

УДК 537.635+537.638

## ОЦЕНКА МЕТОДОМ ЭПР ВЛИЯНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ХАРАКТЕР ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И МИНЕРАЛЬНОЙ МАТРИЦЫ БИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ

© 2024 г. Г. П. Каюкова<sup>1,2</sup>, Н. М. Хасанова<sup>1</sup>, А. Н. Михайлова<sup>1,\*</sup>,  
З. Р. Насырова<sup>1</sup>, А. В. Вахин<sup>1</sup>

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

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

\* stasu07@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2023

После доработки 24.01.2024

Принята к публикации 27.02.2024

Работа посвящена применению метода электронного парамагнитного резонанса для исследования термохимических процессов преобразования органического вещества и минеральной матрицы битуминозной нефтесодержащей породы продуктивного пласта пермских отложений тяжелой нефти (Ашальчинское месторождение) при 350 и 600°C в водородной среде. Исследован образец исходной породы из интервала глубин 117.5–118.5 м до и после гидротермальной обработки 300°C в присутствии водной фазы. Анализ изменений интенсивности соответствующих спектров электронного парамагнитного резонанса показал, что, по сравнению с исходной породой, при повышении температуры до режима «нефтяного» окна 350°C интенсивность сигнала свободных органических радикалов (C<sub>350</sub>) увеличивается в 4 раза и после гидротермальной обработки — в 5 раз, что позволяет характеризовать нефтегенерационный потенциал породы при образовании жидких и газообразных углеводородов. При достижении режима «нефтегазового окна» (600°C) наличие органического углеродного радикала C<sub>600</sub> не зафиксировано, это дает основание полагать, что порода из продуктивных отложений пермского возраста при 350°C реализует свой потенциал нефтеобразования практически полностью. В породе после гидротермального эксперимента с повышением температуры пиролиза наблюдается постепенное уменьшение количества ионов Mn<sup>2+</sup> в кальците. В качестве сопутствующих соединений зафиксированы оксиды и гидроксиды железа, которые могут проявлять каталитические свойства в гидротермальных и пиролитических процессах. Наличие минералов железа и марганца с разной степенью окисления свидетельствует о неравновесных условиях, при которых порода изменялась. Таким образом, показано, что метод электронного парамагнитного резонанса может служить неразрушающим методом одновременного контроля состояния минерального состава и органического вещества пород.

**Ключевые слова:** пермские отложения; органическое вещество; гидротермальные и пиролитические преобразования; ЭПР-спектроскопия

DOI: 10.53392/27823857-2024-4-1-15; EDN: WHDAWS

Исследования отложений пермской системы и поиск новых путей их разработки становятся все более актуальными ввиду постепенного истощения ресурсов легких и средних нефтей [1–6]. Тяжелые высоковязкие нефти отличаются низким содержанием светлых фракций, высокими вязкостью, содержанием серы, азота и металлов, что делает проблемной их добычу и переработку на действующих нефтеперерабатывающих заводах [7–13]. В настоящее время

в Татарстане на Ашальчинском месторождении ведутся опытно-промышленные работы по применению паротеплового метода SAGD для добычи битуминозной нефти из песчаных отложений шешминского горизонта [7, 11]. В связи с вовлечением в разработку залежей тяжелых нефтей с применением тепловых технологий, получение информации об их генезисе и эволюции представляется важной задачей в плане разработки новых технологий и методов

их освоения, позволяющих также контролировать процессы, протекающие в пластах. С применением методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), которые широко используются в российской и мировой практике для исследования нефти, пород и термохимических превращений в углеводородных системах [2–5, 12–18], можно изучать и фиксировать различные эффекты и протекающие физико-химические превращения как органического вещества (ОВ), так и вмещающей породы.

Метод ЭПР основан на в резонансном поглощении электромагнитного излучения неспаренными электронами [19]. Свободные радикалы ( $R^*$ ), содержащие парамагнитные центры, являются одним из традиционных объектов изучения метода ЭПР [20]. Частным случаем являются органические молекулы, которые представляют собой органические свободные радикалы. Спектр ЭПР свободного радикала характеризуется шириной и формой поглощения. В работах [2, 3] показано, что парамагнитные центры (ПЦ) характеризуют состав карбонатной и сульфатной составляющих пород, наличие в них углефицированной органики, керогена. К наиболее типичным ПЦ, позволяющим идентифицировать условия образования пермских отложений в рассматриваемом регионе, согласно [3, 5], относятся парамагнитные центры от ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , ион-радикалов  $SO_3^-$ ,  $SO_2^-$ ,  $PO_2^-$ , радиационные  $E'$ -центры в кварце, углеродные радикалы  $C_{350}$  и  $C_{600}$ , которые образуются в процессах пиролиза образцов при температурах 350 и 600°C соответственно. Так, в работе [5] с применением метода ЭПР установлено, что характер последовательности обстановок осадконакопления в раннеказанских отложениях пермского возраста отражается на составе и вариациях парамагнитных центров  $Mn^{2+}$ ,  $SO_3^-$ ,  $SO_2^-$ ,  $PO_2^-$ ,  $C_{600}$ ,  $E'$ , что позволяет использовать их как фациальные и хемотратиграфические параметры корреляции геологических разрезов в пределах Волго-Камского региона.

В работах [21, 22] выявлены отличия карбонатных и карбонатно-кремнистых пород из доманиковых отложений Ромашкинского месторождения по содержанию в них ионов  $Mn^{2+}$ ,  $SO_3^-$ ,  $SO_2^-$ , а также ванадил-ионов ( $VO^{2+}$ ) и свободных радикалов. Установлено, что с увеличением температуры пиролиза в образцах пород наблюдается появление новых свободных органических  $R^*$ : в карбонатно-кремнистой породе из доманиковых отложений при 350°C, а в карбонатной породе из доманикоидных отложений при 600°C, что дает основание авторам полагать о разных потенциальных возможностях реализации нефтегенерационного потенциала пород доманиковых отложений с применением паротепловых и пи-

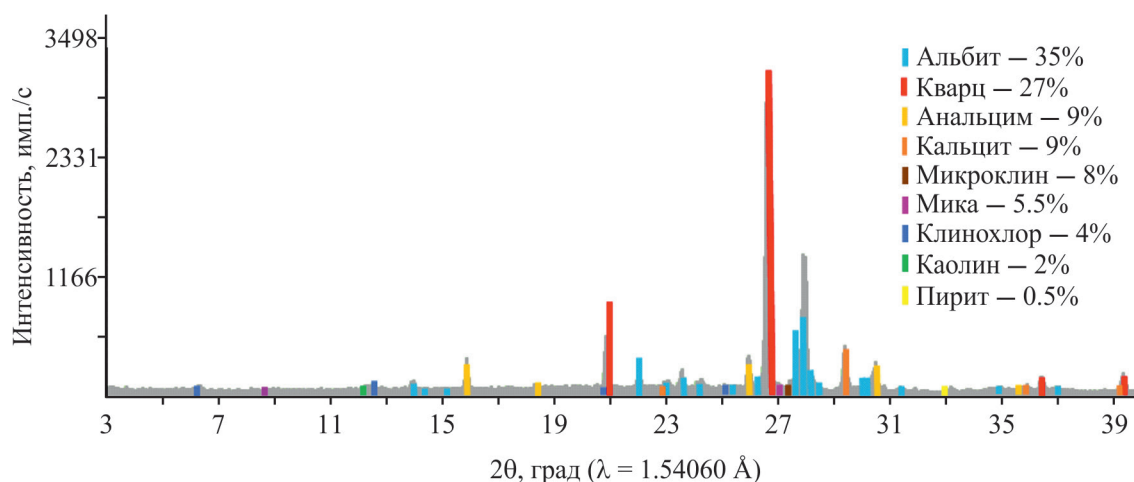
ролитических технологий при их освоении. В ряде работ [23–26] показано, что особую роль в снижении вязкости в процессах преобразования тяжелой нефти играют минералы в составе минеральных фаз пластов-коллекторов, ускоряя эти процессы за счет своих сорбционных и каталитических свойств. Однако исследования в основном проводятся на образцах нефтей из скважин, и мы мало знаем о реакциях превращения компонентов нефти и минералов пород в пористых средах пластов.

Цель данных исследований — оценить методом ЭПР глубину превращений ОВ в жидкие углеводороды в термохимических процессах, протекающих в минеральной матрице вмещающей породы, на основании изменений концентраций свободных органических радикалов и ионов минералов в составе данной породы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования — образец нефтесодержащей породы продуктивного пласта пермских отложений Ашальчинского месторождения тяжелой нефти из интервала глубин 117.5–118.5 м, расположенного на территории Татарстана, до и после его гидротермальной обработки [27]. Лабораторные эксперименты по гидротермальной обработке образца битуминозной породы проведены в лабораторном автоклаве емкостью 1 л фирмы Parf Instruments, США, при 300°C и давлении 9.5 МПа в течение 5 ч в среде  $CO_2$  в присутствии воды, содержание которой составляло 30% к весу взятой в эксперимент навески породы в количестве 200 г. Образцы породы предварительно очищали от механических и масляных загрязнений промывкой поверхности водой и ветошью, пропитанной ацетоном, и размельчали до размера 0.20–0.25 меш. В работе для экстракции образцов породы в аппарате Сокслета и для проведения жидкостно-адсорбционной хроматографии экстрактов использовались растворители: *n*-гексан, толуол, изопропанол, хлороформ, по квалификации относящиеся к «химически чистым», приобретенные в АО «ЭККОС-1».

По данным ретгеноструктурного анализа [27, 28] минеральный состав породы весьма неоднороден и состоит из [28]: альбита ( $NaAlSi_3O_8$ ) — 35%, минерал из группы цеолитов, содержащий кремний, алюминий, натрий, кислород; кварц ( $SiO_2$ ) — 27%; анальцима — 9%, минерал из группы водных цеолитов; кальцит ( $CaCO_3$ ) — 9%; микроклина — 8%, алюмосиликата калия; мика (слюда) — 5.5%; клинохлора — 4%, филлосиликата магния и алюминия с гидроксилом; каолинита (белая глина) — 2% и 0.5% пирита (рис. 1).



**Рис. 1.** Диффрактограмма нефтесодержащей породы из интервала глубин 117.5–118.5 м пермских отложений Ашальчинского месторождения [28].

Методом термического анализа изучено содержание ОВ и наличие тепловых эффектов в породе на приборе синхронного термического анализа STA 443 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) с программным обеспечением Netzsch Proteus Thermal Analysis под управлением ОС «Windows XP».

Исходные и извлеченные из реактора образцы пород подвергали экстракции в аппарате Сокслета смесью растворителей: хлороформ, толуол и изопропанол, взятых в равных соотношениях (1 : 1 : 1). Групповой состав экстрактов определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии путем разделения их на четыре фракции, аналогично «SARA» анализу [29]. Асфальтены предварительно осаждали из экстрактов в 40-кратном количестве алифатического растворителя *n*-гексана. Далее мальтены, оставшиеся после осаждения асфальтенов, разделяли жидкостно-адсорбционной хроматографией на  $Al_2O_3$ , прокаленным при 425°C, на насыщенные углеводороды, ароматические соединения и смолы [27, 28].

Анализ углеводородного состава насыщенных фракций проводили методом газовой хроматографии на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором в режиме линейного программирования от 100 до 300°C: в диапазоне от 50 до 150°C со скоростью подъема температуры 10 и 3°C мин от 150 до 300°C. Использовали капиллярную колонку длиной 25 м, диаметром 0.2 мм с неподвижной фазой PE-XLB (0.33 мкм). Температура испарителя — 300°C, температура детектора — 250°C. В качестве газа-носителя использовали гелий. Идентификация углеводородов выполнялась с использованием эталонной смеси *n*-алканов и литературных данных [27, 28].

Исследования микроэлементного состава образцов проводили на изотопном масс-спектрометре с ин-

дуктивно связанной плазмой iCAP Qc (ThermoFisher Scientific, Германия) [27]. В тefлоновые автоклавы дозаторами добавлялись концентрированная соляная, плавиковая и азотная кислота. Герметично закрытые автоклавы помещали в печь микроволнового разложения Mars 6 (SEM Corporation, США), в которой образцы разогревались до 210°C в течение 30 мин и выдерживались при этой температуре 30 мин. Более подробно методика проведения данного исследования описана в работе [30].

Для проведения термохимических исследований образцы породы растирались в агатовой ступке до однородного состояния, затем часть пробы помещали в полиэтиленовые ампулы, запаянные с одной стороны, для измерения спектров ЭПР образцов пород в исходном состоянии. Другую часть пробы породы в кварцевом стаканчике помещали в кварцевую трубку проточной пиролизической ячейки [18]. Исследования проводили в среде водорода, который поступал через газоподводящие линии, соединенные с генератором водорода «ЦветХром-16». Термохимическую активацию четырех образцов породы проводили одновременно в изотермическом режиме в две ступени при 350 и 600°C в течение 30 мин каждая. Продолжительность термического пиролиза в течение 30 мин достаточна для образования свободных радикалов при разрыве C–C- и C–H-связей соответственно. Первая температура является переходной между режимом высвобождения свободных и сорбированных углеводородов из породы, вторая — соответствует завершению процесса термической деструкции высокомолекулярных компонентов нефти и керогена с образованием новых свободных органических радикалов.

ЭПР спектры исходных и термоактивированных образцов пород получены на спектрометре

CMS-8400 при комнатной температуре на частоте 9.43 ГГц [18, 21]. Для регистрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ЭПР спектры снимали с разверткой магнитного поля при 360 мТл, а для регистрации парамагнитных центров ионов радикалов и минералов пород, содержащих ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{PO}_2^-$  при 140 мТл. При развертке магнитного поля 10 мТл фиксировали центральную линию  $\text{VO}^{2+}$  и линию свободных органических радикалов ( $\text{R}^*$ ) — угольного и углеводородного ряда. Свободный органический радикал в спектрах ЭПР представлен одиночной изотропной линией со спином  $S = 1/2$  с неразрешенной сверхтонкой структурой (СТС), возникающей в результате взаимодействия неспаренного электрона с окружающими протонами. В процессах термохимической обработки проб в водородной среде при температурах 350 и 600°C фиксировали образование органических радикалов, обозначенных  $\text{C}_{350}$  и  $\text{C}_{600}$  соответственно. Основные параметры спектров — интегральная интенсивность, форма, ширина резонансной линии,  $g$ -фактор, константы тонкой и СТС структуры. Помимо ширины интегральной интенсивности, основной характеристикой ЭПР спектров является  $g$ -фактор, характеризующий положение линии резонансного поглощения в спектре ЭПР. Это безразмерная величина, равная отношению магнитного момента электрона к полному моменту импульса, определяющая магнитный и угловой моменты заряженной частицы. Резонансное значение магнитного поля пропорционально  $g$ -фактору, что дает важную информацию об источнике сигнала и, следовательно, об электронной структуре вещества. Для свободного электрона со спиновым значением  $1/2$ , величина  $g$ -фактора = 2.0023. Для реальных частиц экспериментально определенное значение  $g$ -фактора может отличаться от 1, так и от 2, что обусловлено спин-орбитальной связью. Величина  $g$ -фактора свободного органического радикала чаще всего близка к значению 2.0023, а ширина линии для образцов разного состава изменяется в пределах 0.4–0.7 мТл.

Особенностью спектров СТС марганца, возникающей в результате взаимодействия магнитных моментов неспаренных электронов с магнитным моментом ядра, является то, что линия СТС расщепляется на шесть компонент, вследствие чего, полный магнитный момент обладает шестью магнитными значениями. Относительное содержание иона марганца  $\text{Mn}^{2+}$  в исследованных породах определяли по амплитуде реперной линии (линии слабого поля от секстета сверхтонкой структуры), нормированной на массу образца. Ширину линии определяли по точкам, максимальному и минимальному значениям интенсивности. Для измерения  $g$ -фактора в качестве

эталоны использовали ЭПР Li со спином ( $S = 1/2$ ) и  $g$ -фактором = 2.0023.

Следует отметить, что мерой количества неспаренных электронов является площадь сигнала, которую можно измерить с помощью опции двойного интегрирования, но для аналитической оценки необходим эталон. Однако в породе часто наблюдается перекрытие линий ЭПР ионов и радикалов от минералов и ОВ породы, что усложняет интерпретацию спектров и получение абсолютной оценки концентрации. Интенсивность линий ЭПР отдельных центров также напрямую зависит от содержания их носителя в породе. В процессе решения этой комплексной задачи для целей нефтегазовых технологий была создана целая технология ЭПР для неразрушающего контроля минералогического состава и ОВ горных пород, являющихся резервуарами нефти, битумов и газа. Поэтому, по мнению ряда авторов [31–33], приведенная к массе образца амплитуда линий, характерных ионов и радикалов может служить индикатором геологических процессов.

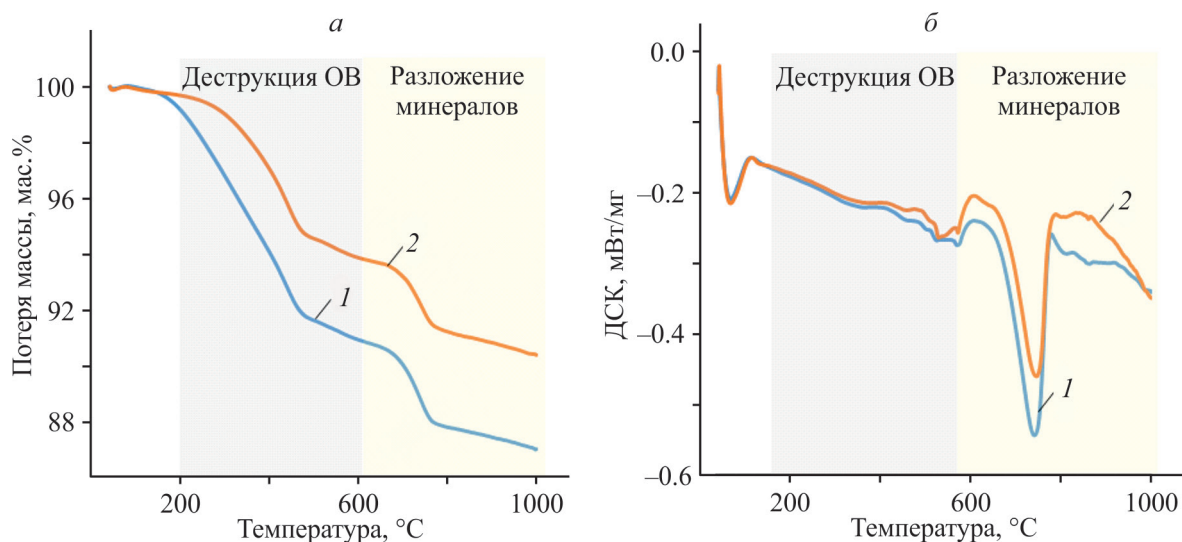
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Общая характеристика пород.** Содержание ОВ в исследованных образцах породы до и после гидротермального опыта и последующей экстракции оценивали методом термического анализа по потере массы образца в интервале температур 200–600°C [21, 22, 28]. Кривые ТГ/ДСК породы до (образец 1) и после гидротермальной обработки (образец 2) приведены на рис. 2.

Согласно полученным данным содержание ОВ в нефтесодержащей исходной породе (образец 1) составляет 9.12% (табл. 1), а после экстракции породы снижается до 2.12%, при этом в породе остается некоторая часть ОВ.

После гидротермальной обработки (образец 2) в породе содержание ОВ снижается до 6.82%, а в результате ее последующей экстракции — до 1.43%. Изменения в составе ОВ породы фиксируются в значениях фракционного показателя  $F$ , отражающего потери массы ОВ при 200–400°C ( $m_1$ ) к его потерям при 400–600°C ( $m_2$ ) [34]. Для исходной породы значение данного показателя достаточно высокое — 1.26, что указывает на то, что образец породы отобран из продуктивного интервала пласта пермских отложений. Низкое значение данного показателя отмечается для данной породы после экстракции (0.54 против 1.26), свидетельствует о том, что большая часть органики легко извлекается из породы органическими растворителями.

Гидротермальная обработка породы способствует более интенсивной деструкции высокомолекулярных



**Рис. 2.** Кривые ТГ (а) и ДСК (б) породы из интервала глубин 117.5–118.5 м пермских отложений Ашальчинского месторождения: 1 — исходная порода (образец 1); 2 — порода после гидротермального опыта (образец 2).

**Таблица 1.** Термический анализ образцов нефтесодержащей породы Ашальчинского месторождения до и после опытов

Номер объекта	Потери массы породы (мас%) в интервалах температур от 20 до 1000°C						$F^{**}$
	40–200	200–400	400–600	600–800	800–1000	$\Sigma\text{ОВ } m(200\text{--}600^\circ\text{C})$	
Исходная нефтесодержащая порода (образец 1)							
1	2.13	5.09	4.03	2.34	0.36	9.12	1.26
1*	0.52	0.74	1.38	2.97	0.06	2.12	0.54
Порода после гидротермального опыта: 300°C, 9.5 МПа (образец 2)							
2	0.31	3.63	3.19	2.66	0.84	6.82	1.14
2*	0.38	0.50	0.93	2.94	0.31	1.43	0.54

\* Порода после экстракции.

\*\*  $F = m_1(200\text{--}400^\circ\text{C})/m_2(400\text{--}600^\circ\text{C})$ .

компонентов. Однако значение показателя  $F$  после гидротермальной обработки и экстракции породы имеет то же самое значение, что и исходная порода после экстракции, то есть, в той и другой породе остается не извлекаемая органика, содержание которой составляет: 1.43 и 2.12% соответственно. Потери массы образцов в области 600–800°C, по всей видимости, связаны с изменениями кремнистых соединений, поскольку область фазового перехода кварца 500°C и выше. В обоих образцах эти потери происходят одинаково и не зависят от содержания ОВ и условий проведения гидротермального эксперимента. Данный процесс может сопровождать выщелачивание двухвалентного иона железа и его окисление, не препятствуя при этом образованию нерастворимого ОВ. Разложение карбонатов происходит около 900°C.

По групповому составу (табл. 2) в экстракте из породы, по сравнению с добытой из скважины неф-

ти, больше насыщенных углеводородов и асфальтенов, при меньшем содержании смол и ароматических соединений.

После гидротермальной обработки нефтесодержащей породы при 300°C, больших различий в составе экстракта, по сравнению с экстрактом из исходной породы, не выявлено. Можно отметить лишь небольшое увеличение содержания ароматических углеводородов при снижении содержания асфальтенов и насыщенных углеводородов, что указывает на слабое протекание деструктивных процессов в гидротермальном эксперименте, по-видимому, лишь по термически малоустойчивым N, S, O-связям высокомолекулярных компонентов.

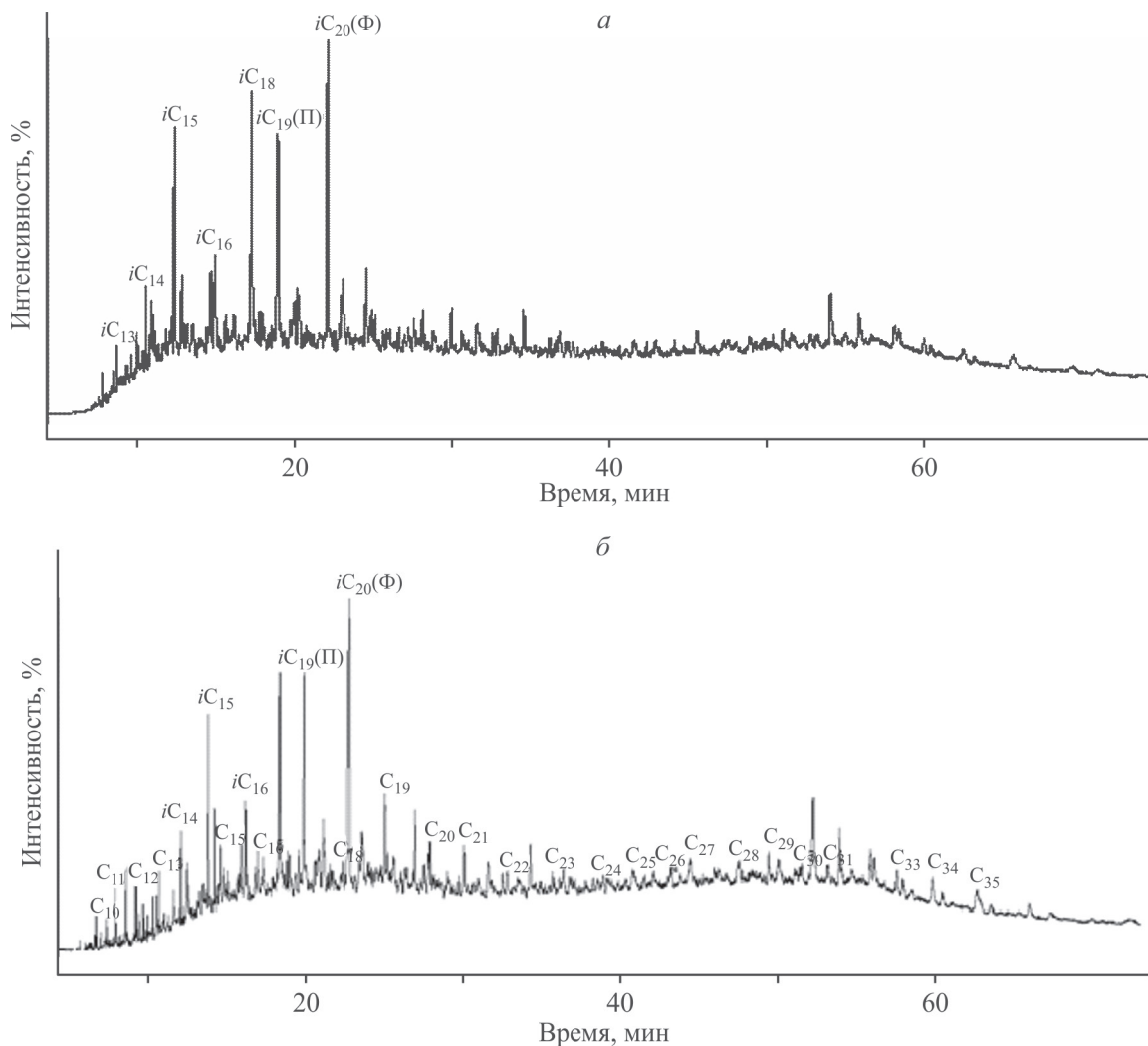
По химической классификации Ал.А. Петрова [35] экстракт из исходной породы (рис. 3, а), также, как и нефть, добываемая из скважин с применением парогравитационного метода аналога SAGD (Steam

**Таблица 2.** Групповой состав ашальчинской нефти и экстрактов из породы до и после гидротермального опыта при 300°C

Номер объекта	Выход экстракта, мас%	Групповой состав, мас%*			
		насыщенные углеводороды	ароматические соединения	Смолы	Асфальтены
Нефть из скважин					
1	—	26.83	39.02	28.78	5.37
Нефть из нефтесодержащей породы (экстракт)					
2	7.43	35.33	36.20	21.72	6.75
Нефть из нефтесодержащей породы после гидротермального опыта, 300°C, 9.5 МПа					
3	5.63	32.98	39.04	21.91	6.07

Assisted Gravity Drainage — термогравитационное дренирование пласта) [9, 11], относится к типу Б<sup>2</sup>, в котором *n*-алканы практически отсутствуют, преоб-

ладают алканы изопреноидного строения *iC*<sub>14</sub>–*iC*<sub>20</sub>. Технология SAGD применяется для повышения нефтеотдачи при добыче тяжелой нефти и битума и



**Рис. 3.** Хроматограммы насыщенных углеводородов из образцов породы пермских отложений Ашальчинского месторождения: *a* — исходная порода; *б* — порода после гидротермального опыта.

П — пристан (*iC*<sub>19</sub>), Ф — фитан (*iC*<sub>20</sub>).

представляет собой усовершенствованную форму паровой стимуляции, при которой в нефтяной пласт пробуривается пара горизонтальных скважин, и пар высокого давления непрерывно закачивается в верхний ствол скважины для нагрева нефти и снижения ее вязкости, в то время как нагретая нефть стекает в нижний ствол скважины, откуда откачивается.

Судя по хроматограмме (рис. 3, б), в нефти, экстрагируемой из породы после гидротермальной обработки, в заметных количествах присутствуют *n*-алканы состава C<sub>13</sub>–C<sub>35</sub>, среди невысоких пиков которых выделяются пики алканов изопреноидного строения состава *i*C<sub>14</sub>–*i*C<sub>20</sub>, как и на хроматограмме нефти из исходной породы. Почти в 1.5 раза снижается значение показателя  $K_i$  ( $(\Pi + \Phi/n-C_{17} + n-C_{18})$ ) с 9.73 до 6.70, вследствие увеличения содержания *n*-алканов состава C<sub>17</sub> и C<sub>18</sub> по сравнению с содержанием пристана (*i*C<sub>19</sub>) и фитана (*i*C<sub>20</sub>). Увеличение в продуктах опыта *n*-алканов указывает на протекание деструктивных процессов с образованием новых углеводородов. Но исходный тип нефти Б<sup>2</sup> не меняется, в ней сохраняется относительно высокая концентрация алканов изопреноидного строения, по сравнению с *n*-алканами.

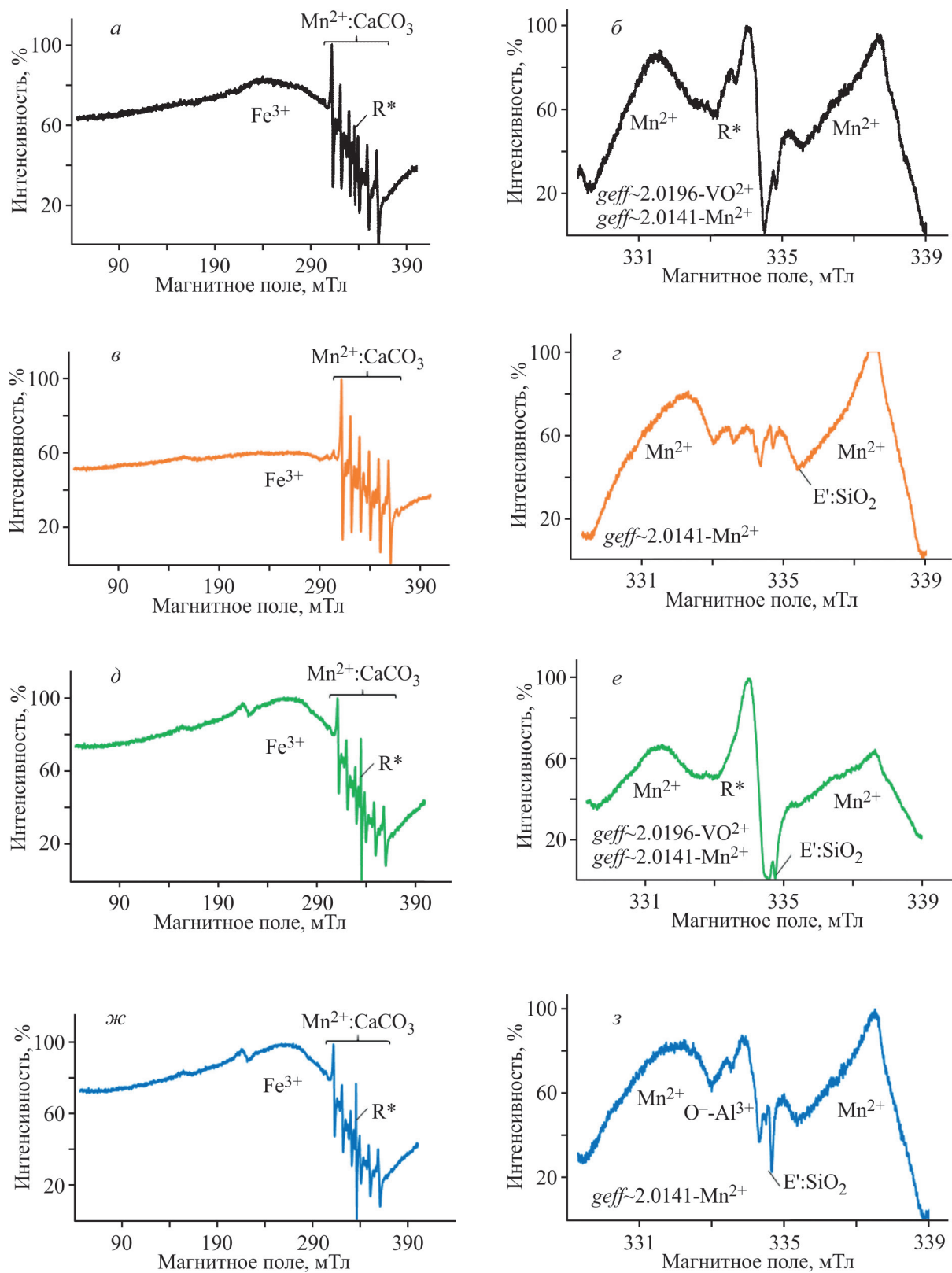
**Исследование исходных образцов пород методом ЭПР.** Результаты анализа ЭПР-спектров исходных образцов пород Ашальчинского месторождения до и после гидротермального опыта и экстракции представлены на рис. 4. Для идентификации минерального состава породы и анализа возможных изменений в составе ОВ в результате термических экспериментов обзорные спектры ЭПР образцов пород сняты с наибольшей разверткой магнитного поля 360 мТл. Радикальная область спектра в диапазоне 329.3–339.3 мТл характерна для проявления свободного углеродного радикала R\* и ванадил-иона VO<sup>2+</sup> в составе порфириновых комплексов [28, 36, 37]. Диапазон сканирования включал линию от VO<sup>2+</sup> и соседнюю линию от R\* — свободных радикалов, интенсивность сигналов которых рассчитывали по амплитуде их характеристических линий, приведенных к массе образца и одинаковому диапазону усиления, что позволяет сравнивать полученные экспериментальные результаты в относительных единицах.

В ЭПР спектре исходной породы (рис. 4, а, б) наблюдается широкая линия иона Fe<sup>3+</sup> ( $g \sim 2.1$ ), который присутствует в структуре оксидов или гидроксидов, и линия иона Fe<sup>3+</sup> ( $g \sim 4.3$ ) — в структуре кремнистых соединений. Наблюдаются также шесть линий сверхтонкой структуры СТС от взаимодействия неспаренного электрона иона Mn<sup>2+</sup> с ядерным спином ( $I = 5/2$ ) в структуре кальцита. Несмотря на то, что исходный образец породы отобран из

терригенных песчаных отложений пермского возраста, по данным ретгеноструктурного анализа, как указано было выше, в нем, помимо 27% кварца, присутствуют и другие минералы, среди которых 9% приходится на кальцит. Марганец в кальците присутствует исключительно в форме двухвалентной (Mn<sup>2+</sup>) изоморфной примеси [38, 39]. Кальцит одна из природных форм карбоната кальция (CaCO<sub>3</sub>) и широко распространен в земной коре. Кальцит и доломит входят в структуру и других породообразующих минералов. Характер изменения интенсивности примесного иона Mn<sup>2+</sup> в структуре карбонатов исследуемого образца породы оценивали по изменению интенсивности только одной низкополевой линии из шести компонент СТС, приведенных в одной шкале усиления.

В работе [27] в составе породы из продуктивного пласта пермских отложений на изотопном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой идентифицирован широкий ряд микроэлементов (МЭ): Ti, Fe, Cr, Mn, Co, V, Ni, Си, Sr, Y, Zr, Ba, Rb, La, Се, Nd (рис. 5). В наиболее высоких концентрациях в ней присутствует Fe (15606.91 ppm), Ti (1764.55 ppm), Mn (320.39 ppm), Sr (231.18 ppm), Ba (230.73 ppm). Железомарганцевые конкреции с преобладанием в химическом составе Fe и Mn — металлов переменной валентности, формируются на дне озер, океанов, в почвах и служат диагностическим признаком при изучении геохимических процессов, протекавших в нефтесодержащих пластах. В работах [2, 38] показано, что появление в рострах примесей новообразованного кальцита маркируется изменением формы спектра ЭПР двухвалентного марганца. Отличительной особенностью биогенного карбоната ростров является наличие в нем трехвалентной формы изоморфных примесей ионов марганца, локализованных, вероятно, в зонах контакта с ОВ.

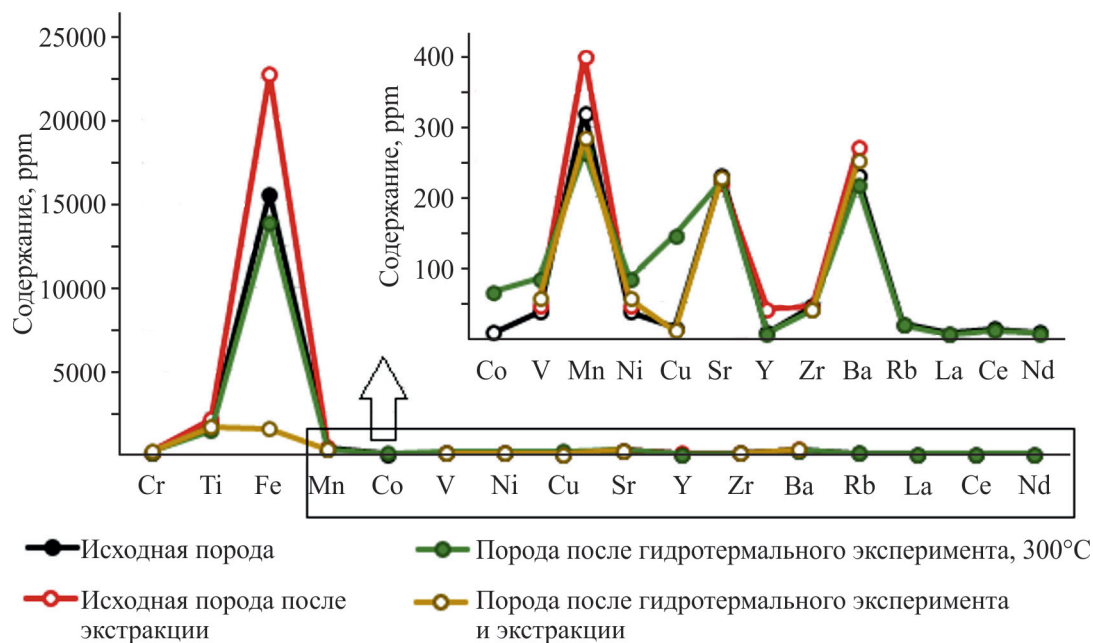
В заметных меньших концентрациях в исходной породе присутствуют V и Ni. Характер распределения ванадия и никеля в нефтях обусловлен как первичными процессами нефтеобразования (типом исходного ОВ и окислительно-восстановительными условиями его захоронения), так и вторичными преобразованиями углеводородов в недрах земли (гипергенезом, миграцией и катагенным преобразованием) [36, 37]. В исходном образце породы, помимо титана, наблюдается относительно высокая концентрация Sr и Ba. В свободном виде Sr в земной коре не встречается, он входит в состав многих минералов. В большей степени концентрируется в магматических породах и в карбонатных осадках. Стронций — постоянный спутник кальция в большинстве систем [40]. В гидротермальных условиях



**Рис. 4.** ЭПР спектры образцов пород в обзорном и радикальном диапазоне: *а, б* — исходная порода (образец 1); *в, г* — исходная порода после экстракции; *д, е* — порода после гидротермального опыта (образец 2); *ж, з* — порода после гидротермального опыта и экстракции.

$g_{\text{eff}}$  —  $g$ -фактор.





**Рис. 5.** Распределение МЭ в составе породы из продуктивного пласта Ашалчинского месторождения до и после гидротермальной ее обработки и экстракции по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

стронций концентрируется и образует самостоятельные минералы, в частности, широко распространенный целестин — сульфат стронция. В данной работе показано, что после экстракции из породы растворимой части ОВ концентрации Fe, Ti, Cr, Mn, Ni, Y, Ba увеличивается. Особенно заметно увеличение концентрации Fe и Mn. Концентрация Zr и Sr немного снижается, а концентрация Co, V, Cu, Rb, La, Ce, Nd снижается до следовых значений.

Как показано на рис. 5, в породе после гидротермального опыта в результате деструктивных процессов концентрация большинства МЭ снижается. В экстрагированной породе концентрация Ti, Fe, Cr, Mn, Ni, Y, Ba увеличиваются. Концентрация Sr находится на уровне исходной породы, а Co, V, Cu, Rb, La, Ce, Nd присутствуют в следовых концентрациях. Данные МЭ экстрагируются из породы вместе с извлекаемой органикой, так же как и ванадий [9].

В спектре ЭПР исходной породы (образец 1) между линиями СТС марганца имеется интенсивная линия  $R^*$  — свободного радикала с неразрешенной структурой парамагнитных центров в структуре кремнистых минералов и  $E'$  — центра в структуре кварца (рис. 3, б). Кварц ( $SiO_2$ ) является одним из самых широко распространенных минералов в осадочных отложениях. Для него, в основном, характерно наличие парамагнитных центров электронного и дырочного типа [40, 41]. В качестве основной структурной единицы дефектов, связанных с вакансией атома кислорода ( $E'$ -центров) в кварце принят фрагмент  $SiO_3^{3-}$  с электроном, захваченным

разорванной  $sp^1$ -орбиталью атома кремния. Большое разнообразие  $E'$ -центров в кварце обусловлено искажением электронной наноструктуры фрагмента  $SiO_3^{3-}$  от образующихся дефектов. В породе после экстракции углеводородов сигнал свободного радикала, ответственный за подвижную часть ОВ, исчезает (рис. 4, в, г). При этом усиливается сигнал ЭПР, характерный для  $Mn^{2+}$  в карбонатной части минерального вещества, что согласуется с увеличением концентрации Mn в породе после экстракции из нее органики, о чем, указано выше.

В образце породы 2 после гидротермального опыта, по сравнению с исходной породой, наблюдается повышение интенсивности линии  $C_{орг}$ , которая становится более четкой и основной в ЭПР спектре (рис. 4, д, е), что свидетельствует о протекании термических процессов, приводящих к изменениям парамагнитных центров в исследуемой системе.

В спектре образцов породы после экстракции происходит заметное снижение интенсивности линии  $C_{орг}$ , вследствие удаления из породы значительной части подвижной органики. Одновременно наблюдается и активация линии парамагнитного центра  $Al^{3+}-O-$  в структуре глинистых минералов, а также усиление линии  $E'-SiO_2$  в кварце после гидротермального эксперимента. Сигнал  $E'-SiO_2$  в кварце служит маркером радиоактивной чистоты, а также высокой степени кристалличности в данном случае. Установлено [41, 42], что примесь алюминия во второй сфере окружения участвует в формировании дырочных центров  $SiO_2$  в кварце. Ион-радикалы

$O-Al^{3+}$  в глинистых минералах и  $E'$  — в структуре кварца  $SiO_2$  характеризуют сингенетичность кремнистого минерального скелета породы, а сигнал свободного органического радикала имеет наложенный характер, и его отсутствие хорошо наблюдается после экстрагирования углеводородов из породы (рис. 4, ж, з). Отсутствие в спектре ЭПР-сигналов от примесных и собственных ион-радикалов в структуре кальцита может быть связано вторичными процессами кальцитизации и отсутствием взаимодействия с углеводородами. Следовый характер сигнала ЭПР ванадильного комплекса в структуре порфиринов может быть показателем температурных воздействий, которые провоцировали выщелачивание и изменение валентного состояния ванадия, например, образование  $V_2O_5$ . В образцах породы после экстракции углеводородов эффективное значение  $g$ -фактора равно  $\sim 2.0141$  и соответствует положению линии ЭПР марганца (рис. 4). В то же время можно отметить и следовое присутствие  $VO^{2+}$ . Наложение линии ЭПР ванадильного комплекса явно заметно, поскольку значение эффективного  $g$ -фактора стало больше  $\sim 2.0196$ .

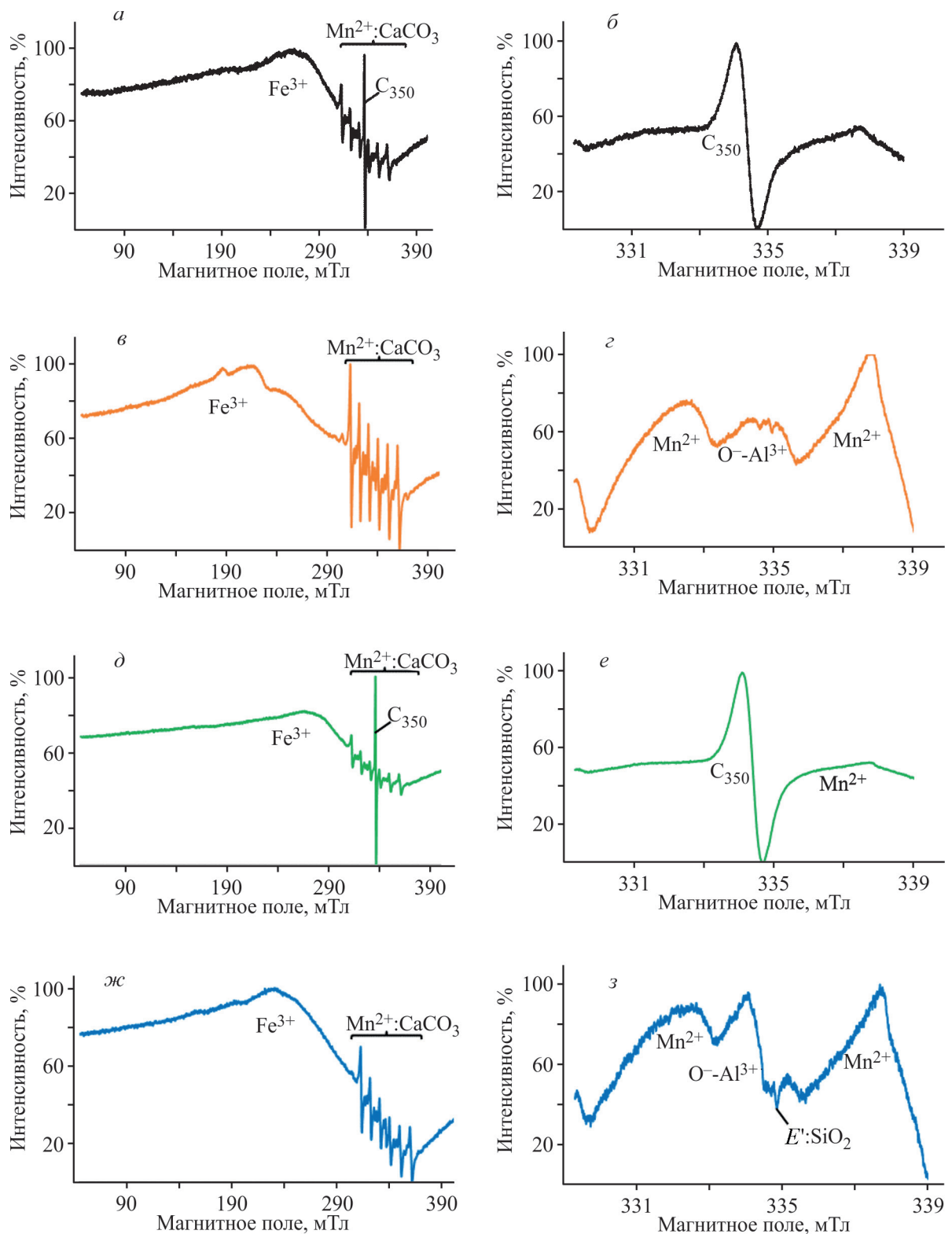
Таким образом, предварительная гидротермальная обработка породы при  $300^\circ C$  в водной среде интенсифицирует не только процессы деструкции ОВ с образованием свободных радикалов, но и процессы, приводящие к изменению содержания МЭ и состояния минералов породы.

**Исследование образцов пород после термохимической обработки при разных температурах.** В данной работе для изучения процессов преобразования ОВ непосредственно во вмещающей породе был использован метод ЭПР совместно с термохимической обработкой проб в водородной среде при температурах  $350^\circ C$  и  $600^\circ C$  в условиях, моделирующих искусственное созревание ОВ путем превращения его высокомолекулярных компонентов в жидкие углеводороды нефти и газы. ЭПР спектры образцов пород после воздействия на них температуры  $350^\circ C$  представлены на рис. 6, а температуры  $600^\circ C$  — на рис. 7 в таком же формате, что и на рис. 4. С увеличением температуры, как в исходной породе, так и в породе после предварительной гидротермальной обработки, происходит поэтапное уменьшение количества ионов  $Mn^{2+}$  в кальците (рис. 6, а, д). Это свидетельствует о процессах выщелачивания известковой составляющей с переходом марганца в более окисленную форму с образованием  $MnO_2$ , а также о процессах перекристаллизации и переотложения кальцита. Такой процесс часто наблюдается в продуктивных пластах месторождений при взаимодействии карбонатов с углеводородами [31–33, 43]. Незначительное

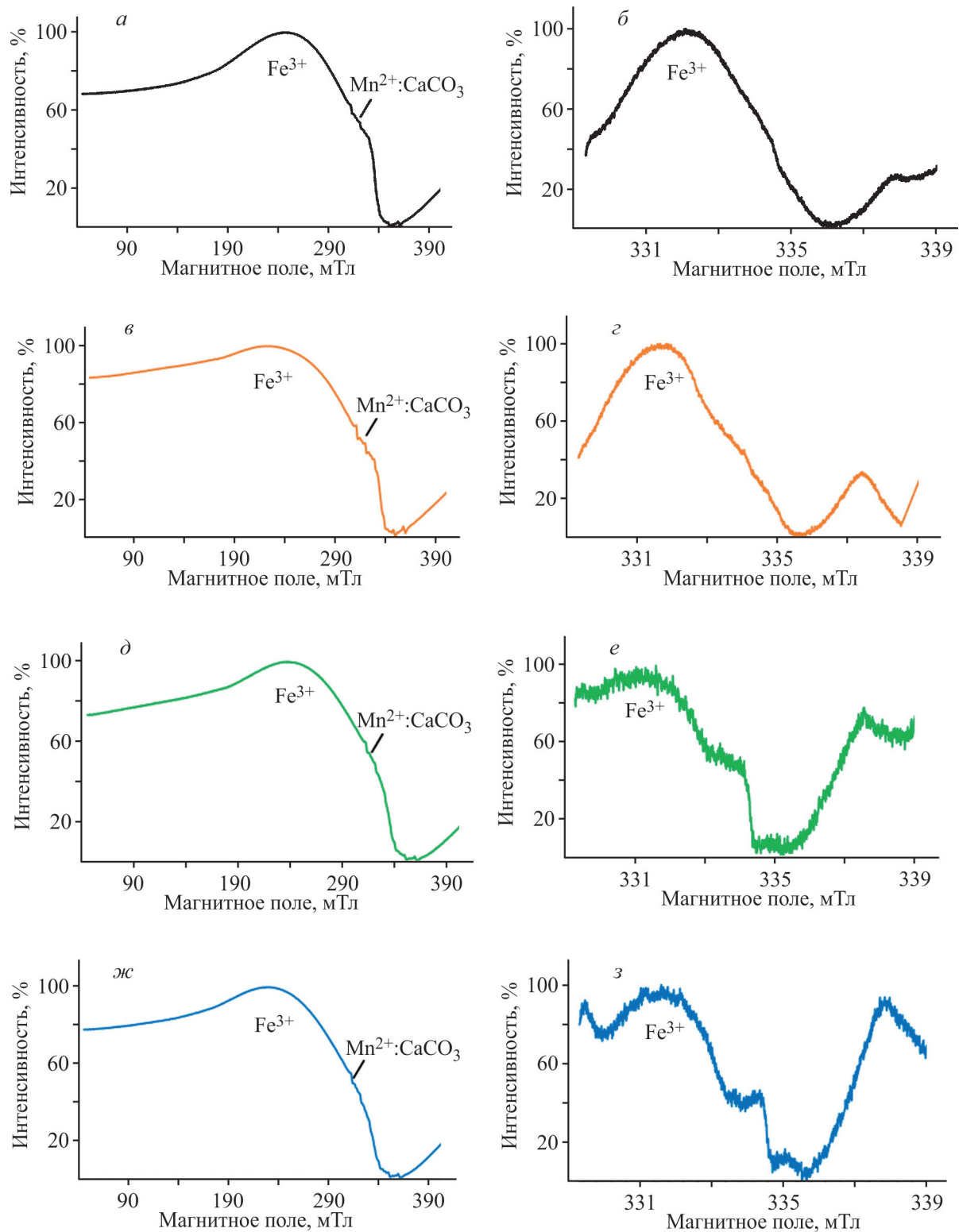
увеличение в ЭПР-спектрах интенсивности ионов  $Mn^{2+}$  в кальците после экстракции углеводородов из породы указывает на то, что порода без ОВ подвержена кальцитизации. Этот процесс усиливается при гидротермальном воздействии на породу и сопровождается захватом иона марганца в новообразованный кальцит [38].

Можно предположить, что в гидротермальном опыте выщелачивание кальцита в образце породы приводит к увеличению пористости и проницаемости породы. С другой стороны, экстрагирование углеводородов из породы сопровождается перекристаллизацией кальцита, и это может приводить, наоборот, к понижению пористости и проницаемости (рис. 6, в, ж). Согласно классическим представлениям в геологии нефти и газа, высокая продуктивность погребенных органогенных построек определяется благоприятным сочетанием ряда факторов: наличием карбонатного резервуара (ловушки), состоящего из кальцита (арагонита)  $CaCO_3$  или доломита  $CaMg(CO_3)_2$  с высокими коллекторскими свойствами, то есть, с большим пустотным пространством [43]. Однако, как показывают исследования [6, 10, 28, 43, 44], нефтесодержащие резервуары характеризуются крайней неоднородностью как литолого-фациального состава, так и пустотного пространства, что и подтверждается минеральным составом исследуемых образцов породы из отложений пермского возраста.

В процессе термохимической обработки образцов пород при температуре  $350^\circ C$  в исходной породе зафиксировано образование нового симметричного органического радикала  $C_{350}$  нефтяного ряда в результате разрыва связей  $C-C_0$ -связей в структуре ОВ, ширина линии которого определяется взаимодействием неспаренного электрона с ядерным спином протонов (рис. 6, а, б). Аналогичный сигнал присутствует и в спектре породы, предварительно подвергнутой гидротермальной обработке (рис. 6, д, е). Интенсивность данного сигнала характеризует генерационный потенциал ОВ породы при образовании жидких углеводородов. Однако, в экстрагированной породе после гидротермальной обработки интенсивность  $C_{орг}$  заметно снижается, но не исчезает полностью, как это имеет место в исходной породе (рис. 6, з), то есть, в породе присутствует органика, способная в данных условиях еще генерировать углеводороды. Это согласуется с данными термического анализа (табл. 1), что в образцах породы после экстракции остается около 2% неизвлеченной органики. В процессе термохимической обработки породы в условиях модельного эксперимента при температуре  $350^\circ C$  эта неизвлекаемая часть органики в исходном образце 1 подвергается термической деструкции с образованием легко извлекаемых угле-



**Рис. 6.** ЭПР спектры образцов пород после воздействия температуры 350°C в модельном эксперименте: *а, б* — исходная порода (образец 1); *в, г* — исходная порода после экстракции; *д, е* — порода после гидротермального опыта (образец 2); *ж, з* — порода после гидротермального опыта и экстракции.



**Рис. 7.** ЭПР спектры образцов породы после воздействия на них температуры  $600^{\circ}\text{C}$  в модельном эксперименте: *а, б* — исходная порода (образец 1); *в, г* — исходная порода после экстракции; *д, е* — порода после гидротермального опыта (образец 2); *ж, з* — порода после гидротермального опыта и экстракции.

водородов, поскольку в экстрагированном образце породы такой сигнал не зафиксирован. В то же время как в ЭПР спектре породы после гидротермального эксперимента сигнал от  $S_{орг}$  присутствует. Можно предположить, что в гидротермальном опыте при 300°C идут и процессы конденсации с образованием высокомолекулярных коксообразных веществ, которые могут оставаться в породе.

Следует отметить, что особенностью исследованных образцов породы из продуктивной зоны Ашальчинского месторождения является отсутствие в ЭПР спектрах интенсивного сигнала от ванадильного комплекса. В работе [45] нами показано, что при температуре 360°C ванадил-порфириновые структуры подвергаются деструкции, а высвобождаемые микроэлементы, в частности ванадий и никель, как и другие, перераспределяются между жидкой и твердой фазами породы пласта. По данным масс-спектрометрического исследования МЭ состава как в исходном образце породы, так и после его гидротермальной обработки V присутствует в концентрациях 84.74 и 86.45 ppm, но после экстракции углеводородов ванадий в породах отсутствует, поскольку он удаляется из нее вместе с органической частью.

При температуре 600°C нефтегенерационный потенциал породы из пермских отложений территории Татарстана, по всей видимости, исчерпан практически полностью, так как образование органического углеродного радикала при данной температуре пиролиза не выявлено, ни в исходном образце породы, ни после гидротермального опыта (рис. 7). В спектрах ЭПР фиксируются только интенсивные сигналы, указывающие на образование различных состояний ионов железа от ферромагнитного до металлического. В природных условиях образование скоплений железа происходит в различных минеральных формах и в разных обстановках: это оксиды и гидрок-

сиды железа (гематит, магнетит, гетит) и железистые хлориты, а также карбонаты (железный шпат, сидерит) и сульфаты и сульфиды (марказит, пирит, мельниковит). Окислы и гидроокислы марганца в природе обычно образуются вместе с окислами и гидроокислами железа из гидротермальных, грунтовых и поверхностных вод. При образовании ферромагнитного состояния иона железа с высокой спиновой плотностью создаются условия для его металлизации. С увеличением температуры железо теряет свои магнитные свойства. Карбонаты (железный шпат, сидерит), сульфаты и сульфиды, включая соединения Fe с Co, Ni и некоторыми редкоземельными металлами, переходят из магнитного состояния к немагнитному очень быстро, как только температура достигает определенного значения в пределах от 0 до 500°C [46, 47]. Это свидетельствует в пользу того, что металлы переменной валентности могут являться не только катализаторами термохимических процессов преобразования ОВ, но и диагностическим показателем геохимических процессов, протекающих в продуктивных пластах при применении тепловых методов добычи

Относительное содержание примесного иона  $Mn^{2+}$  в структуре кальцита в образцах породы (обр. 1–4) до и после модельных термохимических экспериментов при 350 и 600°C, определенное методом ЭПР, представлено в табл. 3 и на диаграмме (рис. 8).

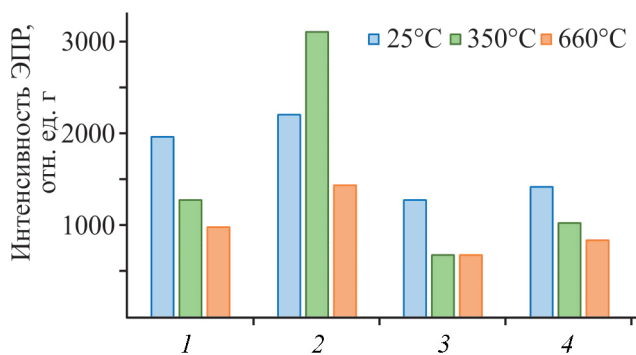
Из диаграммы следует (рис. 8), что термохимическая активация образцов пород в температурном диапазоне от 25 до 600°C сопровождается снижением интенсивности сигнала ЭПР, характеризующего содержание марганца, как и в исходной породе, так и после ее гидротермальной обработки.

После экстракции органики из породы подверженной гидротермальной обработке, в ее мине-

**Таблица 3.** Относительное содержание ионов  $Mn^{2+}$  в образцах породы из пермских отложений Ашальчинского месторождения

Объект*	$Mn^{2+}$ , отн. ед./г породы			$\Delta H^*$		
	25°C	350°C	600°C	25°C	350°C	600°C
Исходная порода (образец 1)						
1	1976.96	1286.03	925.78	1.09	1.26	1.13
2	2211.42	3122.88	1420.03	1.13	1.13	1.13
Порода после гидротермального опыта (образец 2)						
3	1287.33	683.67	677.16	1.09	1.23	1.06
4	1425.19	1039.00	840.76	1.09	1.09	1.10

\* Ширина линий примесного иона марганца в ЭПР спектрах: 1 — исходная порода; 2 — исходная порода после экстракции; 3 — порода после гидротермального опыта; 4 — порода после опыта и экстракции.



**Рис. 8.** Диаграмма изменения интенсивности низкополевой линии  $Mn^{2+}$  в ЭПР спектрах образцов пород из пермских отложений Ашалчинского месторождения. 1 — исходная порода; 2 — исходная порода после экстракции; 3 — порода после гидротермального опыта; 4 — порода после опыта и экстракции.

ральном составе отмечается перекристаллизации кальцита. Ширина линий ( $\Delta H$ ) примесного иона марганца во всех опытах более 1 мТл, что является результатом присутствия в структуре карбонатов примесного иона железа ( $Fe^{2+}$ ) в большом количестве. Кроме того, отражает участие известняков в многократных процессах перекристаллизации, а источником марганца служил терригенный снос. Термический отклик минералов кальцита важный показатель внешних условий, отражающих способность к выщелачиванию и образованию дополнительных пор. Уменьшение сигнала марганца в кальците сопровождается его растворением и увеличением порового пространства. Это согласуется с приведенным выше предположением, что изменения массы породы в диапазоне 600–700°C, по результатам термического анализа (табл. 1), характеризуют преобразование кремнистых соединений в составе минеральной части.

С целью мониторинга состояния ОВ в породе в табл. 4 и на рис. 9 представлены значения амплитуды интегральной интенсивности сигнала свободного органического радикала ( $R^*$ ) в относительных единицах, приведенных на грамм породы с учетом всех параметров записи спектров при 10 дБ затухания мощности. Условия записи выбраны так, чтобы минимизировать влияние внешних факторов и насыщения линий спектра. Интегральная интенсивность сигнала поглощения, определяемая площадью под кривой поглощения, пропорциональна содержанию  $R^*$  в образце.

Как следует из табл. 4 и диаграммы (рис. 9), в результате предварительной гидротермальной обработки породы (3) в 1.4 раза увеличивается количество свободных органических радикалов. Следовательно, гидротермальная обработка породы при 300°C активирует деструкцию ОВ, что находит свое отражение в процессах термохимических изменений в системе парамагнитных центров нефтесодержащей породы. Ширина линии органического радикала после гидротермального опыта (3) равна 0.67 мТл. Это подтверждает, что во время опыта происходила деструкция ОВ и образование новых радикалов.

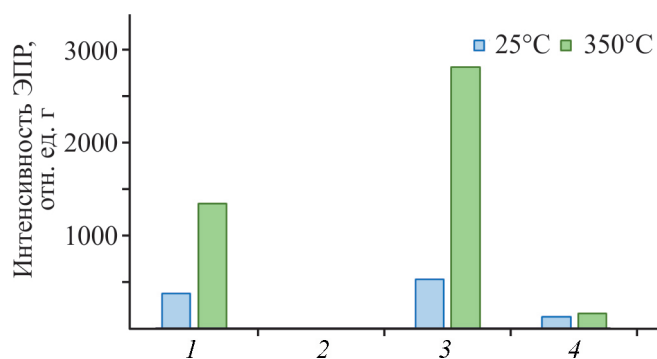
Величины  $g$ -фактора свободного органического радикала в ЭПР спектре исходной породы и породы после гидротермальной обработки близки к значению  $g$ -фактора свободного электрона равного 2.0023, а ширина линии свободного органического радикала изменяется в пределах 0.39–0.67 мТл, что характерно для свободных органических радикалов образцов разного состава.

После экстракции углеводородов из породы (2) и породы после гидротермального опыта (4) количество  $R^*$  радикалов значительно уменьшилось, но более четко проявились линии радикалов в

**Таблица 4.** Относительное содержание  $C_{org}$  в образцах породы из пермских отложений Ашалчинского месторождения

Объект*	$R^*$ ,* отн. ед./г		$g$ -Фактор		$\Delta H R^*$ ,* мТл	
	25°C	350°C	25°C	350°C	25°C	350°C
Исходная порода (образец 1)						
1	369.7	1341.8	2.0031	2.0027	0.48	0.64
2	70.7	отс.	2.0031	отс.	0.39	отс.
Порода после гидротермальной обработки при 300°C (образец 2)						
3	527.1	2802.5	2.0029	2.0032	0.67	0.60
4	123.5	139.5	2.0032	2.0029	0.41	0.44

\* 1 — исходная порода; 2 — исходная порода после экстракции; 3 — порода после гидротермального опыта; 4 — порода после опыта и экстракции.



**Рис. 9.** Диаграмма изменения интенсивности ЭПР сигнала свободного радикала ( $C_{\text{орг}}$ ) в исследованных образцах пород из пермских отложений Ашальчинского месторождения: 1 — исходная порода; 2 — исходная порода после экстракции; 3 — порода после гидротермального опыта при 300°C; 4 — порода после опыта и экстракции.

структуре кремнистых минералов:  $O-Al^{3+}$ ,  $E-SiO_3^{3-}$  (рис. 6, з, э). Можно полагать, что активация парамагнитных радикалов в кремнийсодержащем минерале была вызвана условиями низкотемпературной гидротермальной обработки породы (3).

В результате мониторинга процесса преобразования ОВ в модельных экспериментах, проведенных в атмосфере водорода в течение 30 мин при 350°C, методом ЭПР зафиксировано, что данный процесс сопровождается еще большим увеличением интенсивности линии свободного радикала, как в породе (1) в 3.6 раз, так и в породе (3) в 5.3 раза (табл. 4). Симметричная форма линии и ширина 0.60 мТ позволяют обозначить этот сигнал как новый углеводородный радикал  $C_{350}$  (рис. 7, б, е). Независимо от способа обработки породы, наблюдается один и тот же процесс термической деструкции ОВ с образованием свободных органических радикалов, однако, в породе, подвергнутой предварительной гидротермальной обработке (3), в условиях дополнительного пиролиза, концентрация  $C_{350}$  радикалов выше. После удаления органики из образцов породы (1) и (3) образования новых симметричных линий ЭПР свободных органических радикалов не происходит (рис. 7, з, э), поскольку в породе нет достаточного количества остаточного нерастворимого ОВ, способного участвовать в образовании новых органических радикалов  $C_{350}$ . Это свидетельствует о том, что порода практически реализовала свой нефтегенерационный потенциал.

Таким образом, минеральная часть породы является местом скопления ОВ, способного к дополнительному образованию углеводородов, но без

дополнительной температурной обработки она не является нефтепроизводящей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью спектроскопии ЭПР в сочетании со ступенчатым изотермическим пиролизом при 350 и 600°C в среде водорода изучено изменение состава минеральной и органической составляющей битуминозной породы из продуктивных отложений пермского возраста Ашальчинского месторождения тяжелой нефти в условиях, моделирующих превращения высокомолекулярных компонентов органического вещества в жидкие нефтяные углеводороды и газы, с целью повышения нефтеизвлечения и поиска параметров контроля за данным процессом.

Показаны различия в нефтегенерирующем потенциале исходной породы и после ее предварительной обработки в гидротермальной системе при температуре 300°C в присутствии водной фазы. Предварительная гидротермальная обработка породы приводит к активации термохимических процессов в кремнистой матрице, что повышает эффективность генерации углеводородов и находит свое отражение в увеличении концентрации свободных органических радикалов. При повышении температуры обработки пород до режима «нефтяного окна» 350°C в спектрах ЭПР по сравнению с исходной породой интенсивность свободных органических радикалов ( $C_{350}$ ) увеличивается в 4 раза и после гидротермального эксперимента в присутствии водной фазы — в 5 раз, что демонстрирует способность органического вещества исследуемой породы образовывать в процессах пиролиза жидкие и газообразные углеводороды. При достижении режима «нефтегазового окна» при воздействии на породу температуры 600°C присутствие органического углеродного радикала ( $C_{600}$ ) не зафиксировано, что дает основание полагать, что порода из продуктивных отложений пермского возраста при 350°C реализует свой потенциал нефтеобразования практически полностью.

Минеральный состав пород пермских песчаных отложений Ашальчинского месторождения весьма неоднороден, что сказывается на различном характере формирования пористой среды коллектора и характере протекающих в нем процессов. Минеральные компоненты горных пород в основном представлены сигналами ЭПР ионов переходных металлов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , собственных и примесных электронно-дырочных центров в решетках карбонатов, кварца и глинистых минералов. В породе после гидротермального эксперимента в присутствии водной фазы с повышением температуры пиролиза

наблюдается постепенное уменьшение количества ионов  $Mn^{2+}$  в кальците. Этот процесс усиливается гидротермальным воздействием на породу и сопровождается захватом иона марганца в новообразованный кальцит, что позволяет предположить, что в гидротермальном эксперименте выщелачивание кальцита приводит к увеличению пористости и проницаемости породы. Наличие в спектрах ЭПР широкой линии иона трехвалентного железа свидетельствует также о присутствии в качестве сопутствующих соединений оксидов и гидроксидов железа, которые могут проявлять каталитические свойства в гидротермальных и пиролитических процессах. Наличие минералов железа и марганца с разной степенью окисления свидетельствует о неравновесных условиях, при которых порода изменялась в гидротермальных и пиролитических процессах.

Используемая в работе методика применения метода ЭПР совместно с термохимической обработкой образцов пород в водородной среде в широком диапазоне температурных воздействий позволяет одновременно проверять состояние минерального и органического вещества, не нарушая структуры исследуемой породы, используя ее свойство запоминать воздействие внешних условий путем изменения спинового состояния парамагнитных свойств.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-73-30023 от 17.03.2021.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Каюкова Галина Петровна*, д.х.н., в.н.с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5707-7370>  
*Хасанова Наилья Мидхатовна*, к.ф.-м.н., инженер  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6342-9694>;  
*Михайлова Анастасия Николаевна*, к.х.н, с.н.с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8938-0246>;  
*Насырова Зухра Рамисовна*, к.х.н, м.н.с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1110-9752>;  
*Вахин Алексей Владимирович*, к.т.н., в.н.с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5168-7063>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Игнатьев В. И.* Формирование Волго-Уральской антеклизы в пермский период. Казань: КФУ, 1976. 256 с.
2. *Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г.* Изучение некоторых Mn-содержащих карбонатов методом ЭПР электронного парамагнитного резонанса // Кристаллография. 1961. Т. 6. Вып. 1. С. 104–108.
3. *Bulka G. R., Nizamutdinov N. M., Mukhutdinova N. G., Vinokurov V. M., Galeev A. A.* EPR probes in sedimentary rocks: the features of  $Mn^{2+}$  and free radicals distribution in the Permian formation in Tatarstan // Appl. Magn. Reson. 1991. V. 2. N 1. P. 107–115. <https://doi.org/10.1007/bf03166271>.
4. *Муравьев Ф. А., Винокуров В. М., Галеев А. А., Булка Г. Р., Низамутдинов Н. М., Хасанова Н. М.* Парамагнетизм и природа рассеянного органического вещества в пермских отложениях Татарстана // Георесурсы. 2006. № 2 (19). С. 40–45.
5. *Фахрутдинов Э. И., Нургалеева Н. Г., Хасанова Н. М., Силантеев В. В.* Литолого-фациальные особенности нижнеказанских отложений по данным ЭПР опорного разреза // Ученые записки Казанского университета. 2015. Т. 157. Кн. 3. Естественные науки. С. 87–99.
6. *Ситдикова Л. М., Махмутов Б. И., Хасанова Н. М., Низамутдинов Н. М., Изотов В. Г., Сидорова Е. Ю., Бадрутдинов О. Р., Христофорова Д. А., Хасанов Р. А.* Литолого-технологические особенности Северо-Ашальчинского и Южно-Ашальчинского месторождений природных битумов в связи с проблемами их разработки // Сб. материалов Междунар. научно-практич. конф. «Особенности разведки и разработки месторождений нетрадиционных углеводородов». Казань: Ихлас, 2015. С. 271–275.
7. *Маганов Н., Ибрагимов Н., Хисамов Р., Зарипов А., Мотина Л., Мехеев Е.* Опыт разработки мелкозалегающих залежей тяжелой нефти // Oil & Gas Journal Russia. Июнь/июль 2015. С. 60–63.
8. *Муслимов Р. Х., Романов Г. В., Каюкова Г. П., Юсупова Т. Н., Петров С. М.* Перспективы тяжелых нефтей // Всероссийский экономический журнал ЭКО. 2012. Т. 1 (451). С. 35–40.
9. *Каюкова Г. П., Романов Г. В., Муслимов Р. Х. и др.* Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. М.: Наука, 1999. 304 с.
10. *Успенский Б. В., Валеева С. Е.* Геология месторождений природных битумов Республики Татарстан. Казань: ООО «ПФ ГАРТ», 2008. 347 с.
11. *Каюкова Г. П., Петров С. М., Успенский Б. В.* Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. М.: ГЕОС, 2015. 343 с.
12. *Судькин С. Н., Сахабутдинов Р. З., Губайдулин Ф. Р., Исмагилов И. Х., Судькин А. Н.* Концепция сбора подготовки и транспорта сверхвязких нефтей в ОАО «Татнефть» // Нефтяное хозяйство. 2010. № 7. С. 61–64.
13. *Курочкин А. К., Топтыгин С. Л.* Синтетическая нефть. Безостаточная технология переработки тяжелых рос-



- сийских нефтей на промыслах // СФЕРА. Нефтегаз. 2010. № 1. С. 92–105.
14. *Gizatullin B., Papmahl E., Mattea, C., Stapf S.* Quantifying crude oil contamination in sand and soil by EPR spectroscopy // *Applied Magnetic Resonance*. 2021. V. 52. P. 633–648. <https://doi.org/10.1007/s00723-021-01331-4>
  15. *Liqun M., Syed-Hassan S.S.A., Xiong Z., Chen Y., Xu J., Jiang L., Su Sh., Hu S., Wang Y., Xiang J.* Evolution of stable free radicals during Bio-Oil pyrolysis and Its relation to coke formation: an *in situ* EPR study // *Energy & Fuels*. 2022. V. 36. N 14. P. 7608–7616. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01475>
  16. *Гафуров М. Р., Пономарев А. А., Мамин Г. В., Родионов А. А., Мурзаханов Ф. Ф., Араш Т., Орлинский С. Б.* Применение импульсных и высокочастотных методов электронного парамагнитного резонанса для исследования нефтяных дисперсных систем // *Георесурсы*. 2020. N 22 (4). P. 2–14. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.4.2-14>
  17. *Gafurov M., Ganeeva Y., Yusupova T., Murzakhanov F., Mamin G.* High-field (3.4 T) electron paramagnetic resonance,  $^1\text{H}$  electron-nuclear double resonance, ESEEM, HYSCORE, and relaxation studies of asphaltene solubility fractions of bitumen for structural characterization of intrinsic carbon-centered radicals // *Nanomaterials*. 2022. N 12. P. 4218. <https://doi.org/10.3390/nano12234218>
  18. *Каюкова Г. П., Хасанова Н. М., Насырова З. Р., Михайлова А. Н., Вахин А. В.* Оценка методом ЭПР состояния коллектора в процессе термохимических изменений в системе парамагнитных центров нефтесодержащей породы // *Перспективы развития нефтегазовых компаний России в современных условиях: Материалы Международной научно-практической конференции*. Казань: Изд-во «Астор и Я», 2023. С. 275–278.
  19. *Насиров Р. Н.* Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. М.: Недра, 1993. 127 с.
  20. *Каюкова Г. П., Хасанова Н. М., Габдрахманов Д. Т., Михайлова А. Н., Назимов Н. А., Сотников О. С., Евдокимов А. М.* Изменения нефтегенерационного потенциала доманитовых пород в условиях гидротермальных и пиролитических воздействий // *Актуальные проблемы нефти и газа*. 2017. № 4 (19). С. 3 (17 с.).
  21. *Khasanova N. M., Gabdrakhmanov D. T., Kayukova G. P., Mikhaylova A. N., Morozov V. P.* EPR study of hydrocarbon generation potential of organic-rich Domanic rocks // *Magnetic Resonance in Solids. Electronic journal*. 2017. V. 19. N 1. P 17102.
  22. *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. Article ID 9730642. <https://doi.org/10.1155/2018/9730642>
  23. *Fan Hongfu, Zhang Yi, Lin Yujuan.* The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils // *Fuel*. 2004. V. 83. N 14–15. P. 2035–2039. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.04.010>
  24. *Петров С. М., Ибрагимова Д. А., Абдельсалам Я. И. И., Каюкова Г. П.* Влияние породообразующих и каталитических добавок на преобразование тяжелой высоковязкой нефти // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 24–29. <https://doi.org/10.7868/S0028242116010056> [*Petrov S. M., Ibragimova D. A., Abdelsalam Y. I., Kayukova G. P.* Influence of rock-forming and catalytic additives on transformation of highly viscous heavy oil // *Petroleum Chemistry*. 2016. V. 56. P. 21–26. <https://doi.org/10.1134/S0965544116010059>].
  25. *Михайлов Н. Н., Сечина Л. С., Моторова К. А.* Роль глинистых минералов в образовании адсорбционно-связанной нефти в породах-коллекторах углеводородного сырья // *Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика*. 2012. № 1(5). С. 51.
  26. *Туманян Б. П., Петрухина Н. Н., Каюкова Г. П., Нургалиев Д. К., Фосс Л. Е., Романов Г. В.* Акватермолиз нефтей и природных битумов: химизм процесса, катализаторы, перспективы промышленной реализации // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 11. С. 1145–1175.
  27. *Kayukova G. P., Mikhailova A. N., Kosachev I. P., Nasyrova Z. R., Gareev B. I., Vakhin A. V.* Catalytic hydrothermal conversion of heavy oil in the porous media // *Energy and Fuels*. 2021. V. 35. N 2. P. 1297–1307. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03546>
  28. *Kayukova G. P., Mikhailova A. N., Kosachev I. P., Emelyanov D. A., Varfolomeev M. A., Uspensky B. V., Vakhin A. V.* The oil-bearing strata of permian deposits of the ashal'cha oil field depending on the content, composition, and thermal effects of organic matter oxidation in the rocks // *Geofluids*. Volume 2020, Article ID 6304547. <https://doi.org/10.1155/2020/6304547>
  29. *Богомолов А. И., Темяко М. Б., Хотынцева Л. И.* Современные методы исследования нефтей. Л.: Изд-во Недра, 1984. 431 с.
  30. *Смирнов П. В., Баталин Г. А., Гареев Б. И., Трифионов А. А.* Индикатор GE/SI для оценки интенсивности химического выветривания на границе палеоцена и эоцена в древнем зауральском бассейне // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2020. Т. 331. № 8. 40–52
  31. *Franco R. W., Pelegrini F., Rossi, A.* Identification and valuation of paramagnetic radicals in natural dolomites as an indicator of geological events // *Phys. Chem Minerals*. 2003. V. 30. P 39–43. <https://doi.org/10.1021/ja02049a006>
  32. *Нургалиева Н. Г., Аникина Е. А., Хасанова Н. М.* Отроение турнейских нефтеносных известняков южного склона Южно-Татарского свода по данным петрофизических и геохимических исследований // *Нефтяное хозяйство*. 2017. № 2. P. 46–49.

33. Soroka E. I., Galeev A. A., Petrova V. I., Lyutoev V. P., Leonova L. V. Dispersed organic matter characteristics as an indicator of rock alteration degree of the Safyanovskoe copper-sulphide deposit (Middle Urals) // News of the Ural State Mining University. 2020. N 1 (57). P. 26–36. <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2020-1-26-36>.
34. Юсупова Т. Н., Петрова Л. М., Ганеева Ю. М., Лифанова Е. В., Романов А. Г. Использование термического анализа при идентификации нефтей Татарстана // Нефтехимия. 1999. № 4. С. 254–259.
35. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
36. Надиров Н. К., Котова А. В., Камьянов В. Ф. и др. // Металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука, 1984. 448 с.
37. Гилинская Л. Г. Спектры ЭПР комплексов V(IV) и структура нефтяных порфиринов // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49. № 2. С. 259–268.
38. Лютоев В. П., Ветошкин О. С. Диагностика седиментационной сохранности карбонатов ростра белемнитов методом ЭПР // Вестник геонаук. 2011. № 4. С. 9–14.
39. Кадебская О. И., Калинина Т. А., Чайковский И. И. Изотопия и морфология новообразованных карбонатов карбонатно-сульфатного массива Ледяная гора // Вестник пермского университета Геология. 2015. Вып. 2 (27). С. 6–16.
40. Перельман А. И., Касимов Н. С. Геохимия ландшафта. Москва: МГУ, 1999. 610 с.
41. Солнцев В. П., Машковцев Р. И., Щербакова М. Я. Электронный парамагнитный резонанс радиационных центров в кварце // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 4. С. 729–735.
42. Mashkovtsev R. J., Howarth D. F., Weil J. A. Biradical states of oxygen vacancy defects in  $\alpha$ -quartz // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 214114.1–214114.11.
43. Скибицкая Н. А., Яковлева О. П. Эволюция карбонатного вещества месторождений углеводородов // Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности. М.: Наука, 2000. С. 142–147.
44. Каюкова Г. П., Морозов В. П., Исламова Р. Р., Носова Ф. Ф., Плотникова И. Н., Петров С. М., Вахин А. В. Состав нефтей карбонатных коллекторов в зонах современных и древних водонефтяных контактов // Химия и технология топлив и масел. 2015. № 1. С. 69–75 [Каюкова Г. П., Морозов В. П., Исламова Р. Р., Носова Ф. Ф., Плотникова И. Н., Петров С. М., Вахин А. В. Composition of oils of carbonate reservoirs in current and ancient water–oil contact zones // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2015. V. 51. P. 117–126. <https://doi.org/10.1007/s10553-015-0583-z>].
45. Каюкова Г. П., Киямова А. М., Романов Г. В. Гидротермальные превращения асфальтенов // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 1. С. 7–16 [Каюкова Г. П., Киямова А. М., Романов Г. В. Hydrothermal transformations of asphaltenes // Petroleum Chemistry. 2012. V. 52. P. 5–14. <https://doi.org/10.1134/S0965544111060089>].
46. Воробьев А. Е., Портнов В. С., Магат Д. К., Сайлаубек Н. Н., Мукашева Л. С. Особенности физико-химических свойств наноминералов железа // Труды университета КарГТУ. 2015. № 4. С. 42–45.
47. Макарова Т. Л. Магнитные свойства углеродных структур Обзор // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38 (6). С. 641–664.