

УДК 665.6.033

## УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТАТАРСТАНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2022 г. З. Р. Насырова<sup>1,\*</sup>, Г. П. Каюкова<sup>1,2</sup>, А. Н. Мухамадьярова<sup>1</sup>,  
Р. Джимасбе<sup>1</sup>, Б. И. Гареев<sup>1</sup>, А.В. Вахин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского Федерального Университета,  
Казань, 420008 Татарстан, Россия

<sup>2</sup> Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,  
Казань, 420088 Татарстан, Россия

\* E-mail: nzs95@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2021 г.

После доработки 13.12.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Приведен состав углеводородов, генерированных в процессах преобразования органического вещества (ОВ) доманиковых пород из высокоуглеродистых кремнисто-карбонатно-глинистых отложений Ромашкинского ( $C_{орг} -7.07\%$ ) и Тавельского ( $C_{орг} 1.90\%$ ) месторождений, и низкоуглеродистых карбонатных отложений Бавлинского месторождения ( $C_{орг} 0.33\%$ ), в реакционной среде сверхкритической воды (СКВ) при температуре  $374^{\circ}\text{C}$  и давлениях до 24.6 МПа. Образцы пород отличаются минеральным составом, содержанием ОВ, в том числе керогена, и составом извлекаемых битумоидов. Показано влияние СКВ на характер деструкции полимерной структуры керогена и высокомолекулярных битуминозных компонентов доманиковых пород разных литолого-фациальных типов с образованием нефтяных фракций. После обработки в СКВ в составе экстрактов из высокоуглеродистых пород Ромашкинского и Тавельского месторождений увеличивается содержание насыщенных углеводородов при снижении содержания ароматических соединений, смол и асфальтенов. В составе экстракта из карбонатной низкоуглеродистой породы Бавлинского месторождения, преобразованной в аналогичных условиях, заметно увеличивается доля смол при снижении содержания насыщенных, ароматических углеводородов и асфальтенов. В составе экстракта из породы Ромашкинского месторождения, отличающейся самым высоким содержанием ОВ и керогена, наряду с жидкими фракциями, присутствуют твердые вещества типа карбенов/карбоидов. В составе насыщенных фракций, независимо от типа доманиковых пород, возрастает содержание *n*-алканов и изопреноидов и снижается содержание полициклических стеранов, тритерпанов, арилизопреноидов и моноароматических стероидов. В составе ароматических фракций также прослеживается общая закономерность: возрастает содержание дибензотиофенов и фенантронов при снижении содержания арилизопреноидов, нафталинов и бензотиофенов. Основные различия в составе генерированных из пород разных типов углеводородных фракций проявляются в молекулярно-массовом распределении *n*-алканов ряда  $C_{10}-C_{36}$ . Показана роль СКВ в образовании углеводородных ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , *n*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и *n*- $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) и неорганических ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ ) газов. Выход и состав газов также, как и углеводородных фракций состава  $C_{10}-C_{36}$ , зависит от минерального состава пород, содержания и состава в породах ОВ и его термической устойчивости в реакционной среде сверхкритической воды.

**Ключевые слова:** доманиковая порода; суб- и сверхкритическая вода; органическое вещество; состав продуктов преобразования; кероген; нефтегенерационный потенциал; превращения; насыщенные и ароматические углеводороды; состав газов

DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-81, EDN: IQANLX

В структуре мировых запасов нефтяного сырья особое место занимают низкопроницаемые плотные битуминозные породы сланцевых отложений,

широко распространенные на территории России, США, Китая и др. стран [1, 2]. ОВ сланцевых пород состоит из легкой и битуминозной нефти, а так-

же керогена, содержащего химически связанные высокомолекулярные компоненты, которые могут быть выделены в свободное состояние при его деструкции. Кероген не растворяется в органических растворителях и занимает высокую долю в составе пород — от 3 до 15% [3–9]. Сложность извлечения нефти из керогенсодержащих пород обусловлена пространственной структурой керогена, которая представляет собой сферические макромолекулы ОВ в виде конденсированных карбоциклических ядер, связанных алифатическими цепями и гетероатомными связями с матрицей породы, а также низкими фильтрационно-емкостными свойствами неоднородных пород-коллекторов [10–15].

Сланцевые отложения в России представлены формациями баженовской свиты Западной Сибири и доманиковыми отложениями Волго-Уральской и Тимано-Печорской нефтегазоносных провинций. Доманиковые битуминозные породы на территории Татарстана, как с высоким, так и низким содержанием ОВ относятся к малоизученным локально-нефтеносным горизонтам. Доманиковые породы на территории Татарстана характеризуются высокой степенью литологической неоднородности; в основном они представлены карбонатными породами, однако в пустотном пространстве присутствуют также глинистые и кремнистые вещества

На сегодняшний день из сланцевых отложений в промышленных масштабах представляется возможным извлекать исключительно легкую нефть с применением методов горизонтального бурения и гидроразрыва пластов. Методы гидротермального и сверхкритического флюидного воздействия на сланцевые породы позволяют преобразовывать кероген и высокомолекулярные компоненты битуминозной нефти с образованием таких продуктов, как бензин, керосин, дизельное топливо, парафин и гудрон [16–18]. Развитием данных методов для внутрипластовых технологий активно занимаются сотрудники научно-исследовательских центров как России, так и за рубежом [19–28]. В работах [29–33] изучен состав углеводородов, образовавшихся в результате лабораторного моделирования воздействия на породу гидротермальных процессов. Установлено, что в процессе стимуляции преобразования высокомолекулярных компонентов и керогена доманиковых пород в нефтяные углеводороды образуется большое количество низкокипящих углеводородов.

Фуназукури (Funazukuri) и др. [34] были одними из первых исследователей, изучавших процесс экстракции углеводородов из сланцевых пород Китая месторождения Майомин в среде сверхкритической воды (СКВ) в сравнении с средой сверхкритического толуола. Они установили, что полярные компоненты

легче разлагались в СКВ, чем в сверхкритическом толуоле. В работе [35] проведено сравнительное исследование воздействия четырех различных процессов: пиролиза, флеш-пиролиза, суб- и СКВ на сланцевые породы Giiyniik. Выходы и состав нефтей, полученных пиролизом, заметно отличаются от продуктов, полученных в среде суб- и СКВ. Более высокое содержание асфальтенов и полярных соединений в водных экстрактах указывает на то, что вода не только действует как растворитель, но также вступает в реакции с битуминозными компонентами и керогеном сланцевой породы. Элементный анализ нефтей и их фракций показывает, что содержание кислорода в водных экстрактах больше, чем в исходной сланцевой породе, что подтверждает участие воды в окислительно-восстановительных реакциях. В публикации [36] представлены результаты сравнительных исследований влияния процессов пиролиза и сверхкритического водного воздействия на сланцевую породу Тимахдит (Марокко). Показан значительный выход нефти в среде СКВ, по сравнению с обычным пиролизом. При повышении температуры СКВ с 380 до 400°C увеличивается доля парафинов и ароматических углеводородов в составе нефти при снижении содержания асфальтенов. Увеличение времени пребывания породы в реакционной среде приводит к увеличению выхода нефти и доли в ней ароматических углеводородов, тогда как содержание асфальтенов и полярных компонентов нефти снижается. СКВ реагирует с двойными и тройными связями продуктов разложения керогена с образованием спиртов и альдегидов. В работе [37] представлены результаты исследований по воздействию СКВ на нефтеносные сланцы России, Эстонии, Болгарии и Узбекистана. Показано, что температурное воздействие до 400°C приводит к увеличению выхода экстрактов, по сравнению с исходными породами. При этом в составе экстрактов возрастает концентрация асфальтенов, насыщенных и ароматических углеводородов. Увеличение времени пребывания нефтеносного сланца в среде СКВ приводит к увеличению концентрации низкокипящих углеводородов и уменьшению доли асфальтенов. Установлено [38–40], что в сланцевой породе превращения углеводородов под воздействием СКВ протекают по радикально-цепному механизму, а в субкритических условиях воды — по ионному.

В работах [19, 20, 29–32] показана способность СКВ внедряться в структуру керогена сланцевых пород и разрывать его структурный скелет, способствуя генерации жидких углеводородов и газов и их извлечению из низкопроницаемых отложений [19, 20, 29–32]. Анализ современного состояния исследований [19–28] выявил отсутствие фунда-

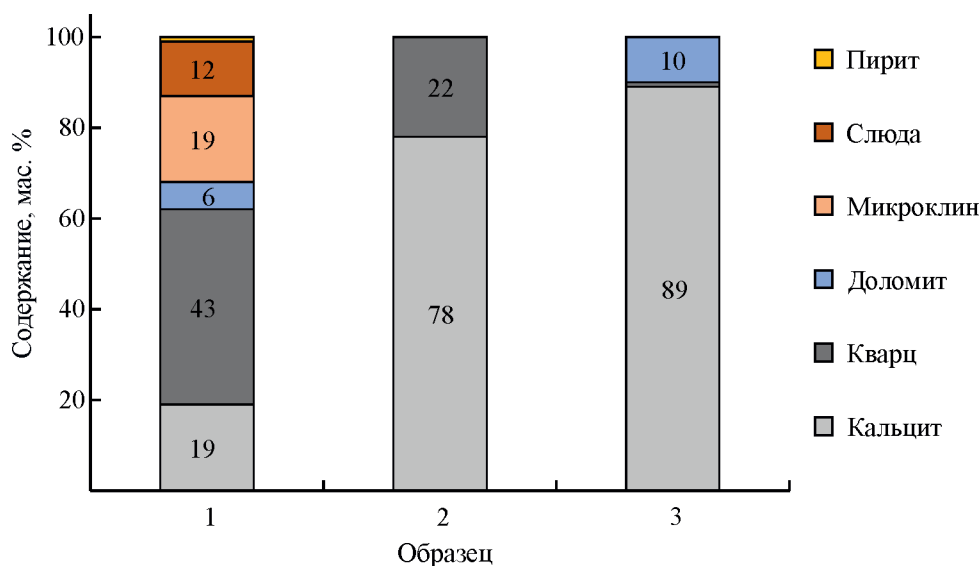
ментальной базы о влиянии суб- и СКВ на степень преобразования ОВ доманиковых пород на территории Татарстана. Поэтому в серии работ [45–48] нами представлены результаты экспериментов по изучению влияния СКВ в сравнении с субкритическим ее состоянием на выход и состав нефтяных углеводородов, генерированных высокоуглеродистой карбонатно-кремнистой доманиковой породой Чишминской площади Ромашкинского месторождения. Особое внимание в работе [45] уделено процессам преобразования структуры керогена в жидкую фазу нефти. Установлено, что в среде субкритической воды при 320°C выход экстракта, по сравнению с исходной породой и опытами в СКВ, возрастает. Это связано с меньшим газообразованием, по сравнению с сверхкритической средой, и более полным извлечением из породы высокомолекулярных *n*-алканов ряда C<sub>22</sub>–C<sub>30</sub>, ароматических углеводородов и асфальтенов. Воздействие на породу СКВ приводит к интенсивному образованию углеводородных и неорганических газов, а также низкомолекулярных насыщенных и ароматических углеводородов. В работе [48] отмечено, что воздействие СКВ, 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.

Цель данной работы — определение влияния сверхкритической воды на состав генерируемых нефтяных углеводородов и газов из битуминозных доманиковых пород разных литолого-фациальных типов территории Татарстана.

## Объекты и методы исследования

Объектами исследований служили образцы битуминозных доманиковых пород разных литолого-фациальных типов, которые отличаются минеральным составом и отобраны из разных зон накопления ОВ на территории Татарстана, а также продукты преобразований ОВ данных пород в реакционной среде СКВ. Один из образцов пород (образец 1) отобран с глубины 1720 м из высокоуглеродистых глинисто-карбонатно-кремнистых отложений семилукского (доманикового) горизонта франского яруса верхнего девона Чишминской площади Ромашкинского месторождения, приуроченного к центральной части территории Татарстана. Второй образец породы (образец 2) отобран с глубины 1768 м также из кремнисто-карбонатных отложений семилукского (доманикового) и мендымского горизонта Тавельского месторождения, расположенного в северо-восточной части исследуемой территории. Третий (образец 3) отобран с глубины 1719 м из низкоуглеродистых карбонатных пограничных отложений франско-фаменского ярусов верхнедевонской системы Западно-Коробковской площади Бавлинского месторождения, расположенного в юго-восточной части Татарстана. Образцы пород отобраны из разных интервалов глубин и отличаются неоднородным минеральным составом. Минеральный состав исследуемых образцов доманиковых пород по данным метода рентгеноструктурного анализа (РСА) представлен на рис. 1.

Образец высокоуглеродистой глинисто-карбонатно-кремнистой породы Чишминской площади



**Рис. 1.** Минеральный состав доманиковых пород методом РСА. Месторождения: 1 — Ромашкинское; 2 — Тавельское; 3 — Бавлинское.

Ромашкинского месторождения характеризуется полиминеральным составом: 43% кварца, 19% кальцита, 19% микроклина, 12% слюды и 6% доломита [34]. Кремнисто-карбонатная порода Тавельского месторождения состоит из 78% кальцита и 22% кварца, а низкоуглеродистая карбонатная порода Западно-Коробковской площади Бавлинского месторождения содержит в своем составе 89% кальцита, 10% доломита и 1% кварца.

Минеральный состав пород был определен методом РСА с использованием порошкового дифрактометра Shimadzu XRD7000S в конфигурации  $\theta$ - $2\theta$  с использованием метода Брэгга-Брентано. Условия анализа: 40 кВ, 30 мА, при излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\alpha = 1.54060$ ). Обработку данных выполняли с помощью оценочного пакета DIFFRACplus с модулем поиска/сопоставления EVA (версия 4.0). Была использована база данных PDF-2 ICDD.

Серия лабораторных автоклавных экспериментов проведена в реакционной среде СКВ в автоклавном реакторе Parr Instruments объемом 500 мл, при 374°C и давлении 22.4–24.6 МПа в нейтральной среде в течение 1 ч. Экспериментальная установка включает автоклавный реактор, нагревательную рубашку, блок управления, термопару и манометр [45]. Количество породы, взятой в каждый отдельный эксперимент, составило 100 г, количество воды — 130 мл. Перед началом автоклавных экспериментов реактор продували азотом в течение 15 мин и задавали начальное давление 1 МПа. Скорость нагрева составляла 11°C/мин до заданных температур опытов при постоянном перемешивании путем вращения автоклава. Продолжительность каждого автоклавного эксперимента составила 1 ч.

После завершения каждого эксперимента из автоклавного реактора отводили газовую часть, выгружали породу и после отделения водной фазы проводили исследования с применением комплекса инструментальных методов анализа.

Содержание общего органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ), водорода, азота и серы в породах определяли на CHNS-анализаторе после предварительного удаления карбонатов соляной кислотой. Пиролитическим методом Rock-Eval в системе Пиро-ГХ/МС (Frontier Lab EGA/PY-3030D, Agilent 7890B, Agilent 5977B) были определены следующие параметры: количество свободных углеводородов в породе —  $S_1$  (мг УВ/г породы); количество углеводородов, образующихся в результате деструкции керогена —  $S_2$  (мг УВ/г породы) [46, 47]; температура максимального выхода углеводородов при деструкции керогена —  $T_{\text{max}}$ .

Анализ индивидуального состава образованных газов в ходе автоклавных экспериментов

проводили методом газовой хроматографии на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и детекторами по теплопроводности. Для проведения анализа пробу газовой фазы отбирали через специальный кран на крышке автоклава в шланг, ведущий к газовому хроматографу. Разделение углеводородных газов осуществляли на капиллярной колонке CR-1 PONA (100хм × 0.25 мм × 0.5 мкм) и детектировали на пламенно-ионизационном детекторе в следующем температурном режиме: от 35 до 250°C со скоростью нагрева 2°C/мин. Газ-носитель — гелий, скорость потока — 25 мл/мин. В процессе хроматографирования пробы газа на набивной колонке Hayesep Q (3 м × 2 мм, 80/100 меш) происходило разделение сероводорода и диоксида углерода с последующим детектированием на первом ДТП. На колонках NaX (3 м × 2 мм, 60/80 меш) осуществляли разделение водорода, кислорода и азота с последующим количественным определением на втором ДТП. Условия хроматографирования: от 35 до 250°C со скоростью нагрева 2°C/мин.; расход газа-носителя (гелий) — 15.0 мл/мин. Обработку результатов анализа проводили с помощью программного обеспечения «Хроматэк Аналитик 3». Ориентировочное количество газообразных продуктов, образующихся в процессе автоклавных экспериментов, рассчитывали на основе уравнения состояния идеального газа (закон Клапейрона–Менделеева):  $p \times V = (m \times R \times T)/M$  и закона Дальтона для давления смеси газов:  $p_{\text{смеси}} = p_1 + p_2$ . Поправочный коэффициент  $Z$  для расчетов для углеводородных газов при используемых значениях давления и температуры в реакторной системе близок к единице и не учитывался.

Экстракция пород проведена в аппарате Сокслета с использованием смеси органических растворителей, состоящей из хлороформа, толуола и изопропанола, взятых в равных пропорциях в течение 72 ч.

Полученные экстракты были разделены в соответствии с SARA-анализом на четыре фракции: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. Осаждение асфальтенов было проведено 40-кратным количеством алифатического растворителя *n*-гексана. Для разделения мальтенов использовали хроматографическую стеклянную колонку (20 × 500 мм), заполненную нейтральным оксидом алюминия, предварительно прокаленным при температуре 450°C в течение 3 ч. В результате из мальтенов были получены насыщенные углеводороды, элюированные гексаном, ароматические соединения, элюированные толуолом, и смолы, вытесненные из адсорбента смесью толуола и метанола в пропорции 3:1.

Анализ группового и индивидуального состава насыщенных и ароматических углеводородов осуществляли методом ГХ/МС на приборе «Thermo Fisher Scientific» с масс-селективным детектором ISQ LT Single Quadrupole на базе хроматографа «Хроматек-Кристалл 5000» с программным обеспечением Xcalibur. Образец анализировали в режиме ступенчатого повышения температуры от 100 до 300°C со скоростью 3°C/мин с последующей изотермой до конца анализа в течение 10 мин. Использовалась кварцевая капиллярная колонка CR-5ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм с нанесенной фазой полидиметилсилоксана (0.25 мкм). Газ-носитель — гелий. Пробу исследуемого образца перед вводом разбавляли хлороформом до концентрации ~1 мг/мкл. Масс-спектры продуктов сканировали в диапазоне массовых чисел  $m/z$  до 500 а.е.м. После регистрации хроматограммы по полному ионному току (ТIC) проводили реконструкцию молекулярно-массового распределения различных типов соединений с использованием следующего набора характеристических ионов: *n*-алканы, изопреноиды и алкены по  $m/z$  57 + 113, арилизопреноиды по  $m/z$  133 + 134, тритерпаны по  $m/z$  191, стераны по  $m/z$  217 + 259, моноароматические стероиды по  $m/z$  253 в насыщенных углеводородах и нафталины по  $m/z$  128 + 142 + 156 + 170, фенантрены по  $m/z$  178 + 192 + 206, бензотиофены по  $m/z$  147 + 161 + 175, дибензотиофены по  $m/z$  184 + 198 + 212 в ароматических углеводородах. Идентификацию соединений проводили с использованием электронной библиотеки масс-спектров NIST 02, а также литературных данных [51–53]. Относительное содержание различных типов соединений в общем ионном токе проводили путем сопоставления площади пиков в их масс-хроматограммах к суммарной площади пиков в масс-хроматограммах всех идентифицированных типов соединений.

### Результаты и их обсуждение

Исследованные образцы пород отличаются исходным нефтегенерационным потенциалом (табл. 1). Содержание  $C_{орг}$  в глинисто-карбонатно-кремнистой породе Ромашкинского месторождения составляет 7.7%. Величина  $S_1$ , представляющая собой долю исходного генетического потенциала ОВ, преобразованного в свободные углеводороды, очень низкая и составляет 1.52 мг УВ/г породы. Остаточный нефтегенерационный потенциал  $S_2$ , т. е. содержание углеводородов, пиролизированных из керогена, высокий и составляет 22.17 мг УВ/г породы.

Кремнисто-карбонатная порода Тавельского месторождения с  $C_{орг}$  – 1.90% также характеризуется

высоким содержанием керогена ( $S_2$  – 9.38 мг УВ/г) и низким содержанием свободных углеводородов ( $S_1$  – 0.34 мг УВ/г). Из-за высокой доли керогена в породах после экстракции свободных углеводородов смесью растворителей, нефтегенерационный потенциал существенно не снижается. В отличие от высокоуглеродистых доманиковых кремнисто-карбонатных пород, в низкоуглеродистой карбонатной породе из франско-мендымских отложений Бавлинского месторождения содержание  $C_{орг}$  крайне низкое, всего 0.33%. Основная часть ОВ также, как и в высокоуглеродистых породах, приходится на неразстворимый кероген ( $S_2$  — 0.7 мг УВ/г породы), но содержание свободных углеводородов в породе, относительно содержания керогена, значительно выше ( $S_1$  — 0.30 мг УВ/г породы). После экстракции органики из породы значение  $S_1$  снижается практически до минимальных значений с 0.33 до 0.22 мг УВ/г пород, также снижается почти в два раза значение  $S_2$  с 1.37 до 0.78 мг УВ/г, то есть нефтегенерационный потенциал породы снижается на 43 отн. % (по массе): при этом из породы извлекаются как свободные углеводороды, так и высокомолекулярные компоненты, по-видимому, вносящие существенный вклад в значение  $S_2$  вместе с керогеном. Пиролитические параметры породы практически не изменились и после ее обработки в среде СКВ, что подтверждает мнение о том, что значительная часть пика  $S_2$  отражает не содержание керогена в породе, а содержание высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых компонентов, которые и извлекаются из породы экстракцией органическими растворителями.

По низким значениям водородного индекса НІ (300–500 мг УВ/г  $C_{орг}$ ) кероген всех исследуемых пород относится к ІІ типу, значительный вклад в образование которого внесли остатки простейших водорослей, а также наземных и морских растений [49]. Высокие значения показателя  $T_{max}$  (423–430°C) характеризуют сложную пиролизуюемость керогена в образцах и необходимость воздействия высоких температур и давлений для высвобождения из них нефти и газа.

Воздействие СКВ на высокоуглеродистые доманиковые породы способствует интенсивному протеканию процессов разложения керогена и деструкции высокомолекулярных битуминозных компонентов с образованием свободных углеводородов. На это указывает значительное снижение значений параметра  $S_2$ , индекса водорода НІ и нефтегенерационного потенциала GP, а также увеличение значений параметра  $S_1$  и индекса продуктивности PI. Сниженные значения содержания азота и серы в преобразованных под воздействием СКВ породах свидетельствуют о деструкции сера- и азотсодержащих связей.

**Таблица 1.** Данные элементного и пиролизического Rock-Eval-анализа образцов пород до и после автоклавных экспериментов

Объект	Элементный анализ					Пиролизический анализ Rock-Eval					
	C <sub>орг</sub>	H	N	S	H/C <sub>орг</sub>	T <sub>max</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	GP	PI	HI
Ромашкинское месторождение (образец 1)											
Исходный	7.07	1.69	0.79	2.5	2.87	429	1.52	22.17	23.69	0.06	313.58
То же*	4.06	1.64	0.76	1.84	4.85	432	0.57	17.84	18.41	0.03	439.41
После опыта	4.08	1.85	0.77	1.85	5.44	435	1.79	1.95	3.74	0.48	47.79
То же*	3.12	1.43	0.77	1.43	5.50	433	0.39	2.42	2.81	0.14	77.56
Тавельское месторождение (образец 2)											
Исходный	1.90	0.34	0.00	0.52	2.12	430	0.27	9.38	9.65	0.03	493.68
То же*	1.67	0.26	0.00	0.23	1.89	427	0.24	7.84	8.08	0.03	469.46
После опыта	1.42	0.25	0.00	0.14	2.11	433	0.47	1.73	2.2	0.21	121.83
То же*	1.09	0.19	0.00	0.07	2.09	429	0.20	1.30	1.5	0.13	119.27
Бавлинское месторождение (образец 3)											
Исходный	0.33	0.06	0.25	0.94	2.18	423	0.30	1.07	1.37	0.22	324.24
То же*	0.31	0.02	0.07	0.69	0.77	440	0.22	0.56	0.78	0.28	180.65
После опыта	0.32	0.11	0.20	0.81	4.13	—	0.74	0.40	1.14	0.65	125.00
То же*	0.24	0.05	0.03	0.26	2.50	—	0.35	0.39	0.74	0.47	162.50

\* Образец после экстракции.

C<sub>орг</sub> — содержание общего органического углерода в породе, мас. %; H/C<sub>орг</sub> — отношение водорода к атомарному органическому углероду в породе; S<sub>1</sub> — количество свободных углеводородов в породе, мг УВ/г породы; S<sub>2</sub> — количество углеводородов, образующихся в ходе деструкции керогена, мг УВ/г породы; T<sub>max</sub> — температура, при которой отмечается наибольшая интенсивность выхода УВ в пределах пика S<sub>2</sub>; GP = S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub> — нефтегенерационный потенциал породы, мг УВ/г породы; PI = S<sub>1</sub>/(S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub>) — индекс продуктивности, мг УВ/г породы; HI = S<sub>2</sub>/C<sub>орг</sub> 100% — водородный индекс, мг УВ/г C<sub>орг</sub>.

Атомное соотношение H/C<sub>орг</sub> в образцах после экспериментов в среде СКВ выше, чем в исходной породе, что подтверждает более высокое содержание углеводородов в составе ОВ доманиковых пород после воздействия на них СКВ [54].

Групповой состав извлекаемых из пород экстрактов до и после автоклавных экспериментов приведен в табл. 2.

Экстракты, извлеченные из доманиковых пород до и после воздействия на них СКВ, по своему

**Таблица 2.** Групповой состав экстрактов из доманиковых пород до и после автоклавных экспериментов

Объект	Групповой состав экстрактов, мас. %				
	насыщенные УВ	ароматические УВ	смолы	асфальтены	карбены/карбоиды
Ромашкинское месторождение (образец 1)					
Исходный	14.81	19.17	37.00	29.02	0.00
После опыта	33.91	14.33	13.49	23.78	14.49
Тавельское месторождение (образец 2)					
Исходный	10.09	20.99	47.78	21.14	—
После опыта	21.39	25.61	35.89	17.11	—
Бавлинское месторождение (образец 3)					
Исходный	23.60	15.04	35.22	26.14	—
После опыта	17.83	7.69	52.97	21.5	—

групповому составу подобны тяжелым нефтям [55]. В отличие от нефти «tight oil», сланцевая нефть, образованная в результате разложения керогена и деструкции высокомолекулярных битуминозных компонентов высокоуглеродистых пород Ромашкинского и Тавельского месторождений под воздействием СКВ, характеризуется высоким содержанием смол (13.49 и 35.89%) и асфальтенов (23.78 и 17.11%), соответственно, хотя их содержание в продуктах опытов снижается. В составе нефти увеличивается почти в два раза содержание насыщенных углеводородов. Наблюдаются и некоторые различия: содержание ароматических углеводородов в образце 1 несколько снижается, а в образце 2 — увеличивается. Обращает на себя внимание крайне высокое содержание смол (52.87%) и асфальтенов (21.10%) в сланцевой нефти из низкоуглеродистой породы Бавлинского месторождения, при снижении в ее составе насыщенных и ароматических углеводородов, что возможно связано с более полным извлечением из породы сорбированных на поверхности минералов высокомолекулярных битуминозных компонентов. Не следует исключать и потери легких фракций в процессе эксперимента и анализа, ввиду малого содержания ОВ в породе.

Наряду с жидкими углеводородами в составе образованной в СКВ нефти из доманиковой породы Ромашкинского месторождения присутствуют высокоуглеродистые твердые вещества типа карбенов/карбоидов. Их образование возможно связано с интенсивным разложением структуры керогена, содержание которого достаточно высокое в данной породе, по сравнению с другими образцами пород (22.17 против 9.38 и 1.07 мг УВ/г породы) [56, 57].

Относительное содержание различных типов соединений в насыщенных фракциях углеводородов, по данным хромато-масс-спектрометрии [51–53] представлено в табл. 3. Установлено, что нормальные и изопреноидные алканы (72.03–85.15%), арилизопреноиды (4.12–17.24%) и тритерпаны (5.04–6.67%) являются основными компонентами насыщенных фракций экстрактов из исходных образцов пород Ромашкинского, Тавельского и Бавлинского месторождений. Концентрирование в насыщенных фракциях ароматических арилизопреноидов обусловлено наличием длинных алкильных цепей изопреноидного строения у ароматического бензольного кольца. Меньшие доли приходятся на моноароматические стероиды (2.87–5.88%) и стераны (0.79–1.47%). Воздействие на породу суб-

**Таблица 3.** Относительное количество различных типов соединений в насыщенных фракциях доманиковых пород до и после автоклавных экспериментов

Соединения (характеристические ионы)	Содержание в образцах, отн. %	
	исходный	после опыта
Ромашкинское месторождение (образец 1)		
<i>n</i> -Алканы и изопреноиды ( <i>m/z</i> 57 + 113)	72.03	85.71
Стераны ( <i>m/z</i> 217 + 218 + 259)	0.79	0.34
Тритерпаны ( <i>m/z</i> 191)	5.04	1.51
Арилизопреноиды ( <i>m/z</i> 133 + 134)	17.24	11.99
Моноароматические стероиды ( <i>m/z</i> 253)	4.90	0.54
Тавельское месторождение (образец 2)		
<i>n</i> -Алканы и изопреноиды ( <i>m/z</i> 57 + 113)	73.39	93.25
Стераны ( <i>m/z</i> 217 + 218 + 259)	1.41	0.32
Тритерпаны ( <i>m/z</i> 191)	5.28	4.21
Арилизопреноиды ( <i>m/z</i> 133 + 134)	14.04	0
Моноароматические стероиды ( <i>m/z</i> 253)	5.88	2.22
Бавлинское месторождение (образец 3)		
<i>n</i> -Алканы и изопреноиды ( <i>m/z</i> 57 + 113)	85.15	93.25
Стераны ( <i>m/z</i> 217 + 218 + 259)	1.19	0.72
Тритерпаны ( <i>m/z</i> 191)	6.67	5.28
Арилизопреноиды ( <i>m/z</i> 133 + 134)	4.12	0.00
Моноароматические стероиды ( <i>m/z</i> 253)	2.87	0.75

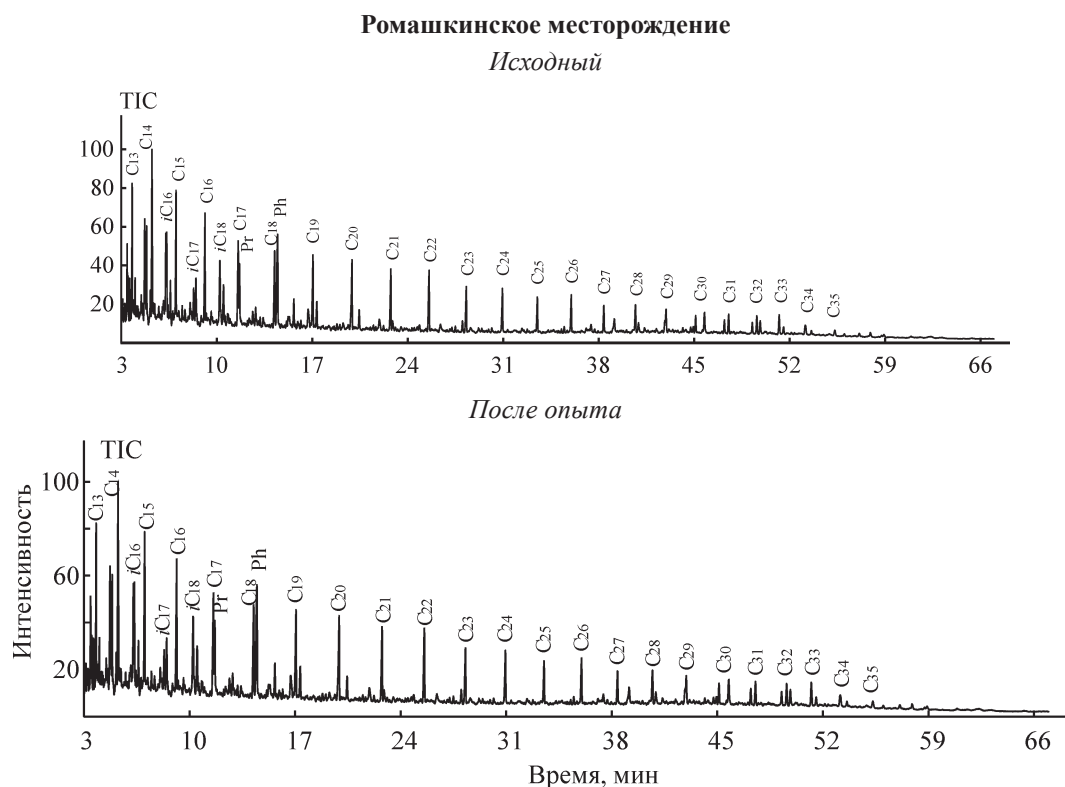
и СКВ приводит к изменению относительного количества различных типов соединений, в частности, содержание нормальных и изопреноидных алканов увеличивается до 85.71–93.25%, а содержание стеранов, тритерпанов, арилизопrenoидов и моноароматических стероидов снижается под воздействием СКВ.

В работе [58] нами указано, что арилизопrenoиды концентрируются как в насыщенной, так и ароматической фракциях, вследствие наличия у бензольного кольца изопреноидных алкильных цепей. Причем арилизопrenoиды с низкой молекулярной массой элюируются предпочтительно с насыщенными углеводородами, а высокомолекулярные гомологи концентрируются в ароматической фракции. Показатель AIR, представляющий собой отношение суммы арилизопrenoидов  $C_{13}$ – $C_{17}$  к их высокомолекулярным гомологам  $C_{18}$ – $C_{22}$  по данным работы [59] характеризует изменение стабильности зоны сероводородного заражения при осадконакоплении ОВ. Для образца породы из Ромашкинского месторождения данный показатель составляет 1.96, для Тавельского — 1.86 и Бавлинского — 0.35. В работе [58] сравнительное исследование образцов пород из доманиковых и доманикоидных отложений показало определенное сходство и некоторые отличия в

относительном содержании алканов нормального и изопреноидного строения, а также в составе высших биомаркеров: стеранов, гопанов и арилизопrenoидов. Это позволило сделать вывод, что исследованные флюиды из доманиковых и доманикоидных формаций территории Татарстана генетически едины по своей природе, но претерпели разные условия преобразования исходного ОВ и возможно влияние миграционных процессов. С учетом ранее полученных выводов можно полагать, что влияние разных процессов на преобразование ОВ доманиковых отложений на территории Татарстана и находящейся в них нефти определяют разное содержание в них углеводородов различных групп и их молекулярно-массовое распределение.

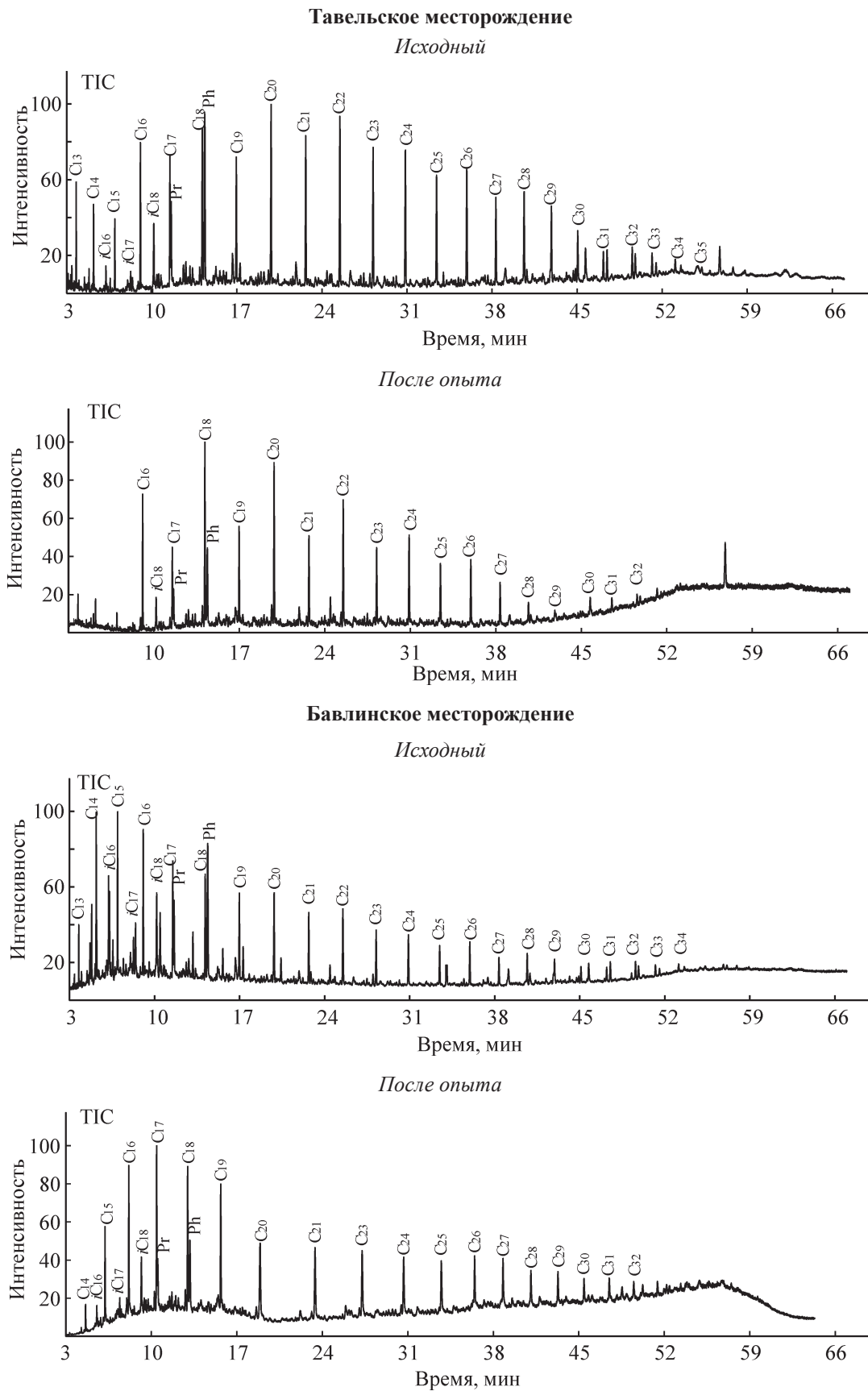
Хроматограммы насыщенных углеводородов по полному ионному току (ТIC) и молекулярно-массовое распределение по характеристическим ионам алканов и изопреноидов ( $m/z$  57 + 113), стеранов ( $m/z$  217), тритерпанов ( $m/z$  191) и арилизопrenoидов ( $m/z$  133) до и после автоклавных экспериментов представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Обозначение тритерпановых, стерановых и моноароматических стероидов на рис. 2 и 3 представлены в табл. 4.

Характерной особенностью исходных образцов пород Ромашкинского и Тавельского месторождений



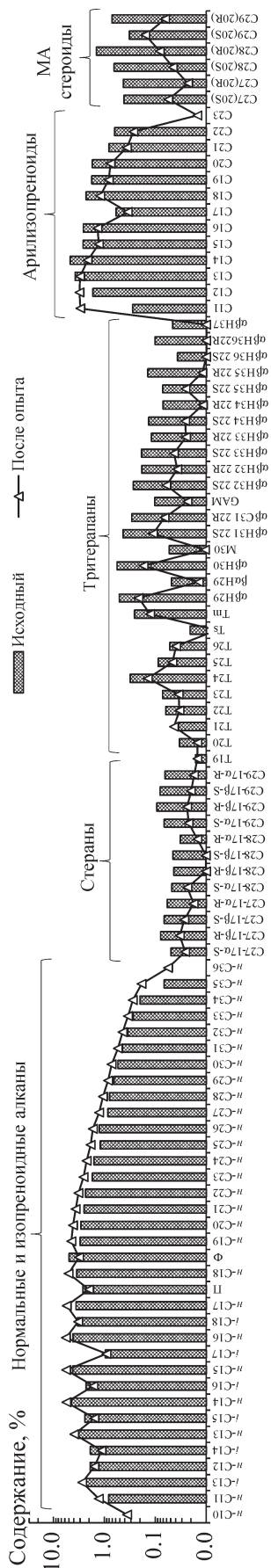
**Рис. 2.** Хроматограммы насыщенных фракций доманиковых пород до и после автоклавных экспериментов по общему ионному току (ТIC)



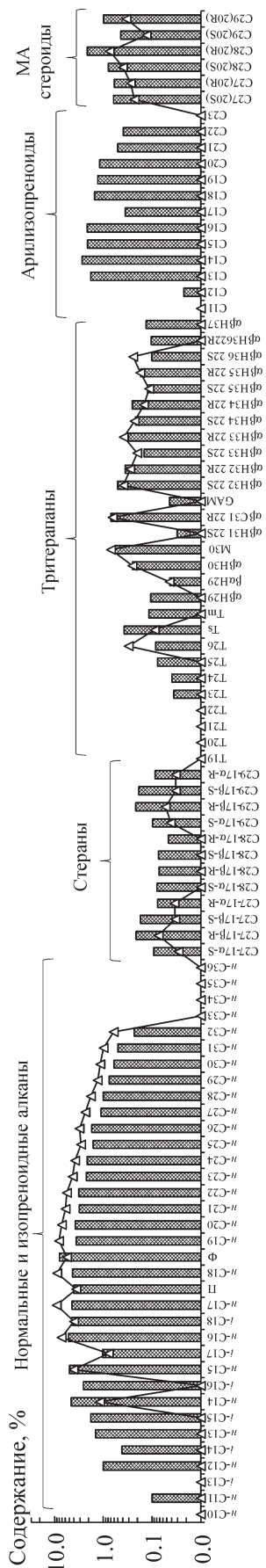


**Рис. 2.** Хроматограммы насыщенных фракций доманиковых пород до и после автоклавных экспериментов по общему ионному току (ТІС) (*продолжение*).

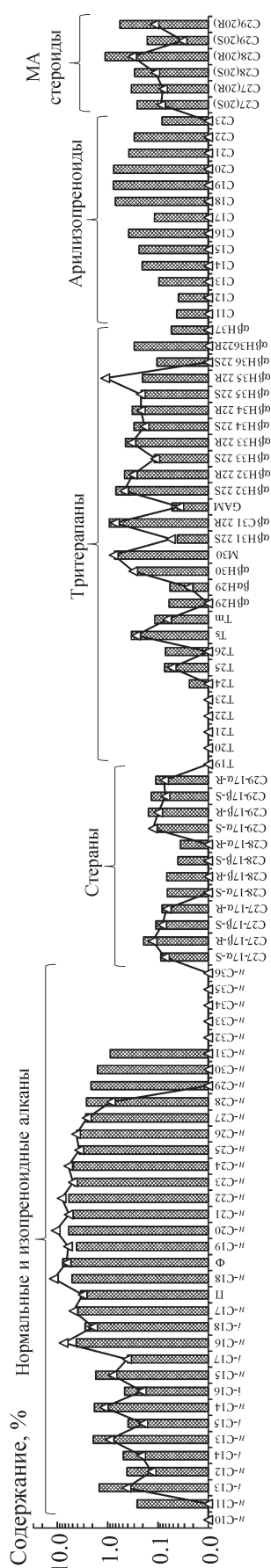
**Ромашкинское месторождение**



**Тавельское месторождение**



**Бавлинское месторождение**



**Рис. 3.** Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов и изопреноидов, стеранов, тригептанов и арилизопреноидов насыщенных фракций до и после автоклавных экспериментов.

**Таблица 4.** Обозначение тритерпановых, стерановых и моноароматических стероидов

Обозначение	Наименование соединения
<b>Тритерпаны (<i>m/z</i> 191)</b>	
T <sub>n</sub>	Терпан
T <sub>s</sub>	17 $\alpha$ -метил, 18 $\alpha$ H (22,29,30-триснорметилгопан)
T <sub>m</sub>	18 $\alpha$ -метил, 17 $\alpha$ H (22,29,30-триснорметилгопан)
H <sub>n</sub>	Гопан (17 $\alpha$ , 21 $\beta$ )
M <sub>n</sub>	Морентан (17 $\alpha$ , 21 $\beta$ )
<b>Стераны (<i>m/z</i> 217 + 218 + 259)</b>	
C27-17 $\alpha$ -S	14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ –Холестан 20S (C27)
C27-17 $\beta$ -R	14 $\beta$ , 17 $\beta$ –Холестан 20R (C27)
C27-17 $\beta$ -S	14 $\beta$ , 17 $\beta$ –Холестан 20S (C27)
C27-17 $\alpha$ -R	14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ –Холестан 20R (C27)
C28-17 $\alpha$ -S	24-Метил-14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ -Холестан 20S (C28)
C28-17 $\beta$ -R	24-Метил-14 $\beta$ , 17 $\beta$ -Холестан 20R (C28)
C28-17 $\beta$ -S	24-Метил-14 $\beta$ , 17 $\beta$ -Холестан 20S (C28)
C28-17 $\alpha$ -R	24-Этил-14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ -Холестан 20S (C29)
C29-17 $\alpha$ -S	24-Этил-14 $\beta$ , 17 $\beta$ -Холестан 20R (C29)
C29-17 $\beta$ -R	24-Этил-14 $\beta$ , 17 $\beta$ -Холестан 20S (C29)
C29-17 $\beta$ -S	24-Этил-14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ -Холестан 20R (C29)
<b>Моноароматические стероиды (<i>m/z</i> 253)</b>	
C27(20S)	5 $\beta$ моноароматический холестеран 20S (C27) моноароматический диахолестан 20S (C27)
C27(20R)	5 $\beta$ моноароматический холестеран 20R (C27) моноароматический диахолестан 20R (C27) 5 $\alpha$ холестеран 20S (C27)
C28(20S)	5 $\beta$ моноароматический эргостан 20S (C28) моноароматический диаэргостан 20S (C28)
C28(20R)	5 $\beta$ моноароматический эргостан 20R (C28) моноароматический диаэргостан 20R (C29) 5 $\beta$ моноароматический ситостан 20S (C29) моноароматический диаситостан 20S (C29)
C29(20S)	5 $\alpha$ моноароматический ситостан 20S (C29)
C29(20R)	5 $\alpha$ моноароматический эргостан 20R (C29) 5 $\alpha$ моноароматический ситостан 20R (C29) 5 $\beta$ моноароматический ситостан 20R (C29) моноароматический диаситостан 20R (C29)

является преобладание в них низкомолекулярных алканов ряда  $n$ -C<sub>14</sub>–C<sub>16</sub>, в то время как в породе Бавлинского месторождения преобладают более высокомолекулярные гомологи ряда  $n$ -C<sub>16</sub>–C<sub>24</sub>. Обращает на себя внимание преобладание четных алканов в насыщенной фракции продуктов опыта с породой Тавельского месторождения.

Воздействие СКВ на образцы доманиковых пород приводит к деструкции всех имеющихся изомеров стеранов, тритерпанов и моноароматических стероидов. В преобразованных насыщенных фракциях Ромашкинского и Бавлинского месторождения увеличивается содержание алканов состава C<sub>10</sub>–C<sub>16</sub> и C<sub>16</sub>–C<sub>24</sub>, соответственно. В породе Тавельского

месторождения увеличивается концентрация и более высокомолекулярных *n*-алканов состава C<sub>17</sub>–C<sub>32</sub>. Полученные результаты свидетельствуют, во-первых, об активном dealкилировании ароматических колец смолисто-асфальтеновых веществ и керогена в ходе проведенных экспериментов, а также о крекинге длинноцепочечных *n*-алканов с образованием более низкомолекулярных алканов, что согласуется с результатами исследований [58, 59].

Данные по относительному содержанию углеводородов и серосодержащих соединений в ароматических фракциях до и после автоклавных экспериментов представлены в табл. 5.

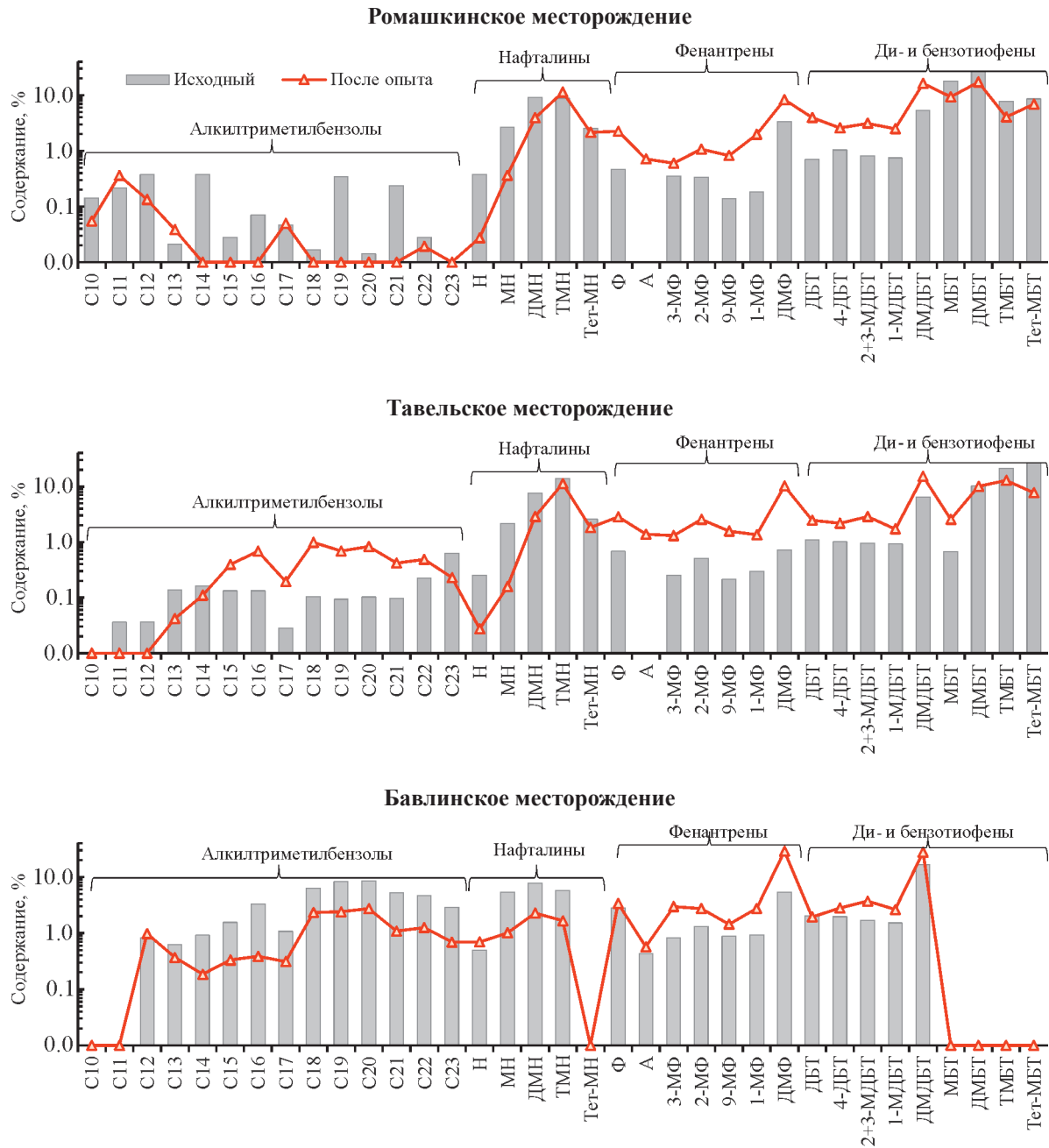
Состав ароматических фракций пород Ромашкинского и Тавельского месторождений практически идентичен: основную долю занимают бензотиофены (58.51–59.41%), нафталины (24.00–26.51%) и дибензотиофены (9.84–10.41%), в меньшем количестве содержатся фенантрены (2.67–4.77%) и арилизопреноиды (1.91–1.98%). В составе породы Бавлинского месторождения ароматические соединения расположены в следующем порядке: арилизопреноиды (44.21%) > дибензотиофены (23.86%) > нафталины (19.41%) > фенантрены (12.51%). Соединения группы бензотиофенов в составе данной породы и вовсе отсутствуют. В преобразованных продуктах харак-

тер распределения ароматических углеводородов в породах изменяется в сторону уменьшения содержания нафталинов и бензотиофенов и увеличения содержания дибензотиофенов и фенантронов по мере увеличения температуры и давления эксперимента. Отличительной особенностью преобразованных в СКВ образцов пород Тавельского месторождения является увеличение содержания арилизопреноидов с 1.91 до 5.06%.

Молекулярно-массовое распределение ароматических углеводородов доманиковых пород до и после автоклавных экспериментов по характерным ионам представлены на рис. 5. В исходных ароматических фракциях пород Ромашкинского и Тавельского месторождений преобладают концентрации моно-, этил-, три- и тетраметилзамещенных бензотиофенов (МБТ, ДМБТ, ТМБТ и Тет-МБТ) и нафталинов (МН, ДМН, ТМН, Тет-МН). В меньших концентрациях находятся дибензотиофен (ДБТ) и фенантрен (Ф) и их моно- и дизамещенные гомологи (МДБТ, ДМДБТ и МФ и ДМФ). Воздействие на данные образцы пород СКВ способствует увеличению доли арилизопреноидов ряда C<sub>15</sub>–C<sub>21</sub> и всех идентифицированных гомологов фенантрена и дибензотиофена. В ароматической фракции исходного образца низкоуглеродистой породы Бавлинско-

**Таблица 5.** Относительное количество различных типов соединений в ароматических фракциях до и после автоклавных экспериментов

Соединения (характеристические ионы)	Содержание в образцах, мас. %	
	исходный	после опыта
Ромашкинское месторождение		
Арилизопреноиды ( <i>m/z</i> 133 + 134)	1.98	0.70
Нафталины ( <i>m/z</i> 128 + 142 + 156 + 170)	24.00	17.80
Фенантрены ( <i>m/z</i> 178 + 192 + 206)	4.77	15.68
Бензотиофены ( <i>m/z</i> 147 + 161 + 175)	59.41	37.45
Дибензотиофены ( <i>m/z</i> 184 + 198 + 212)	9.84	28.37
Тавельское месторождение		
Арилизопреноиды ( <i>m/z</i> 133 + 134)	1.91	5.06
Нафталины ( <i>m/z</i> 128 + 142 + 156 + 170)	26.51	16.20
Фенантрены ( <i>m/z</i> 178 + 192 + 206)	2.67	21.20
Бензотиофены ( <i>m/z</i> 147 + 161 + 175)	58.50	30.08
Дибензотиофены ( <i>m/z</i> 184 + 198 + 212)	10.41	27.46
Бавлинское месторождение		
Арилизопреноиды ( <i>m/z</i> 133)	44.21	13.04
Нафталины ( <i>m/z</i> 128 + 142 + 156 + 170)	19.41	5.64
Фенантрены ( <i>m/z</i> 178 + 192 + 206)	12.51	42.64
Дибензотиофены ( <i>m/z</i> 184 + 198 + 212)	23.86	38.68



**Рис. 4.** Молекулярно-массовое распределение арилизопреноидов, нафталинов, фенантронов, дибензотиофенов и бензотиофенов ароматических фракций до и после автоклавных экспериментов.

го месторождения преобладают арилизопреноиды состава  $C_{16}$ – $C_{23}$  и нафталины ряда МН, ДМН и ТМН.

Выявленные особенности изменения состава ароматических фракций, преобразованных в СКВ, свидетельствуют о том, что преобразование ОВ, включая кероген, сопровождается отрывом трициклических и гетероциклических серосодержащих ароматических фрагментов от поликонденсированных структур и их накоплением в ароматических фракциях продуктов экспериментов.

Деструктивные процессы преобразования высокомолекулярных битуминозных компонентов и продуктов разложения керогена доманиковых пород в СКВ сопровождаются образованием в заметных концентрациях углеводородных ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ , *изо*- $C_4H_{10}$ ) и неорганических ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ) газов, концентрационное распределение которых представлено на рис. 6.

Наибольшая доля в составе газов, генерируемых в процессе преобразования ОВ исследуемых образ-

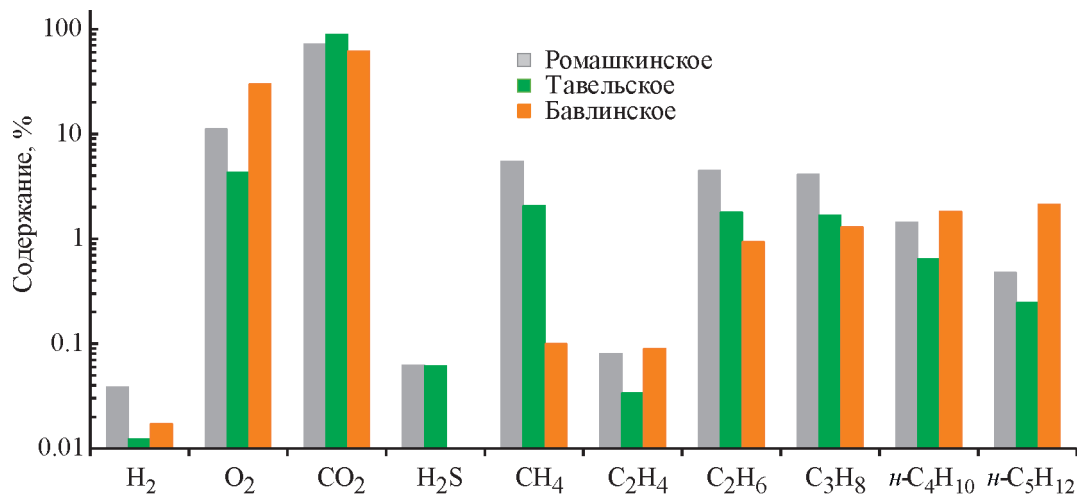


Рис. 5. Состав газов, образованных из образцов пород в автоклавных экспериментах.

цов в автоклавных опытах под воздействием СКВ при температуре 374°C приходится на CO<sub>2</sub>, содержание которого составляет от 61 до 89%, а также O<sub>2</sub> с содержанием от 4 до 30%. Диоксид углерода известен в основном в своем газообразном состоянии, т. е. в качестве углекислого газа с простой химической формулой CO<sub>2</sub>. В таком виде он существует в нормальных условиях — при атмосферном давлении и «обычных» температурах. Но при повышенном давлении, свыше 5.85 МПа, этот газ превращается в жидкость. В условиях автоклавных экспериментов CO<sub>2</sub>, можно полагать, находится в сверхкритическом состоянии (критические параметры –31°C и 7.37 МПа) [62]. В сверхкритическом состоянии CO<sub>2</sub> с одной стороны, растворяется в нефти, снижая ее вязкость и плотность, с другой стороны, вместе с воздействием СКВ способствует увеличению порового объема керогена и разрыву его структурного скелета, что, в свою очередь, будет приводить к более интенсивному извлечению удерживаемой в порах нефти [62]. Кроме того, образуемый CO<sub>2</sub> может участвовать в образовании угольной кислоты, которая эффективно растворяет карбонаты и алюмосиликаты, способствуя увеличению порового пространства и проницаемости плотных доманиковых пород [62]. Наличие в составе газов свободных молекул O<sub>2</sub> указывает, с одной стороны, на деструкцию кислородсодержащих связей ОВ, с другой стороны — на выделение кислорода из СКВ. Наибольшие различия между исследуемыми образцами доманиковых пород наблюдаются в составе генерируемых углеводородных газов под влиянием СКВ. Среди углеводородных газов максимальные концентрации приходятся на CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, и меньшие концентрации — на n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Состав газов, образованных в аналогичных условиях из

карбонатно-кремнистой породы Тавельского месторождения и карбонатной породы Бавлинского месторождения характеризуется преобладанием этана и пропана (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) над содержанием метана (CH<sub>4</sub>). Образование углеводородных газов свидетельствует об отрыве алифатических фрагментов из ОВ по радикально-цепному механизму [63]. Установлено, что наиболее интенсивное газообразование соответствует породе Ромашкинского месторождения — 2.65%. Аналогичные условия экспериментов с образцами пород Тавельского и Бавлинского месторождений привели к низкому выходу газовой фазы — 0.5 мас. %, что скорее всего связано с разным содержанием в породе органического вещества.

Наличие в реакционной среде H<sub>2</sub> представляет особый интерес, поскольку, указывает, на протекание процессов дегидрирования органических соединений. В небольших количествах наблюдается образование H<sub>2</sub>S в количестве 0.06 мас. % в экспериментах с образцами высокоуглеродистых пород Ромашкинского и Тавельского месторождений, что указывает на деструктивные процессы преобразования ОВ по серосодержащим связям.

### Заключение

Результаты экспериментального исследования по преобразованию трех образцов битуминозных доманиковых пород Ромашкинского, Тавельского и Бавлинского месторождений в реакционной среде СКВ (374°C и 22.4–24.6 МПа) позволили сделать нижеследующие выводы.

Отличительной особенностью исследуемых образцов доманиковых пород является различный минеральный состав, содержание и состав ОВ, наличие нерастворимого керогена типа II, остаточный

нефте- и газогенерационный потенциал которых не реализован полностью.

Воздействие СКВ на породы позволяет реализовать нефте- и газогенерационный потенциал пород с образованием углеводородов нефтяного ряда и органических и неорганических газов. Показано, что воздействие СКВ на образцы пород приводит к деструкции высокомолекулярных битуминозных компонентов нефти (смола и асфальтенов) и керогена по алифатическим С—S- и С—С-связям с образованием n-алканов состава C<sub>10</sub>–C<sub>32</sub>, изомеров моно- и диметилзамещенных фенантронов и дибензотиофенов в составе экстрагируемых углеводородов, а также твердых углистых веществ типа карбенов-карбонидов. В составе извлекаемой преобразованной в СКВ нефти снижается содержание стеранов, терпанов, моноароматических стероидов, нафталинов, арилизопреноидов и бензотиофенов.

Деструктивные процессы преобразования высокомолекулярных битуминозных компонентов и разложения керогена пород в СКВ сопровождаются образованием в заметных концентрациях углеводородных (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) и неорганических (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) газов, которые являются эффективными растворителями и экстрагентами, способствующими разжижению высокомолекулярных битуминозных компонентов ОВ и их более полному извлечению из плотных доманиковых пород.

### Финансовая поддержка

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90112. Г. П. Каюкова принимала участие в консультациях по этапам проведения работ и при обсуждении полученных результатов в рамках государственного задания Института органической и физической химии им. Арбузова ФНЦ «Казанский научный центр» РАН.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

*Насырова Зухра Рамисовна*, аспирант, м.н.с.  
E-mail: nzs95@yandex.ru,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1110-9752>

*Каюкова Галина Петровна*, вед.н.с., д.х.н. E-mail: kayukova@iopc.ru,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5707-7370>

*Мухамедьярова Алия Наильевна*, инженер-исследователь E-mail: anm03@list.ru,  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3366-1978>

*Ричард Джимасбе*, аспирант, м.н.с. E-mail: oiltchad91@gmail.com,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8208-8602>

*Гареев Булат Ирекович*, инженер-исследователь,  
E-mail: bulat@gareev.net,  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7346-3722>

*Вахин Алексей Владимирович*, с.н.с., к.т.н. E-mail: vahin-a\_v@mail.ru,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5168-7063>

### Список литературы

1. Liu Z., Meng Q., Dong Q., Zhu J., Guo W., Ye S., Liu R., Jia J. Characteristics and resource potential of oil shale in China // *Oil Shale*. 2017. V.34. N 1. P. 15–41. <https://doi.org/10.3176/oil.2017.1.02>
2. US Energy Information Administration. Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States // *Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States*: Washington, DC. N June. 2013. 76 p.
3. Jia J., Bechtel A., Liu Z., Strobl S. A. I., Sun P., Sachsenhofer R. F. Oil shale formation in the Upper Cretaceous Nenjiang Formation of the Songliao Basin (NE China): Implications from organic and inorganic geochemical analyses // *Intern. J. Coal Geology*. 2013. V. 113. P. 11–26. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.03.004>
4. Hu M., Cheng Z., Zhang M., Liu M., Song L., Zhang Y., Li J. Effect of calcite, kaolinite, gypsum, and montmorillonite on huadian oil shale kerogen pyrolysis // *Energy and Fuels*. 2014. V. 28. N 3. P. 1860–1867. <https://doi.org/10.1021/ef4024417>
5. Lai D., Zhan J., Tian Y., Gao S., Xu G. Mechanism of kerogen pyrolysis in terms of chemical structure transformation // *Fuel*. 2017. V. 199. P. 504–511. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.013>
6. Fuhr B. J., Holloway L. R., Reichert C., Barua S. K. Component-type analysis of shale oil by liquid and thin-layer chromatography // *J. of Chromatographic Science*. 1988. V. 26. N 2. P. 55–59. <https://doi.org/10.1093/chromsci/26.2.55>
7. Bhargava S., Awaja F., Subasinghe N. D. Characterisation of some Australian oil shale using thermal, X-ray and IR techniques // *Fuel*. 2005. V. 84. N 6. Spec. ISS. P. 707–715. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.11.013>
8. Aboulkas A., El harfi K., Nadifyine M., El bouadili A. Investigation on pyrolysis of Moroccan oil shale/plastic mixtures by thermogravimetric analysis // *Fuel Processing Technology*. 2008. V. 89. N 11. P. 1000–1006. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.03.011>

9. *Tao S., Tang D., Xu H., Liang J., Shi X.* Organic geochemistry and elements distribution in Dahuangshan oil shale, southern Junggar Basin: Origin of organic matter and depositional environment // *Intern. J. of Coal Geology*. 2013. V. 115. P. 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.05.004>
10. *Tissot B., Durand B., Espitalie J., Combaz A.* Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum // *AAPG Bulletin*. 1974. V. 58. N 3. P. 499–506. <https://doi.org/10.1306/83D91425-16C7-11D7-8645000102C1865D>
11. *Guan X.-H., Liu Y., Wang D., Wang Q., Chi M.-S., Liu S., Liu C. G.* Three-dimensional structure of a huadian oil shale kerogen model: An experimental and theoretical study // *Energy & Fuels*. 2015. V. 29. N 7. P. 4122–4136. <https://doi.org/10.1021/ef502759q>
12. *Behar F., Lorant F., Lewan M.* Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite // *Organic Geochemistry*. 2008. V. 39. N 1. P. 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.10.007>
13. *al Sandouk-Lincke N. A., Schwarzbauer J., Volk H., Hartkopf-Fröder C., Fuentes D., Young M., Littke R.* Alteration of organic material during maturation: a pyrolytic and infrared spectroscopic study of isolated bisaccate pollen and total organic matter (Lower Jurassic, Hils Syncline, Germany) // *Organic Geochemistry*. 2013. V. 59. P. 22–36. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.03.006>
14. *Craddock P. R., Le Doan T. Van., Bake K., Polyakov M., Charsky A. M., Pomerantz A. E.* Evolution of kerogen and bitumen during thermal maturation via semi-open pyrolysis investigated by infrared spectroscopy // *Energy & Fuels*. 2015. V. 29. N 4. P. 2197–2210. <https://doi.org/10.1021/ef5027532>
15. *Agrawal V., Sharma S.* Molecular characterization of kerogen and its implications for determining hydrocarbon potential, organic matter sources and thermal maturity in Marcellus Shale // *Fuel*. 2018. V. 228. P. 429–437. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.053>
16. *Pan L., Dai F., Huang J., Liu S., Li G.* Study of the effect of mineral matters on the thermal decomposition of Jimsar oil shale using TG-MS // *Thermochemica Acta*. 2016. V. 627–629. P. 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.01.013>
17. *Li S., Yue C.* Study of different kinetic models for oil shale pyrolysis // *Fuel Processing Technology*. 2004. V. 85. N 1. P. 51–61. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00097-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00097-3)
18. *Zhang Y., Han Z., Wu H., Lai D., Glarborg P., Xu G.* Interactive matching between the temperature profile and secondary reactions of oil shale pyrolysis // *Energy and Fuels*. 2016. V. 30. N 4. P. 2865–2873. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00227>
19. *Li N., Yan B., Xiao X. M.* A review of laboratory-scale research on upgrading heavy oil in supercritical water // *Energies*. 2015. V. 8. N 8. P. 8962–8989. <https://doi.org/10.3390/en8088962>
20. *Закирова З. Р., Малова Ю. Н., Гарипова Л. Р., Мухаметзянова А. А., Ибрагимова Д. А., Петров С. М.* Акватермолиз альтернативных источников нефти в условиях сверхкритического состояния воды // *Вестник Казанского Технологического Университета*. 2017. Т. 20. № 5. С. 30–33.
21. *Бекетова А. Б., Касенова Ж. М.* Современное состояние развития сверхкритических флюидных технологий // *Вестник ЕНУ Им. ЛН Гумилева*. 2012. № 4. P. 249–255.
22. *Антипенко В. Р., Каюкова Г. П., Абдрафикова И. М.* Состав продуктов гидротермально-каталитической конверсии асфальтита Спиридоновского месторождения // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 1. С. 54–63. <https://doi.org/10.1134/s0028242119010040> [*Antipenko V. R., Kayukova G. P., Abdrafikova I. M.* Composition of Hydrothermal–Catalytic Conversion Products of Asphaltite from the Spiridonovskoe Oilfield // *Petrol. Chemistry*. V. 59. N 1. P. 48–56. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010043>].
23. *Petrukhina N. N., Kayukova G. P., Romanov G. V., Tumanyan B. P., Foss L. E., Kosachev I. P., Musin R. Z., Ramazanova A. I., Vakhin A. V.* Conversion processes for high-viscosity heavy crude oil in catalytic and noncatalytic aquathermolysis // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2014. V. 4. P. 30–37. <https://doi.org/10.1007/s10553-014-0528-y>
24. *Федяева О. Н., Востриков А. А.* Перспективы использования сверхкритической воды в качестве химически активной и экологически безопасной среды для переработки тяжелого углеводородного сырья // *Вестник РФФИ*. 2017. Т. 1. № 1. P. 114–127. <https://doi.org/10.22204/2410-4639-2017-093-01-114-127>
25. *Савельев В. В., Головкин А., Камьянов В. Ф.* Влияние условий предварительной механоактивации горючих сланцев на выход и состав продуктов при термоллизе в среде воды // *Известия Томского политехнического ун-та. Инжиниринг Георесурсов*. 2013. Т. 323. № 3. С. 52–59.
26. *Каюкова Г. П., Михайлова А. Н., Kosachev I. P., Eskin A. A., Morozov V. I.* Effect of the natural minerals pyrite and gematite on the transformation of Domanik rock organic matter in hydrothermal processes // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. N 1. P. 24–33. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010080> [*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>].
27. *Vakhin A. V., Mukhamatdinov I. I., Aliev F. A., Kudryashov S. I., Afanasiev I. S., Petrashov O. V., Sitnov S. A., Chemodanov A. E., Varfolomeev M. A., Nurgaliev D. K.* Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part II—changes in composition of aromatic hydrocarbons // *Petroleum Science and Technology*. 2018.



- <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514412>
28. *Закиева Р. Р., Петров С. М., Васильев Э. Р., Каюкова Г. П., Баширцева Н. Ю.* Влияние углеродистых добавок на превращения высокомолекулярных компонентов нефти в сверхкритической воде // Известия Уфимского НИЦ РАН. 2020. № 1. С. 94–99.
  29. *Simoneit B. R. T.* Hydrothermal Petroleum // In book «Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate» 2018. P. 1–35.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-54529-5\\_16-2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-54529-5_16-2)
  30. *Kayukova G. P., Mikhailova A. N., Khasanova N. M., Morozov V. P., Vakhin A. V., Nazimov N. A., Sotnikov O. S., Khisamov 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. V. 2018. P. 1–15. <https://doi.org/10.1155/2018/9730642>
  31. *Mikhailova A. N., Kayukova G. P., Vakhin A. V., Eskin A. A., Vanduykova I. I.* Composition features of hydrocarbons and rocks of Domanic deposits of different oil fields in the Tatarstan territory // *Petroleum Science and Technology*. 2019. V. 37. N 4. P. 374–381.  
<https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1547757>
  32. *Kayukova G. P., Mikhailov A. N., Kosachev I. P., Morozov V. P., Vakhin A. V.* Hydrothermal transformations of organic matter of carbon-rich domanic rock in carbon dioxide environment at different temperatures // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. P. 278–290.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544120030093> [Каюкова Г. П. Михайлова А. Н., Косачев И. П., Морозов В. П., Вахин А. В. Гидротермальные превращения органического вещества высокоуглеродистой доманиковой породы при разных температурах в углекислотной среде // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. №. 3. С. 307–320. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030090>].
  33. *Рокосова Н. Н.* Исследование первичных нафтоидов экспериментального гидротермального разложения сапропелитовых углеродистых пород. Дис... к.х.н. Институт химии нефти СО РАН, 2000.
  34. *Funazukuri T., Yokoi S., Wakao N.* Supercritical fluid extraction of Chinese Maoming oil shale with water and toluene // *Fuel*. 1988. V. 67. N 1. P. 10–14.  
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90004-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90004-X)
  35. *Yanik J., Yüksel M., Sağlam M., Olukçu N., Bartle K., Frere B.* Characterization of the oil fractions of shale oil obtained by pyrolysis and supercritical water extraction // *Fuel*. 1995. V. 74. N 1. P. 46–50.  
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)P4329-Z](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)P4329-Z)
  36. *Harfi K. El., Bennouna C., Mokhlisse A., Chanaa M. Ben., Lemee L., Joffre J., Ambles A.* Supercritical fluid extraction of Moroccan (Timahdit) oil shale with water // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999. V. 50. N 2. P. 163–174.  
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00028-5).
  37. *Luik Lea H. L.* Extraction of fossil fuels with sub-and supercritical water // *Energy Sources*. 2001. V. 23. N 5. P. 449–459.  
<https://doi.org/10.1080/009083101300058462>
  38. *Mandal P. C., Goto M., Sasaki M.* Removal of nickel and vanadium from heavy oils using supercritical water // *J. of the Japan Petroleum Institute*. 2014. V. 57. N 1. P. 18–28. <https://doi.org/10.1627/jpi.57.18>
  39. *Wang S., Guo Y., Wang L., Wang Y., Xu D., Ma H.* Supercritical water oxidation of coal: Investigation of operating parameters' effects, reaction kinetics and mechanism // *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92. N 3. P. 291–297.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.010>
  40. *Guo Y., Wang S. Z., Xu D. H., Gong Y. M., Ma H. H., Tang X. Y.* Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. V. 14. N 1. P. 334–343.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.08.012>
  41. *Kang Z., Zhao Y., Yang D.* Review of oil shale in-situ conversion technology // *Applied Energy*. 2020. V. 269. № August 2019. P. 115–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115121>
  42. *Crawford P. M., Biglarbigi K., Dammer A. R., Knaus E.* Advances in world oil shale production technologies // *Proceedings — SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. 2008. V. 6. P. 4101–4111.  
<https://doi.org/10.2118/116570-ms>
  43. *Crawford P. M., Killen J. C.* New Challenges and Directions in Oil Shale // *Am. Chem. Soc.* 2010. V. 1032. P. 21–60. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1032.ch002>
  44. *Crawford P. M., Knaus E.* Secure fuels from domestic resources: the continuing evolution of america's oil shale and tar sands industries (profiles of companies engaged in domestic oil shale and tar sands resource and technology development) // *US Department of Energy: Washington. DC, USA*. 2007.
  45. *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>
  46. *Kayukova G. P., Mikhailova A. N., Gareev B. I., Nasyrova Z. R., Vakhin A. V.* Composition and distribution of microelements in rocks, extracts, and asphaltenes from domanic deposits of various lithological types of romashkino oilfield // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 6. P. 576–587.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544121060086> [Каюкова Г. П., Михайлова А. Н., Гареев Б. И., Насырова З. Р., Вахин А. В. Состав и распределение микроэлементов в породах, экстрактах и асфальтенах из доманиковых отложений разных литолого-фациальных типов Ромашкинского месторождения // *Нефтехимия*. 2021. Т. 1. №. 1. С. 57–69. <https://doi.org/10.1134/S2782385721010065>]
  47. *Nasyrova Z., Galina K., Yaroslav O., Aleksey M., Nafis N., Alexey V.* Changes in Structural Group Composition of Asphaltenes and Carbene-Carboids of the Domanic Shale in Sub- and Supercritical Water: FT-IR Spectroscopy Data // *Sedimentary Earth*

- Systems: Stratigraphy, Geochronology, Petroleum Resources. 2019. P. 171–176.  
<https://doi.org/10.26352/D924F5029>
48. *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>
49. *Vandenbroucke M., Largeau C.* Kerogen origin, evolution and structure // *Organic Geochemistry*. 2007. V. 38. N 5. P. 719–833. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2007.01.001
50. *Vandenbroucke M.* Kerogen: from types to models of chemical structure // *Oil & Gas Science and Technology*. 2003. V. 58. N 2. P. 243–269.  
<https://doi.org/doi.org/10.2516/ogst:2003016>
51. *Fedyaeva O. N., Antipenko V. R., Vostrikov A. A.* Composition of oil fractions obtained in combined thermolysis of heavy sulfur-rich petroleum and oxidation of activated carbon with supercritical water–oxygen fluid // *Russian J. of Physic. Chemistry B*. 2018. V. 12. N 7. P. 1101–1111.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793118070035>
52. *Fedyaeva O. N., Antipenko V. R., Vostrikov A. A.* Peculiarities of Composition of Hydrocarbon and Heteroatomic Substances Obtained during Conversion of Kashpir Oil Shale in Supercritical Water // *Russian J. of Physic. Chemistry B*. 2017. V. 11. N 8. P. 1246–1254.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793117080036>
53. *Antipenko V. R., Grin'ko A. A., Melenevskii V. N.* Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene fractions of Usa oil // *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. N 3. P. 178–186.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544114030037>  
[*Антипенко В. Р., Гринько А. А., Меленевский В. Н.* Состав продуктов аналитического пиролиза фракций смол и асфальтенов Усинской нефти // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. N 3. С. 178–186.  
<https://doi.org/10.7868/S0028242114030034>].
54. *Brunner G.* Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes // *J. of Supercritical Fluids*. 2009. V. 47. N 3. P. 373–381.  
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.002>
55. *Грушевенко Д. А., Кулагин В. А.* Нетрадиционная нефть: технологии, экономика, перспективы. М.: ИНЭИ РАН. 2019. 62 с.
56. *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. N 2. P. 149–161. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0685-2>
57. *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. N 5. P. 152–160.  
<https://doi.org/10.18799/24131830/2019/5/276>
58. *Kayukova G. P., Nasyrova Z. R., Mikhailova A. N., Kosachev I. P., Aliev F. A., Vakhin A. V.* Composition of Oil after Hydrothermal Treatment of Carbonate–Siliceous and Carbonate Domanic Shale Rocks // *Processes*. 2021. V. 9. N 10. P. 1798. <https://doi.org/10.3390/pr9101798>
59. *Schwark L., Frimmel A.* Chemostratigraphy of the posidonia black shale, SW-Germany: II. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using aryl isoprenoid distributions // *Chemical Geology*. 2004. V. 206. N 3–4. P. 231–248.
60. *Deng S., Wang Z., Gu Q., Meng F., Li J., Wang H.* Extracting hydrocarbons from Huadian oil shale by sub-critical water // *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92. N 5. P. 1062–1067.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.001>
61. *Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А., Мокеев М. В.* Экспериментальное моделирование катагенеза средневожского горючего сланца // *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*. 2012. V. 11. № 215. P. 18–22.
62. *Kiryachek V. G., Kolomijchenko O. V., Klinkov N. N., Kornelis K., Nichiporenko V. M., Chernov A. A., Guber O., Parkhomenko A.* Method of extraction of oil-kerogen containing reservoirs and technological complex for its implementation // *Patent RU. N 2671880*. 2018.
63. *Fedyaeva O. N., Vostrikov A. A., Shishkin A. V., Sokol M. Y.* Transformation of lignin under uniform heating. I. Gasification in a flow of water vapor and supercritical water // *J. of Supercritical Fluids*. 2019. V. 148. P. 84–92.  
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.03.001>