglyakova T. V., Vostrikov A. A.* Non-isothermal conversion of the Kashpir sulfur-rich oil shale in a supercritical water flow // *J. of Supercritical Fluids.* 2016. N 109. P. 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.11.020>
37. *Лопатин Н. В., Емец Т. П.* Пиролиз в нефтегазовой геохимии. М.: Наука, 1987. 74 с.
38. *Brunner G.* Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes // *J. of Supercritical Fluids.* 2009. V. 47. P. 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.002>
39. *Yusupova T. N., Ganeeva Y. M., Khalikova D. A., Romanov V. V.* Rapid assessment of the paraffin composition of asphaltene-resin-paraffin deposits by thermal analysis and differential scanning calorimetry data // *Petrol. Chemistry.* 2012. V. 52. P. 15–21. <https://doi.org/10.1134/S0965544112010112>
40. *Yusupova T. N., Ganeeva Y. M., Romanov G. V., Barskaya E. E., Morozov V. I., Okhotnikova E. S., Vakhin A. V.* Change in the structural-group composition of bitumen asphaltenes upon thermal bitumen recovery // *Petrol. Chemistry.* 2017. V. 57. N 3. P. 198–202. <https://doi.org/10.1134/S0965544117020256>
41. *Kayukova G. P., Mikhailova A. M., Feoktistov D. A., Morozov V. P., Vakhin A. V.* Conversion of the organic matter of Domanic Shale and Permian bituminous rocks in hydrothermal catalytic processes // *Energy & Fuels.* 2017. V. 31. P. 7789–7799. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00612>
42. *Onishchenko Y. V., Vakhin A. V., Gareev B. I., Batalin G. A., Morozov V. P., Eskin A. A.* The material balance of organic matter of Domanic shale formation after thermal treatment // *Petroleum Science and Technology.* 2019. V. 37. N 7. P. 756–762. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1558247>
43. *Karunadasa K. S. P., Manoratne C. H., Pitawala H., Rajapakse R. M. G.* Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction // *J. of Physics and Chemistry of Solids.* 2019. V. 134. P. 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.023>
44. *Kayukova G. P., Kiyamova A. M., Mikhailova A. N., Kosachev I. P., Petrov S. M., Romanov G. V., Sitdikova L. M., Plotnikova I. N., Vakhin A. V.* Generation of hydrocarbons by hydrothermal transformation of organic matter of Domanik rocks // *Chemistry and*

- Technology of Fuels and Oils. 2016. V. 52. P. 149–161. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0685-2>
45. *Antipenko V. R., Bakanova O. S., Kashapov R. S.* Characteristics of thermal stability of oils of natural bitumens and crude oils // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. 2019. V. 330. P. 152–160.
46. *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. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010088>
47. *Deng S., Wang Z., Gu Q., Meng F., Li J., Wang H.* Extracting hydrocarbons from Huadian oil shale by subcritical water // Fuel processing technology. 2011. V. 92. P. 1062–1067. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.001>
48. *Wang Z., Deng S., Gu Q., Cui X., Zhang Y., Wang H.* Aquathermolysis of // Energy & Fuels. 2014. V. 28. N 12. P. 7440–7447. <https://doi.org/10.1021/ef502134p>
49. *Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А., Мокеев М. В.* Экспериментальное моделирование катагенеза средневожского горючего сланца // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2012. Т. 11. С. 18–22.
50. *Mibbach H., Duda J. P., Lünsdorf N. K., Schmidt B. C., Thiel V.* Testing the preservation of biomarkers during experimental maturation of an immature kerogen // International J. of Astrobiology. 2016. V. 15. N 3. P. 165–175. <https://doi.org/10.1017/S1473550416000069>
51. *Huss E. B., Burnham A. K.* Gas evolution during pyrolysis of various Colorado oil shales // Fuel. 1982. V. 61. P. 1188–1196. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90018-7)
52. *Kawamura K., Tannenbaum E., Huizinga B. J., Kaplan I. R.* Long-chain carboxylic acids in pyrolysates of Green River kerogen // Organic Geochemistry. 1986. V. 10. P. 1059–1065. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(86\)80045-6](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(86)80045-6)
53. *Stoch L., Sikora W.* Transformations of micas in the process of kaolinitization of granites and gneisses // Clays Clay Miner. 1976. V. 24. P. 156–162. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1976.0240402>
54. *Пунанова С. А.* Микроэлементный состав каолинитов и процессы нефтегенерации — от гипотезы Д. И. Менделеева // Георесурсы. 2020. Т. 22. № 2. С. 45–55. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.45-55>
54. *Готтих Р. П., Писоцкий Б. И., Плотникова И. Н.* Информативность малых элементов в нефтяной геологии // Георесурсы. 2012. Т. 5. № 47. С. 24–31.