

## ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НИЗКОПРОНИЦАЕМОЙ ДОМАНИКОВОЙ ПОРОДЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ И ПРОПАНОЛА-1 (ОБЗОР)

© 2022 г. З. Р. Насырова<sup>1,\*</sup>, Г. П. Каюкова<sup>1,2</sup>, А. В. Вахин<sup>1</sup>, Э.И. Шмелева<sup>1</sup>, А. Н. Мухамедьярова<sup>1</sup>, Н. М. Хасанова<sup>1</sup>, Д. К. Нургалиев<sup>1</sup>

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

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

\*E-mail: nzt95@yandex.ru

Поступила в редакцию 24 мая 2021 г.

После доработки 5 августа 2021 г.

Принята к публикации 14 декабря 2021 г.

В работе исследован эффект влияния пропанола-1 на превращение органического вещества (ОВ) доманиковой породы Ромашкинского месторождения с содержанием  $C_{орг}$  7.26% в сверхкритической воде (СКВ) при температуре 374°C. Показано, что ОВ в условиях проведенных экспериментов подвергается существенным изменениям. По данным Rock-Eval добавление пропанола-1 в реакционную среду СКВ увеличивает индекс продуктивности породы PI почти в два раза с 0.48 до 0.76 за счет высокой степени деструкции нерастворимого керогена с 22.17 до 0.30 мг/г породы (параметр  $S_2$ ). Часть фрагментов разложения керогена преобразуется в смолы и ароматические соединения, содержание которых в составе экстракта увеличивается более чем в два раза при значительном снижении содержания насыщенных углеводородов. При этом нерастворимые высокоуглеродистые вещества типа карбенов/карбидов отсутствуют, по сравнению с экспериментом в среде СКВ. В составе газовой фазы 78.8 отн. % приходится на  $CO_2$ , способствующего извлечению высокомолекулярных компонентов нефти из низкопроницаемой доманиковой породы. Образование углеводородных газов указывают на протекание интенсивных процессов деградации, связанных с гомолитическим разрывом связей C–C по радикально-цепному механизму. В составе преобразованной сланцевой нефти установлено увеличение содержания высокомолекулярных *n*-алканов состава  $C_{17}$ – $C_{27}$ , фенантронов и дибензотиофенов. Структура ароматических углеводородов, смол и асфальтенов в СКВ с добавлением пропанола-1 становится более конденсированной, уменьшается содержание в них алифатических фрагментов и сульфоксидных S=O-групп, что указывает на протекание реакций дегидрирования с отрывом длинных алкильных заместителей по гетероатомным связям. Установлено, что пропанол-1 проявляет себя не только как растворитель, но и предотвращает рекомбинацию радикалов, образующихся в процессе разложения и деструкции керогена, подтверждаемая снижением концентрации свободных радикалов в смолах и асфальтенах. Структурирование смол и асфальтенов приводит к удалению металлов из структуры порфириновых молекул и снижению их парамагнитных свойств. В структуре смол как после опытов в СКВ, так и с добавлением пропанола-1 выявлено расщепление на линии ванадильного комплекса суперсверхтонкого спектра от ядер азота  $^{14}N$ , что свидетельствует о вероятных преобразованиях алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины в процессах деалкилирования, деметаллизации и гидрогенизации. В минеральном составе доманиковой породы после проведенных автоклавных экспериментов, зафиксированы превращения в структуре слюды вследствие выделения из нее отдельной фазы монтмориллонита.

**Ключевые слова:** доманиковая порода, сланцевая нефть, кероген, углеводороды, состав, преобразование, сверхкритическая вода, пропанол-1

**DOI:** 10.31857/S0028242122010038

В настоящее время структура мировой нефтедобычи характеризуется значительным увеличением доли трудноизвлекаемых углеводородных ресурсов, приуроченных к нетрадиционным объектам [1–3]. К числу таких объектов относятся слабопроницаемые и сильнотрециноватые пласты сланцевых отложений, широко развитые на территории России, США, Китая и др. стран [4, 5]. По приведенной информации Управления энергетической безопасности США [5], мировой ресурс технически извлекаемых запасов сланцевой нефти составляет 345 млрд барр., что в несколько раз превышает мировые извлекаемые запасы сырой нефти [6, 7]. Самые большие запасы сланцевой нефти сосредоточены на территории России – 75 млрд барр. или 22% мировых запасов. На втором и третьем местах в списке стран с крупнейшими запасами сланцевой нефти находятся США и Китай с запасами 52 и 32 млрд баррелей, соответственно. Вовлечение огромных запасов углеводородов из слабопроницаемых нефтеносных сланцевых отложений России в топливно-энергетическую промышленность является важной и актуальной задачей.

Сланцевые породы доманиковых нефтематеринских толщ на территории Волго-Урала являются объектом исследований и научных дискуссий на протяжении многих лет [8–14]. Несмотря на то, что в продуктивных пластах доманиковых отложений углеводороды (УВ) присутствуют в нескольких формах – легкая нефть, битуминозная нефть, кероген (твердое ОВ), в настоящее время в промышленных масштабах можно извлечь исключительно легкую нефть методом многостадийного гидравлического разрыва пласта. Кероген, а также малоподвижная битуминозная нефть в активную разработку не вовлекаются, поскольку для извлечения из них нефти и газа необходимы новые технологии их освоения.

Зарубежные и отечественные нефтяные компании и научно-исследовательские центры активно изучают возможность внутрипластового преобразования битуминозной нефти и керогена сланцевых пород и извлечения из них молекулярно-модифицированных углеводородов. Наиболее перспективными показали себя термические методы с использованием сверхкритических водных флюидов. Вода выше критических параметров (374°C и 22.1 МПа) обеспечивает благоприятную реакцион-

ную среду для преобразования керогена сланцевых пород и высокоуглеродистых компонентов извлекаемой нефти в легкие УВ [15–20]. При этом вода становится донором протона водорода, обеспечивает дополнительное количество молекул водорода для реакций гидрирования и гидродесульфурации [21]. Однако из-за образования большого количества свободных радикалов в процессах разложения керогена и высокоуглеродистых соединений нефти, в реакционной среде СКВ начинают протекать реакции полимеризации и конденсации. Снижение степени протекания реакций уплотнения достигается в результате введения дополнительных молекул водорода [22–24].

Важным шагом в направлении интенсификации процессов преобразования керогена и извлечения УВ из сланцевых пород с помощью суб- и СКВ стало использование в реакционной смеси растворителей, обладающих разжижающими свойствами и выступающими в роли доноров протона водорода [25–28]. Донор протона водорода служит не только растворителем для разбавления макромолекулярных радикалов, но смягчает столкновение свободных радикалов и конденсацию тяжелых компонентов, положительно влияет на уменьшение вязкости извлекаемой нефти [29–32]. Кроме того, добавление в реакционную среду низкокипящего растворителя позволяет снизить диапазон рабочих параметров высококипящего экстрагента-воды. Таким образом, при добавлении к воде какого-либо растворителя наблюдается синергетический эффект: выход экстрагированных углеводородов заметно увеличивается по сравнению с экспериментами с использованием только растворителя или только воды.

Наиболее изученными донорами протона водорода являются: циклогексан, метилциклогексан и тетралин. Эти реагенты обеспечивают наличие активных ионов водорода в реакционной смеси, которые способствуют протеканию реакции гидрирования и десульфурации, а также стабилизации промежуточных соединений во время гидротермального воздействия на тяжелое нефтяное сырье [33, 34]. В литературе встречаются работы по исследованию влияния доноров протона водорода в реакционной среде суб- и СКВ на сланцевые объекты [35, 36]. Результаты экспериментов по конверсии сланцевых пород из месторождения Кукерсит в

среде суб- и СКВ в присутствии бензола показали, что в зависимости от состава и структуры сланца этот эффект может наблюдаться только в пределах определенного диапазона соотношения углеводород-растворитель [35]. Синергетический эффект также зависит от температуры и времени воздействия. В той же работе было показано, что использование растворителей этанола и пропанола-2 в смеси с субкритической водой привело к высоким выходам из породы сланцевой нефти. Результаты преобразования сланцевой породы Грин-Ривер в среде СКВ с метанолом и их смесями при 473 К показали, что часть метанола влияла на образование продуктов этерификации, но помимо них образовывались жидкие ОВ [36].

Важным аспектом применения низших спиртов и апротонных растворителей с высокой растворяющей способностью в сверхкритических технологиях является их термическая стабильность [26]. В этом плане наиболее предпочтительным деполимеризующим агентом выступает пропанол, обладающий высокой растворяющей способностью по отношению к ОВ [37] и наибольшей среди низших спиртов устойчивостью в сверхкритических условиях (СК-условиях) [38, 39]. Помимо доступности и низкой стоимости, существенным преимуществом пропанола является его способность в СК-условиях выступать донором протонов водорода для реализации восстановительной гидрогенизационной деполимеризации ОВ [39] с получением множества ценных продуктов. Считается [40], что высокая полярность пропанола способствует снижению вязкости нефти за счет разрушения ассоциативных структур полярных групп смол и асфальтенов. В работах [41, 42] показано, что пропанол способен составить конкуренцию таким известным и более дорогим донорам протона водорода, как муравьиная кислота и тетралин.

Исследования, проведенные нами ранее по преобразованию ОВ высокоуглеродистой породы из доманиковых отложений Ромашкинского месторождения в СКВ при 374°C выявили неполную деструкцию керогена и образование большого количества нерастворимых карбонизированных веществ (14.49 мас. %) [43–45]. В связи с этим целью данной работы стало проведение эксперимента с добавлением донора протонов водорода, а именно пропанола-1, в реакционную среду СКВ для изу-

чения его влияния на характер преобразования ОВ низкопроницаемой доманиковой породы и состав извлекаемой из породы сланцевой нефти.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

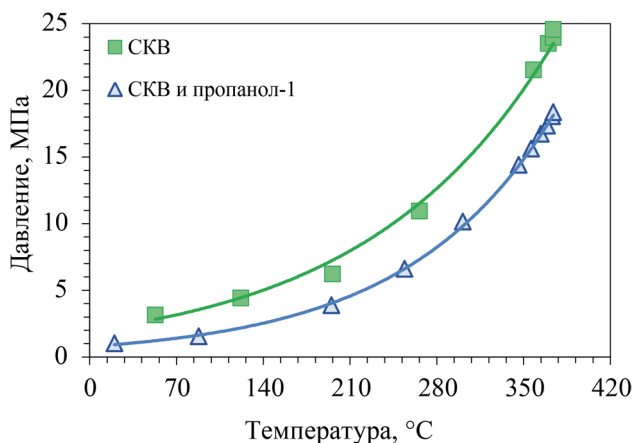
### Объекты исследования

В качестве объекта исследования бы взят образец кремнисто-глинистой карбонатной породы из глубины 1720 м из отложений семилукско-мендымского (доманикового) горизонта Чишминской площади Ромашкинского месторождения [45].

*Автоклавные эксперименты.* Лабораторные автоклавные эксперименты с образцами пород проведены в автоклавном реакторе Parr Instruments объемом 500 мл, выдерживающим давление 35.0 МПа и температуру 500°C. Контрольный эксперимент проведен в СКВ при температуре 374°C и давлении 24.6 МПа в течение 1 ч в нейтральной среде азота. Эксперимент с добавлением в реакционную водную среду пропанола-1 проведен в аналогичных температурных условиях 374°C и давлении 18.3 МПа. Регулирование температуры процесса осуществляли с помощью нагревательной рубашки. Скорость нагрева составляла 11°C/мин до заданной температуры опытов. Термодинамические кривые автоклавных экспериментов представлены на рис. 1.

Для достижения состояния СКВ при температуре 374°C был проведен подбор начального давления азота и объема необходимой воды в соответствии с справочными данными базы NIST [<https://webbook.nist.gov/chemistry/>]. Согласно проведенному подбору, как для контрольного, так и для эксперимента с пропанолом-1 начальное давление азота составило 1 МПа, а количество загружаемой породы – 100 г. В контрольном эксперименте было добавлено 130 мл воды, а в эксперименте с пропанолом-1 – 100 мл воды и 20 мл пропанола-1.

*Методы исследования образцов до и после автоклавных экспериментов.* С применением таких современных методов инструментального анализа как рентгеноструктурный анализ, газовая хроматография, Rock-Eval, CHNS-анализ, SARA-анализ, газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ/МС), ИК-спектроскопия и ЭПР проведено комплексное исследование полученных газообраз-



**Рис. 1.** Термодинамические кривые автоклавных экспериментов преобразования ОВ низкопроницаемой доминиковой породы в среде СКВ и СКВ с пропанол-1 при температуре 374°C.

ных, жидких и твердых продуктов исходных и преобразованных в автоклавных экспериментах.

Минеральный состав пород до и после экспериментов был определен методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием порошкового дифрактометра Shimadzu XRD7000S.

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

Содержание общего органического углерода ( $C_{орг}$ ), водорода и серы в породе до и после автоклавных экспериментов определяли на CHNS-анализаторе после предварительного удаления карбонатов из исследуемого образца соляной кислотой. Пиролитическим методом Rock-Eval в системе Пиро-ГХ/МС (Frontier Lab EGA/PY-3030D, Agilent 7890B, Agilent 5977B) были определены следующие параметры: общее содержание органического углерода – ТОС; количество свободных УВ в породе –  $S_1$  (мг УВ/г породы); количество УВ, образующихся в результате деструкции керогена –  $S_2$  (мг УВ/г породы); температура максимального выхода УВ при деструкции керогена –  $T_{max}$ .

Экстракция сланцевой нефти из пород была проведена в аппарате Сокслета с использованием смеси органических растворителей, состоящей из хлороформа, толуола и изопропанола, взятых в равных

пропорциях в течении 72 ч. Полученные образцы сланцевой нефти были разделены в соответствии с SARA-анализом на четыре фракции: насыщенные УВ, ароматические УВ, смолы и асфальтены. Осаждение асфальтенов было проведено 40-кратным количеством алифатического растворителя *n*-гексана. Оставшиеся мальтены были разделены методом жидкостной колоночной хроматографии с использованием оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ), предварительно прокаленного при 425°C. В результате из мальтенов были получены насыщенные УВ, элюированные гексаном, ароматические соединения, элюированные толуолом, и смолы, вытесненные из адсорбента смесью бензола и изопропилового спирта в равных пропорциях.

Анализ группового и индивидуального состава насыщенных и ароматических УВ осуществляли методом ГХ/МС на приборе «Thermo Fisher Scientific» с масс-селективным детектором ISQ LT Single Quadropole 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. Использовали кварцевую капиллярную колонку 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 (ММР) различных типов соединений с использованием следующего набора характеристических ионов: *n*-алканы, изопреноиды и алкены по  $m/z$  57+113, алкилтриметилбензолы по  $m/z$  133 + 134, тритерпаны по  $m/z$  191, стераны по  $m/z$  217+259, моноароматические стероиды по  $m/z$  253 в насыщенных УВ 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 УВ. Идентификацию соединений проводили с использованием электронной библиотеки масс-спектров NIST 02, а также литературных данных [46–48]. Относитель-

**Таблица 1.** Состав и выход газов, образовавшихся в ходе автоклавных экспериментов

Объект	Выход, мас. %	Состав газа, отн. %													
		H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -1	<i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -2
СКВ	2.65	0.01	0.01	0.10	8.17	72.70	4.78	0.08	4.58	0.00	4.43	0.52	0.51	3.89	0.22
СКВ и пропанол-1	2.74	0.01	0.01	0.33	1.92	78.88	3.48	0.08	5.75	1.18	5.73	0.35	0.33	1.82	0.13

ное содержание различных типов соединений в общем ионном токе проводили путем сопоставления площади пиков в их масс-хроматограммах ( $S_i$ ) и суммарной площади пиков в масс-хроматограммах всех идентифицированных типов соединений ( $\Sigma S_i$ ).

Структурно-групповой состав ароматических УВ, смол, асфальтенов и карбенов/карбоидов определяли методом ИК-Фурье спектроскопии на ИК-спектрометре Perkin Elmer Spectrum two FT-IR с приставкой UATR (Single Reflection Diamond). Образцы наносили на поверхность алмазной приставки: твердые образцы прижимали прессом для достижения максимального поглощения, жидкие образцы регистрировали без предварительной обработки. Регистрацию спектров осуществляли в диапазоне 4000–450 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. ИК-спектры поглощения сравнивались по оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения, характерных для колебаний алифатических CH<sub>3</sub>-, CH<sub>2</sub>- и CH-структур при 1380–1465 и 2857–3957 см<sup>-1</sup>; ароматических C=C-структур при 1600 см<sup>-1</sup>; карбонильных групп (C=O) при 1700–1730 см<sup>-1</sup>; C<sub>sp3</sub>-O-структур в простых, сложных эфирах и спиртах в области 1050–1150 см<sup>-1</sup>; сульфоксидных групп (S=O) при 1030 см<sup>-1</sup>.

По полученным значениям интенсивности полос поглощения были рассчитаны спектральные параметры: А-Фактор – параметр, определяющий соотношение алифатических структур CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> к ароматическим связям C=C [49–51]; С-Фактор – показатель, представляющий собой соотношение кислородсодержащих функциональных групп к ароматическим кольцам в УВ [49]; CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub> – параметр длины алифатической цепи и степени разветвления алифатических фрагментов [52, 53]; ароматичность – показатель, определяющий соот-

ношение ароматического C–H-растяжения по сравнению с алифатическим C–H-растяжением [54]; степень конденсации – параметр, отражающий степень ароматического замещения по сравнению с кольцевой конденсацией [55, 56] (определяется как отношение ароматического растяжения C–H к ароматическому растяжению C=C).

Изменение парамагнитных свойств асфальтенов и карбенов/карбоидов доманиковой породы определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на спектрометре CMS8400 (АДА-НИ, 9.4 МГц) в условиях комнатной температуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Характеристика газовой фазы

Образование сланцевой нефти в доманиковой породе под воздействием СКВ сопровождается образованием большого количества углеводородных газов CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и неорганических газов H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>. Состав газов, образующихся при автоклавных экспериментах, представлен в табл. 1.

Выход газа в среде СКВ и пропанола-1 составляет 2.74 против 2.65% по сравнению со средней СКВ. Наибольшая доля (78.88%) приходится на диоксид углерода (CO<sub>2</sub>). Его образование может быть следствием разложения высокомолекулярных битуминозных компонентов и керогена и разрушения минералов. В условиях автоклава генерируемый CO<sub>2</sub> находится в СК-состоянии. Известно [57], что СК-CO<sub>2</sub> при взаимодействии с горной породой, с одной стороны, растворяется в нефти, уменьшая ее вязкость и плотность, с другой – способствует увеличению порового объема керо-

**Таблица 2.** Результаты элементного и пиролитического анализа Rock-Eval образцов пород до и после автоклавных экспериментов<sup>а</sup>

Название образца	Элементный анализ				Пиролитический анализ Rock-Eval					
	C <sub>орг</sub>	H/C <sub>орг</sub>	N	S	T <sub>max</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	GP	PI	HI
Исходный	7.07	2.87	0.79	2.50	429	1.52	22.17	23.69	0.06	313.58
<sup>б</sup>	4.06	4.85	0.76	1.84	432	0.57	17.84	18.41	0.03	439.41
СКВ	4.08	5.44	0.77	1.95	435	1.79	1.95	3.74	0.48	47.79
<sup>б</sup>	3.12	5.50	0.74	1.46	433	0.39	2.42	2.81	0.14	77.56
СКВ и пропанол-1	4.25	4.51	0.12	1.22	447	0.96	0.30	1.26	0.76	6.06
<sup>б</sup>	3.43	4.79	0.00	1.15	438	0.13	0.25	0.38	0.34	7.29

<sup>а</sup> 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 УВ в породе, мг УВ/г породы; S<sub>2</sub> – количество УВ, 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>.

<sup>б</sup> Тот же образец после экстракции тяжелой нефти.

гена, позволяя выдавить из него удерживаемую им нефть. Кроме того, СК–CO<sub>2</sub> участвует в образовании угольной кислоты, которая эффективно растворяет карбонаты и алюмосиликаты, тем самым увеличивая проницаемость породы. Образующийся монооксид углерода (СО) в сочетании с СКВ участвует в процессе частичного окисления УВ, а также, за счет реализации реакции конверсии водяного газа по реакции CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, участвует в процессе генерации атомарного водорода, который имеет более высокую степень активности при гидрировании углеводородов по сравнению с молекулярным водородом. Образующийся атомарный водород дополнительно увеличивает степень превращения керогена и тяжелой нефти в синтетические УВ.

Образование углеводородных газов CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<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>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-1, *н*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2 указывают на протекание интенсивных процессов дегградации, связанных с гомолитическим разрывом связей C–C по радикально-цепному механизму. Наличие низких концентраций H<sub>2</sub>S в составе газов обоих опытов в количестве до 0.01% свидетельствует о деструкции УВ по серосодержащим связям.

### Характеристика образцов пород

По данным пиролитического метода Rock-Eval, представленного в табл. 2 и рис. 2, содержание органического углерода (C<sub>орг</sub>) в исходной породе со-

ставляет 7.07%; содержание свободных УВ в породе крайне низкое (S<sub>1</sub> = 1.52 мг/г); основная часть ОВ приходится на нерастворимый кероген и смолисто-асфальтеновые вещества (S<sub>2</sub> = 22.52 мг/г).

Порода обладает достаточно высоким нереализованным нефтегенерационным потенциалом (GP = 22.69 мг УВ/на г породы) при крайне низком индексе продуктивности (PI=0.06 мг УВ/г породы). Воздействие СКВ на доманиковую породу приводит к преобразованию ОВ, сходного с естественным созреванием [58]. Об этом свидетельствует увеличение температуры T<sub>max</sub>, при которой происходит максимальная генерация УВ при разложении керогена породы с 429 до 435°C. Заметно снижается содержание УВ и керогена в породе (GP = S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>) с 23.69 до 3.74 мг/г вследствие интенсивной деструкции керогена (S<sub>2</sub>) с 22.17 до 1.95 мг/г. Это находит свое отражение в снижении водородного индекса HI с 313.58 до 47.79. При этом заметно возрастает индекс продуктивности данной породы (PI) с 0.06 до 0.48 мг/г [44, 59].

Добавление пропанола-1 в количестве 20 мл в реакционную среду СКВ приводит к более интенсивной деструкции керогена с образованием УВ, о чем свидетельствуют еще большее увеличение значений параметра PI и T<sub>max</sub> до 0.76 мг/г и 447°C, соответственно, при снижении значений параметра S<sub>2</sub>, GP и HI до 0.30, 1.26 и 6.06 мг/г, соответственно. Процессы разложения ОВ в среде СКВ, так и в СКВ с добавкой пропанола-1 находят свое отражение в снижении содержания в породе C<sub>орг</sub> с 7.07 до 4.08

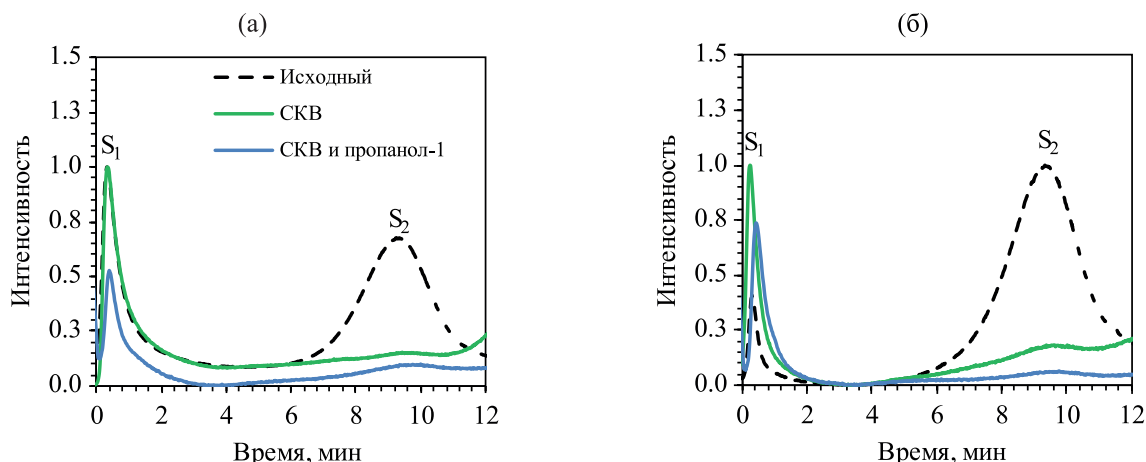


Рис. 2. Кривые пиролитического анализа Rock-Eval образцов пород до и после автоклавных экспериментов (а) и их экстракции (б).

и 4.25%, соответственно [59]. Особенно заметно это снижение после экстракции из низкопроницаемой доманиковой породы углеводородов. Атомное соотношение  $H/C_{орг}$  в образцах после автоклавных экспериментов выше, чем в исходной породе (5.44 и 4.51 против 2.87%). Это можно объяснить обогащением состава высокоуглеродистых компонентов ОВ в легкие углеводороды [60]. Кроме этого СКВ приводит к протеканию процессов деазотирования, подтверждаемых сниженными значениями азота от 0.79 (исходная порода) до 0.77 и 0.12% (образцы породы после автоклавных экспериментов). Установлено протекание процессов десульфурiazции, подтверждаемые снижением содержания серы в образцах пород с 2.50 до 1.95 и 1.22 в экспериментах в СКВ и СКВ и пропанола-1, соответственно.

После экстракции исходной породы содержание  $C_{орг}$  в опыте с СКВ снижается до 4.06%, что свидетельствует о достаточно высоком содержании

органики в породе. После автоклавных опытов экстрагированные образцы пород содержат  $C_{орг}$  3.12 и 3.43%, что свидетельствует о том, что, несмотря на то, что разложение керогена в ходе автоклавных экспериментов в среде СКВ происходит достаточно эффективно, часть керогена не разрушается, как и часть углеводородов остается, по-видимому, в порах низкопроницаемой доманиковой породы.

### Характеристика состава сланцевой нефти

Групповой состав образцов сланцевой нефти доманиковой породы до и после автоклавных экспериментов представлен в табл. 3.

Воздействие на доманиковую породу СКВ при температуре 374°C приводит к деструкции не только части керогена и высокоуглеродистых компонентов нефти (по данным пиролитического анализа Rock-Eval), но и ароматических УВ и смол, на что указывает снижение их содержания в группо-

Таблица 3. Групповой состав образцов сланцевой нефти до и после автоклавных экспериментов

Группа	Образец		
	исходный	СКВ	СКВ и пропанол-1
Насыщенные УВ, мас. %	14.81	33.91	8.82
Ароматические УВ, мас. %	19.17	14.33	30.08
Смолы, мас. %	37.00	13.49	36.83
Асфальтены, мас. %	29.02	23.78	24.27
Карбены/карбоиды, мас. %	—	14.49	—

**Таблица 4.** Относительное количество различных типов соединений в насыщенных фракциях до и после автоклавных экспериментов, %

Соединения (характеристические ионы)	Содержание, отн. %.		
	исходный	СКВ	СКВ и пропанол-1
<i>n</i> -Алканы и изопреноиды ( <i>m/z</i> 57+113)	72.03	85.71	95.68
Алкилтриметилбензолы ( <i>m/z</i> 133+134)	17.24	11.99	0.00
Тритерпаны ( <i>m/z</i> 191)	5.04	1.51	3.11
Моноароматические стероиды ( <i>m/z</i> 253)	4.90	0.54	0.87
Стераны ( <i>m/z</i> 217+218+259)	0.79	0.25	0.34

вом составе сланцевой нефти с 19.17 до 14.33 и с 37.00 до 13.49%, соответственно. Содержание насыщенных УВ после воздействия на породу СКВ увеличивается в 2.2 раза по сравнению с исходным образцом сланцевой нефти с 14.81 до 33.91%. В данных условиях интенсивно образуются нерастворимые вещества типа карбенов/карбоидов [61–63] в количестве 14.49% – продукты разложения керогена.

СКВ в смеси с пропанолом-1 способствует более полному извлечению из породы высокомолекулярных нефтяных компонентов. Сланцевая нефть породы после эксперимента с пропанолом-1 отличается высоким содержанием ароматических УВ и смол. По сравнению с экспериментом в СКВ содержание ароматических УВ увеличивается более, чем в два раза, с 14.33 до 30.08%, а смол почти в три раза, с 13.49 до 36.83%. Вероятно, часть фрагментов разложения керогена преобразуются в смолы и ароматические соединения. При этом содержание насыщенных углеводородов невысокое и составляет 8.82%. Содержание асфальтенов, по сравнению с исходной породой снижается с 29.02 до 24.27%. Высокоуглеродистые вещества типа карбенов/карбоидов в экстракте отсутствуют. Можно полагать, что в данном эксперименте пропанол-1 проявляет себя не только как растворитель, но и как донор протонов водорода, который предотвращает рекомбинацию радикалов, образующихся в процессе разложения и деструкции керогена, ведущих к образованию карбенов/карбоидов [37–39].

#### Углеводородный состав насыщенных и ароматических фракций

В табл. 4 приведены данные по относительному содержанию различных типов соединений в

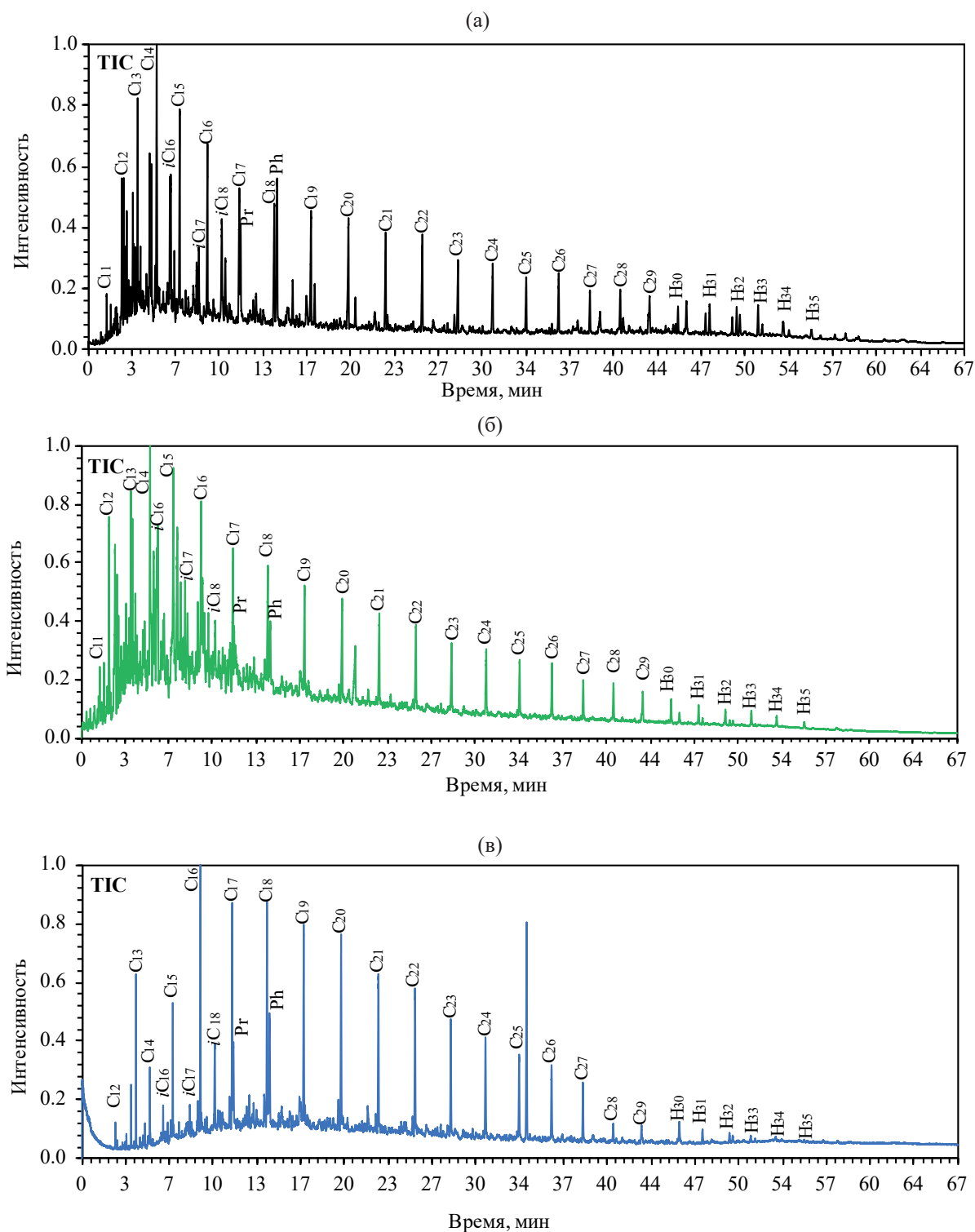
общем ионном токе насыщенных фракций, рассчитанное из отношения общей площади их пиков на масс-хроматограммах к сумме площадей пиков для всех идентифицированных соединений.

Установлено, что *n*-алканы и изопреноидные алканы являются основными компонентами насыщенной фракции исходного образца и составляют 72.03%. Важно обратить внимание на наличие в насыщенных фракциях алкилтриметилбензолов (*m/z* 133+134) и моноароматических стероидов (*m/z* 253) – ароматических соединений, отличающиеся наличием алкильных цепей изопреноидного строения. Из-за наличия длинных алкильных заместителей у ароматического бензольного кольца алкилтриметилбензолы и моноароматические стероиды в процессе проведения SARA-анализа концентрируются в насыщенных фракциях. Алкилтриметилбензолы содержатся в количестве 17.24%, содержание тритерпанов, моноароматических стероидов и стеранов составляет 5.04, 4.90 и 0.79%, соответственно. Воздействие на породу СКВ приводит к увеличению содержания *n*-алканов и изопреноидов до 85.71% и снижению содержания алкилтриметилбензолов, стеранов, тритерпанов и моноароматических стероидов, вероятно, из-за их деструкции. В эксперименте с пропанолом-1 наблюдается полная деструкция алкилтриметилбензолов, а также небольшое снижение содержания стеранов, тритерпанов и моноароматических стероидов.

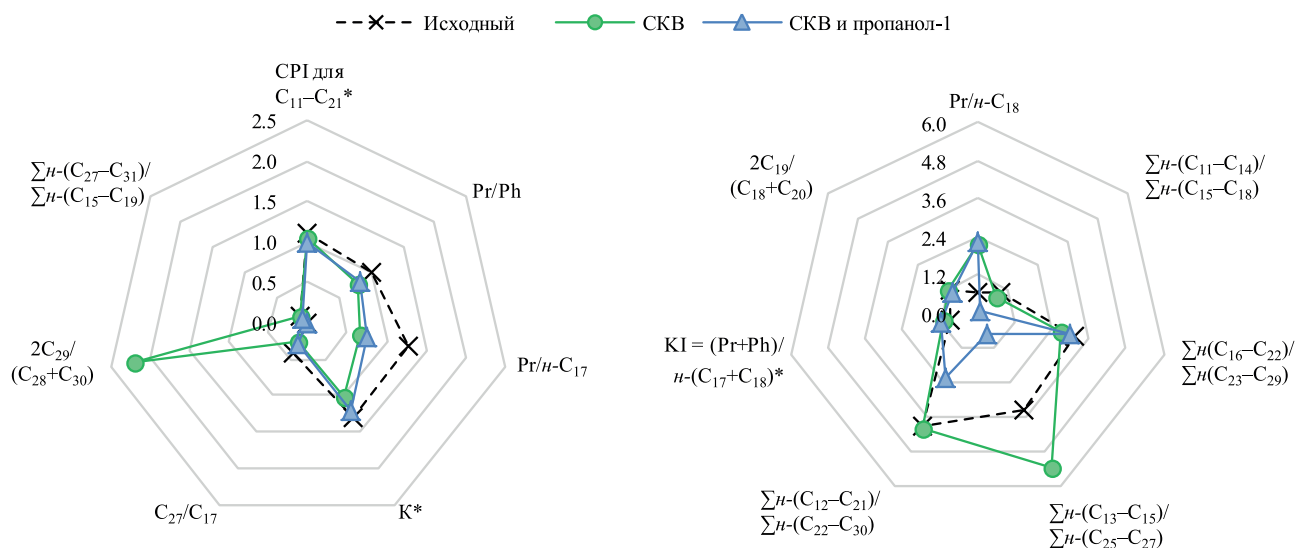
На рис. 3 представлены хроматограммы по общему ионному току (ТИС) насыщенных фракций до и после автоклавных экспериментов.

В исходной насыщенной фракции содержатся нормальные и изопреноидные алканы с числом атомов углерода в молекуле от 11 до 28, а также гопаны с числом атомов углерода в молекуле от





**Рис. 3.** Хроматограммы насыщенных фракций до и после автоклавных экспериментов по общему ионному току ТИС: (а) – исходный; (б) – СКВ; (в) – СКВ и пропанол-1. Число атомов углерода в молекуле обозначается индексом *n*: в *n*-алканах – *C<sub>n</sub>*, в изопреноидных алканах – *изо-C<sub>n</sub>*, Пристан – Pr, фитан – Ph.



**Рис. 4.** Геохимические показатели доманиковой породы до и после автоклавных экспериментов, рассчитанные по хроматограммам по общему ионному току насыщенных фракций. CPI для  $C_{11}-C_{21}$ :  $n-(C_{11}+C_{13}+C_{15}+C_{17}+C_{21})/n-(C_{12}+C_{14}+C_{16}+C_{18}+C_{20}+C_{22})$ ,  $K = n-(C_{21}+C_{23}+C_{25}+C_{27})/n-(C_{22}+C_{24}+C_{26}+C_{28})$ .

29 до 36. Воздействие на породу СКВ приводит к увеличению интенсивности пиков, соответствующих низкомолекулярным алканам ряда  $C_{11}-C_{17}$ . Это свидетельствует об активном dealкилировании ароматических колец керогена и высокоуглеродистых веществ нефти с образованием  $n$ -алканов ряда  $C_{11}-C_{17}$  под воздействием СКВ. Насыщенная фракция, выделенная из породы после воздействия на нее СКВ с добавкой пропанола-1, отличается от исходной и преобразованной в СКВ наличием высоких концентраций  $n$ -алканов широкого молекулярно-массового диапазона с числом атомов в молекуле от 16 до 27. Подтверждая ранее приведенные выводы, добавка пропанола-1 эффективно извлекает тяжелые компоненты ОБ, в том числе  $n$ -алканы ряда  $C_{17}-C_{27}$ .

На основании хроматограмм по общему ионному току были рассчитаны геохимические коэффициенты, представленные на рис. 4.

Слабая степень преобразованности исходного ОБ отражается в превалировании высокомолекулярных  $n$ -алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле:  $C_{21}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{25}$  и  $C_{27}$  над компонентами с четным числом атомов углерода –  $C_{22}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{26}$  и  $C_{28}$  (коэффициент нечетности  $K$ ). После проведения автоклавных экспериментов увеличивается термическая зрелость ОБ, о чем свидетельствует

снижение значения коэффициента нечетности  $K$  от 1.32 до 1.02 в СКВ и до 1.19 в опыте с пропанолом-1. Другие широко используемые коэффициенты также претерпевают определенные изменения: в опыте с СКВ снижается отношение пристан/фитан ( $Pr/Ph$ ) с 1.02 до 0.78 и  $Pr/n-C_{17}$  с 1.27 до 0.65, вероятно, из-за протекания процессов деградации пристана. При этом происходит образование фитана, о чем свидетельствует рост значения показателя  $Ph/n-C_{18}$  с 0.67 до 2.15. Еще большее увеличение содержания фитана характерно для опыта с добавкой пропанола-1: значение параметра  $Ph/n-C_{18}$  увеличивается с 0.67 до 2.21. Это согласуется с утверждением в работах [64, 65] об образовании фитана при самом раннем созревании ОБ. Образование низкомолекулярных  $n$ -алканов и уменьшение доли длинноцепочечных  $n$ -алканов  $C_{23}-C_{31}$  в СКВ подтверждается увеличением значений параметров  $\sum n-(C_{13}-C_{15})/\sum n-(C_{25}-C_{27})$  и  $\sum n-(C_{12}-C_{21})/\sum n-(C_{22}-C_{30})$ . Добавление пропанола-1 в реакционную среду, напротив опыту в СКВ, приводит к увеличению содержания высокомолекулярных  $n$ -алканов ряда  $C_{22}-C_{30}$ , на что указывает снижение значений вышеуказанных показателей.

В табл. 5 приведены данные по относительному содержанию УВ и серосодержащих соединений в ароматических фракциях до и после автоклавных

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

Соединения (характеристические ионы)	Содержание, отн. %		
	исходный	СКВ	СКВ и пропанол-1
Алкилтриметилбензолы ( $m/z$ 133 + 134)	1.98	0.00	1.93
Нафталины ( $m/z$ 128 + 142 + 156 + 170 + 184)	24.00	19.11	19.56
Фенантрены ( $m/z$ 178 + 192 + 206)	4.77	15.10	13.25
Бензотиофены ( $m/z$ 147 + 161 + 175)	59.41	38.57	41.31
Дибензотиофены ( $m/z$ 184 + 198 + 212)	9.84	27.23	23.95

экспериментов, рассчитанное из отношения общей площади их пиков к сумме площадей пиков для всех идентифицированных соединений.

В указанном количестве соединения в исходном образце расположены в следующем порядке: бензотиофены > нафталины > dibензотиофены > фенантрены > алкилтриметилбензолы. Эта тенденция в образце, преобразованном в среде СКВ, изменяется в сторону уменьшения содержания нафталинов от 24.00 до 19.11% и бензотиофенов от 59.41 до 38.57% и увеличения содержания dibензотиофенов с 9.84 до 27.23% и фенантронов от 4.77 до 15.10%. Воздействие на породу СКВ в смеси с пропанолом-1 не влияет на содержание алкилтриметилбензолов, однако, как в первом автоклавном эксперименте, приводит к увеличению содержания фенантронов (с 4.77 до 13.25%) и dibензотиофенов (с 9.84 до 23.95%), а также снижению доли бензотиофенов (с 59.41 до 41.31%) и нафталинов (с 24.00 до 19.56%).

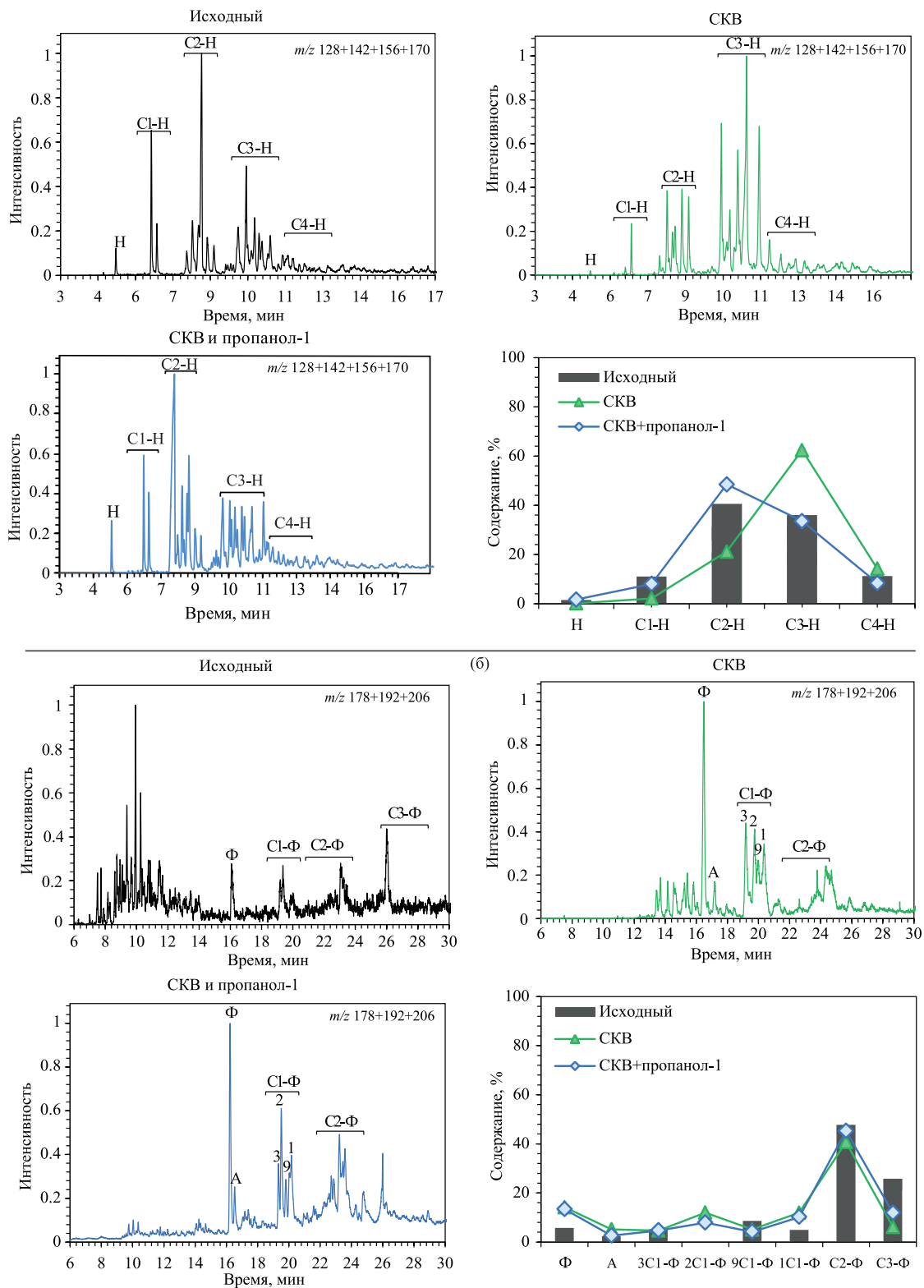
Масс-хроматограммы и данные ММР ароматических УВ по характеристическим для нафталинов ионам  $m/z$  128 + 142 + 156 + 170 и для фенантронов –  $m/z$  178 + 192 + 206 представлены на рис. 5.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в исходном образце среди бициклических УВ максимальное содержание характерно для нафталинов с двумя атомами углерода в алкильных заместителях ( $C_1-N$ ) ~ 38.2 отн.%. Соотношение гомологов в продукте преобразования ОВ доманиковой породы в СКВ перераспределяется следующим образом: доля метил- и этилнафталинов ( $C_1-N$  и  $C_2-N$ ) уменьшается, а доля нафталинов с тремя атомами углерода в алкильных заместителях ( $C_3-N$ ) увеличивается по сравнению с исходным

образцом. Насыщенная фракция, выделенная из породы после преобразования в среде СКВ с добавкой пропанол-1, отличается от исходной увеличением доли лишь этилнафталинов  $C_2-N$ .

В исходной ароматической фракции среди фенантронов (рис. 5б) преобладают фенантрены с числом атомов в алкильных заместителях 2 и 3. Жидкие продукты деструкции ОВ доманиковой породы в СКВ отличаются от исходного образца увеличением доли фенантрена (Р), антрацена (А), 3-, 9-, 1-метилфенантронов ( $C_1-P$ ) и появлением пиков, соответствующих 2-метилфенантронов (2-МР). Содержание диметилфенантронов ( $C_2-P$ ) в продуктах экспериментов снижается, вероятно, из-за протекания процессов их деструкции. С учетом того, что общее содержание фенантронов в составе преобразованных ароматических фракций увеличивается с 4.77 до 15.10% в СКВ и до 13.25% в СКВ с добавлением пропанола-1 (по данным табл. 5) можно сделать вывод о том, что деструкция ОВ, включая кероген, сопровождается отрывом ароматических фрагментов с 3 бензольными кольцами от высокомолекулярных компонентов и накоплением новообразованных структур в преобразованных ароматических фракциях.

Сераорганические компоненты ароматических фракций до и после автоклавных экспериментов преимущественно представлены бензотиофенами (ВТ) и dibензотиофенами (ДВТ), идентифицируемыми по масс-хроматограммам на рис. 6. В исходном образце преобладают ди- и трибензотиофены, содержание которых среди всех бензотиофенов составляет 31.5 и 45.4%, соответственно. Масс-хроматограмма преобразованной в СКВ ароматической фракции по  $m/z$  147 + 161 + 175 отличается



**Рис. 5.** Масс-хроматограммы и данные ММР: (а) – нафталинов по  $m/z$  128+142+156+170; (б) – фенантренов по  $m/z$  178+192+206 ароматических фракций до и после автоклавных экспериментов. Н – нафталин, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Н – производные нафталина с числом атомов в алкильных заместителях от 1 до 4; Ф – фенантрен, А – антрацен, C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-Ф – производные фенантрена с числом атомов в алкильных заместителях от 1 до 3.

от исходной увеличением доли метилбензотифенов ( $C_1$ -BT) с 1.36 до 21.14% и значительным снижением доли ди-, три- и тетраметилбензотифенов ( $C_2$ -BT,  $C_3$ -BT и  $C_4$ -BT). Аналогичная тенденция прослеживается в составе преобразованных продуктов в среде СКВ и пропанола-1: содержание  $C_1$ -BT увеличивается с 1.36 до 17.67%, а содержание  $C_3$ -BT и  $C_4$ -BT снижается до 26.88 и 15.18%, соответственно. При этом в составе ароматической фракции данного эксперимента увеличивается содержание  $C_2$ -BT с 31.50 до 40.27%. Среди дибензотифенов исходной ароматической фракции преобладают диметилдибензотиофены ( $C_2$ -DBT), содержание которых составляют 54.26%. ММР дибензотифенов образца после воздействия СКВ отличается от данных исходного образца увеличением доли дибензотиофена (DBT) с 8.36 до 15.34%, а также его более высокомолекулярных гомологов – триметилдибензотиофенов ( $C_3$ -DBT) с 12.49 до 55.71%. ММР дибензотиофенов ароматической фракции после воздействия пропанола-1 в среде СКВ близко к данным исходного образца и отличается лишь небольшим увеличением доли  $C_2$ - и  $C_3$ -DBT.

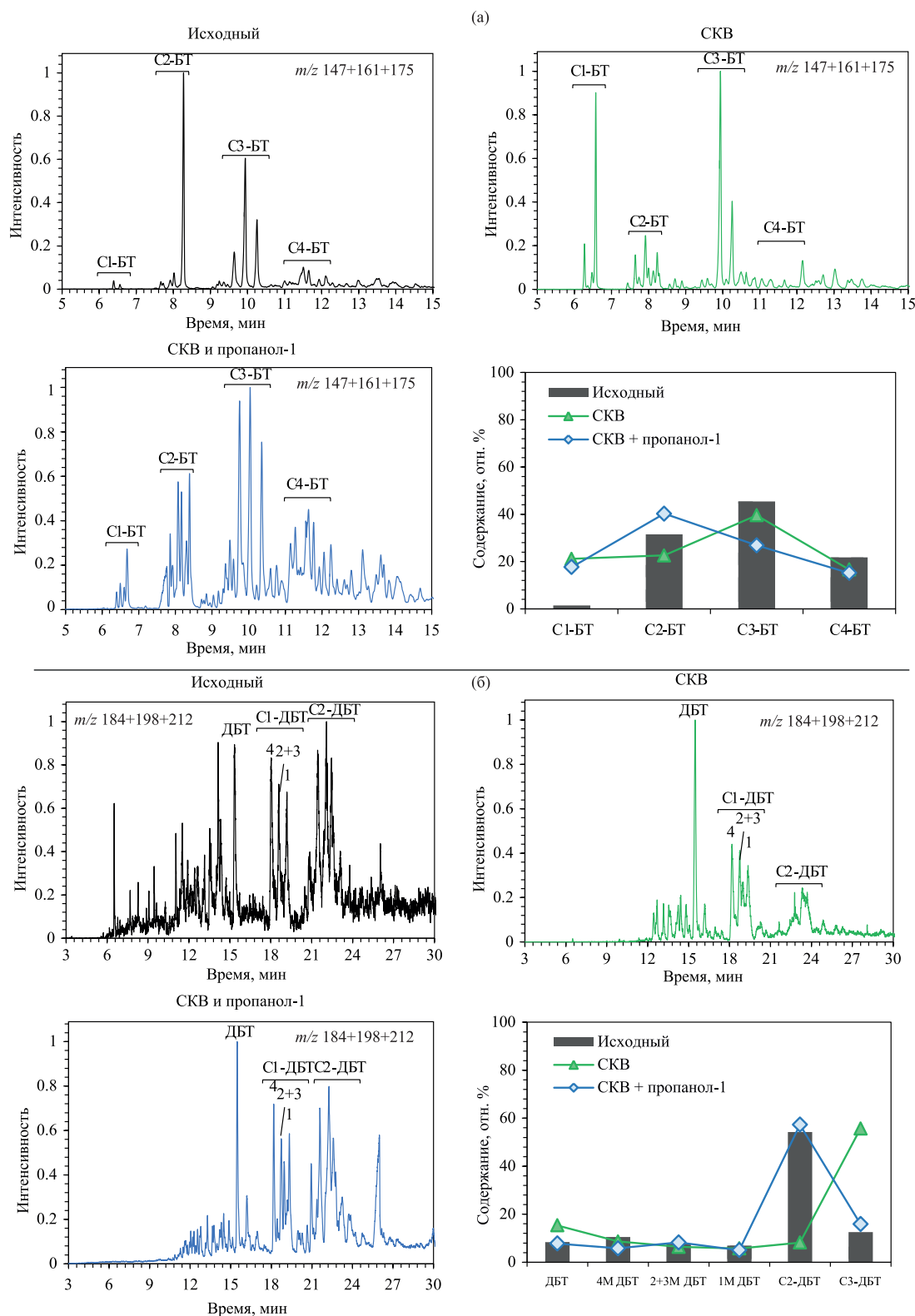
#### **Структурно-групповой состав ароматических фракций, смол, асфальтенов и карбенов/карбоидов**

Методом ИК-Фурье спектроскопии оценивали превращения структурных и функциональных групп соединений, входящих в состав ароматических фракций, а также смол, асфальтенов и карбенов/карбоидов в экспериментах в среде СКВ и СКВ с добавкой пропанола-1. Полученные ИК-спектры представлены на рис. 7 и 8.

В спектрах ароматических фракций, смол и асфальтенов заметны интенсивные полосы поглощения (п.п.) колебаний алкильных заместителей и ароматических связей. К валентным колебаниям алкильных заместителей относятся п.п. при 1380–1465 и 2925–2957  $cm^{-1}$ , соответствующие  $CH_2$ - и  $CH_3$ -связям, а к колебаниям ароматических связей  $C=C$  и  $C-H$ -сигналы п.п. 1600 и 650–900  $cm^{-1}$ , соответственно. Воздействие на породу СКВ приводит к снижению содержания алкильных  $CH_3$ - и  $CH_2$ - групп в ароматических фракциях, смолах и асфальтенах, идентифицируемые по снижению интенсивности сигналов п.п. при 2957, 2925 и

1383  $cm^{-1}$ . СКВ влияет и на изменение степени ароматичности ароматической фракции, смол и асфальтенов: интенсивность пиков, соответствующих валентным колебаниям ароматических  $C=C$ -связей (1630–1600  $cm^{-1}$ ) заметно снижается. Для спектров этих продуктов также характерно увеличение интенсивности ароматического триплета в области 900–730  $cm^{-1}$ , что свидетельствует о протекании процессов с образованием конденсированных структур. В преобразованных в СКВ смолах и асфальтенах установлено снижение содержания сульфоксидных  $S=O$ -структур (1030  $cm^{-1}$ ). В спектрах карбенов/карбоидов (рис. 8), образованных в СКВ, выделяются два пика, один из которых соответствует валентным колебаниям гидроксильной группы  $O-H$  (3342  $cm^{-1}$ ), второй – ароматических  $C=C$ -связей (1600  $cm^{-1}$ ). Увеличение содержания гидроксильных  $O-H$ -групп зафиксировано и в составе преобразованных в СКВ асфальтенов.

Образование гидроксильных групп в составе продуктов автоклавных экспериментов после воздействия СКВ может быть обусловлено рядом причин. Во-первых, в составе керогена содержится значительное количество кислорода [66, 67], в частности, в керогенах доманиковых пород Среднего Поволжья углеродно-кислородные связи выявлены как доминирующие [68] и представлены моносахаридными звеньями *n*-алкильных цепей, замещенные спиртовыми, кето- и альдегидными группами [69], а также длинноцепочечными карбоновыми кислотами ряда  $C_{19}$ – $C_{32}$  [70]. Поэтому в процессах разложения структуры керогена в среде СКВ может высвобождаться как свободный кислород, так и кислородсодержащие фрагменты, которые могут присутствовать в составе высокоуглеродистых веществ, а также в легких фракциях в виде кислородсодержащих соединений. Во-вторых, гидролиз многих органических соединений, подвергающихся воздействию среды СКВ, следует полярному или гетеролитическому нуклеофильному механизму замещения [71–73]. В результате диссоциации воды  $2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$  может протекать протонная катализируемая ионная реакция, параллельная свободнорадикальному пиролизу. Вода инициирует реакцию и обеспечивает кислород и водород, необходимый для образования спиртовых и фенольных соединений [74].



**Рис. 6.** Масс-хроматограммы и данные ММР: (а) – бензотиофенов по  $m/z$  147 + 161 + 175; (б) – дибензотиофенов по  $m/z$  184 + 198 + 212 ароматических фракций до и после автоклавных экспериментов. ДБТ – дибензотиофен, С<sub>1</sub>–С<sub>3</sub>-ДБТ и С<sub>1</sub>–С<sub>4</sub>-БТ – производные дибензотиофена и бензотиофена с числом атомов в алкильных заместителях от 1 до 4 соответственно.

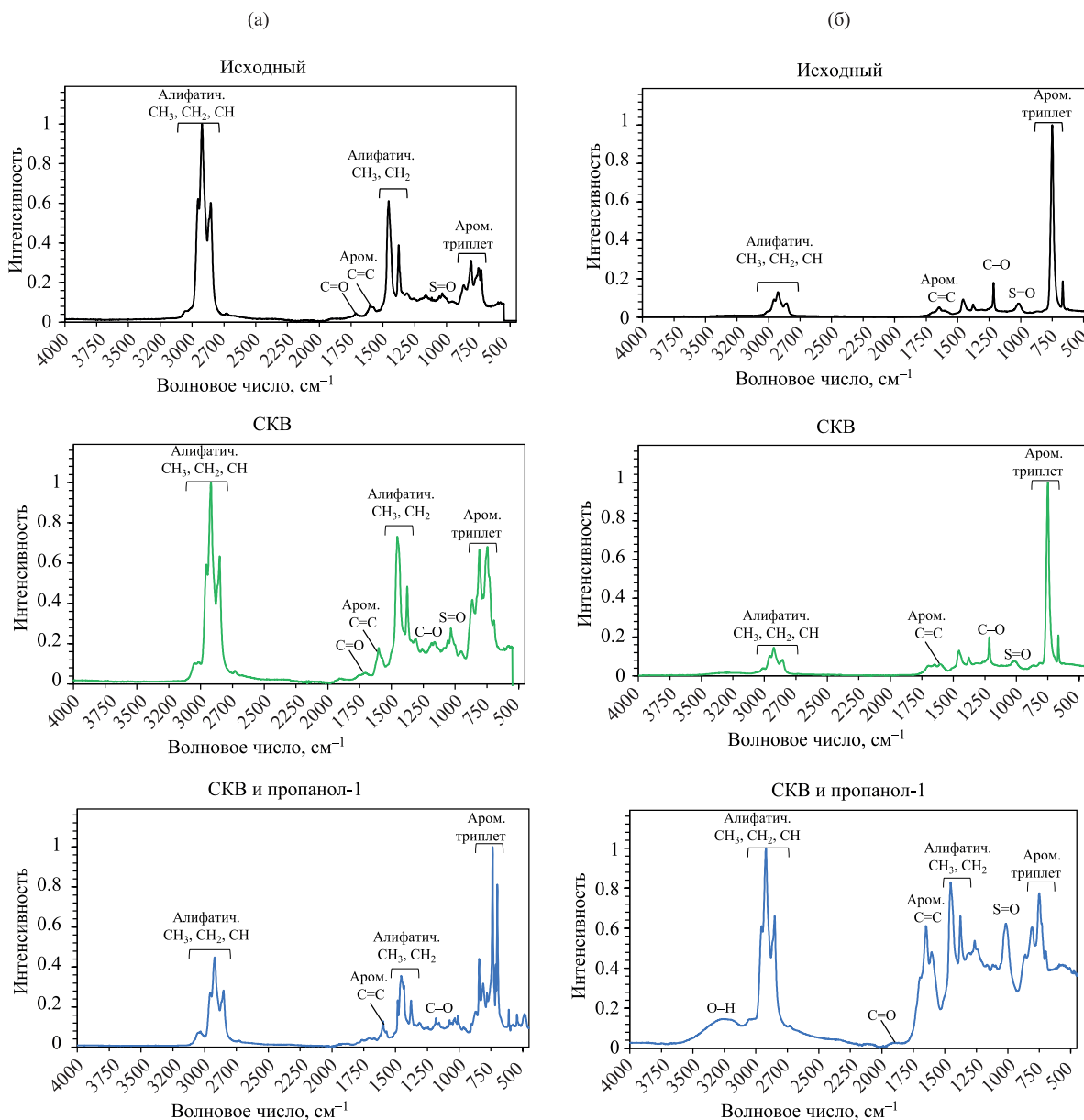


Рис. 7. ИК-спектры ароматических углеводородов (а) и смол (б) до и после автоклавных экспериментов.

После экспериментов в реакционной среде СКВ с добавлением пропанола-1 структура смол и асфальтенов отличается от исходных образцов и образцов после воздействия СКВ увеличением алифатических  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -структур ( $2957$ ,  $2925$  и  $1383 \text{ см}^{-1}$ ), а также окисленных карбонильных  $\text{C}=\text{O}$ - и сульфоксидных  $\text{S}=\text{O}$ -структур, идентифицируемые по п.п.  $1700$ – $1730$  и  $1030 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. В этих условиях в структуре смол и асфальтенов, так же, как и после воздействия на породу СКВ, установлено увеличение  $\text{O}-\text{H}$ -структур ( $3342 \text{ см}^{-1}$ ).

По полученным значениям интенсивности полос поглощения были рассчитаны спектральные параметры [49–51, 54]: А-Фактор, С-Фактор,  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ , Ароматичность и Степень конденсации. Значения спектральных параметров представлены на рис. 9.

Воздействие на породу СКВ приводит к увеличению значения параметра  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  и уменьшению показателя Ароматичности для ароматической фракции, смол и асфальтенов, что свидетельствует об интенсивном отрыве алкильных замести-

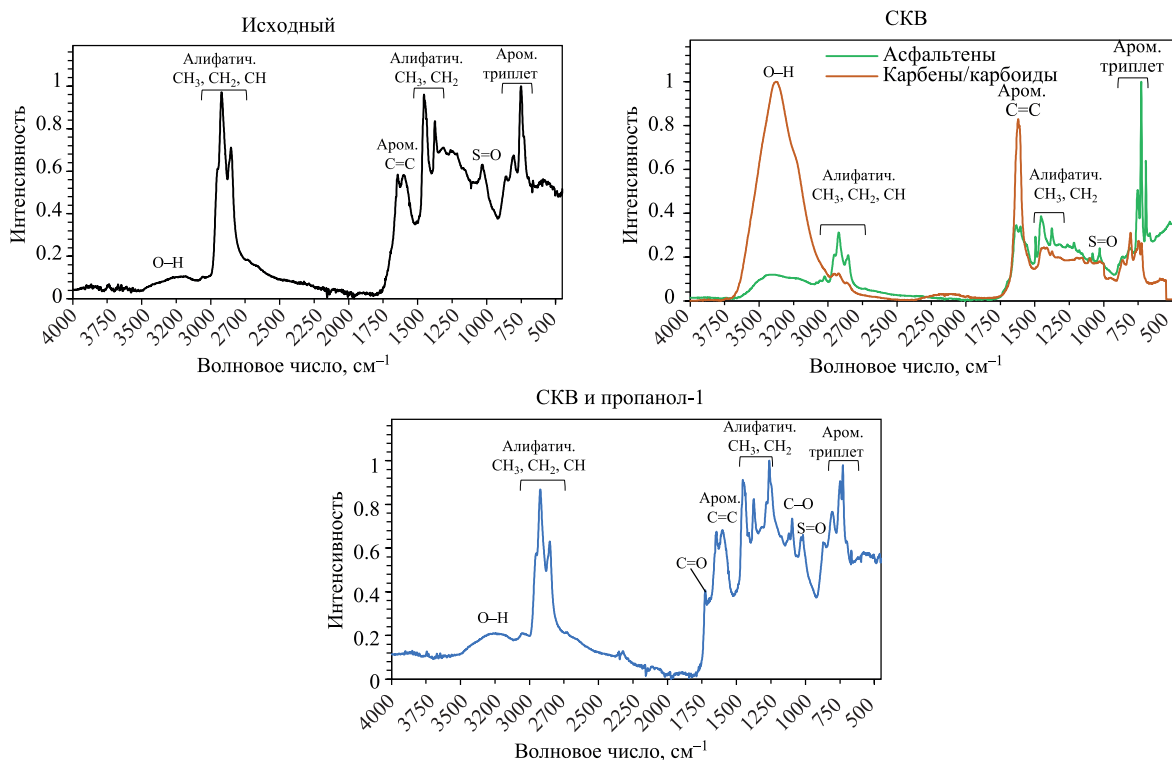


Рис. 8. ИК-спектры асфальтенов и карбенов/карбоидов до и после автоклавных экспериментов.

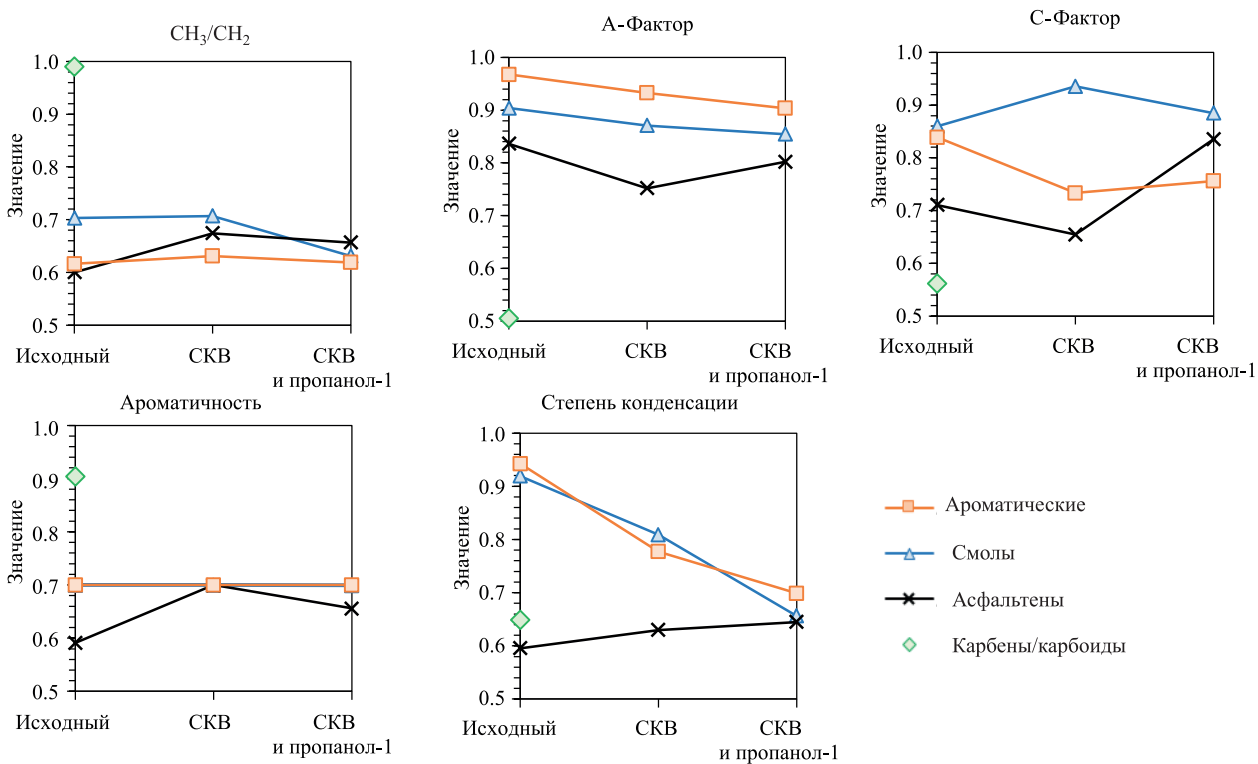


Рис. 9. Спектральные параметры, характеризующие структурные изменения в составе компонентов сланцевой нефти до и после автоклавных экспериментов  $CH_3/CH_2 = I(2957\text{ см}^{-1})/I(2925\text{ см}^{-1})$ ; А-Фактор =  $I(2857\text{ см}^{-1} + 2925\text{ см}^{-1})/I(2857\text{ см}^{-1} + 2925\text{ см}^{-1} + 1630\text{ см}^{-1})$ ; С-Фактор =  $I(1710\text{ см}^{-1})/I(1710\text{ см}^{-1} + 1630\text{ см}^{-1})$ ; Ароматичность =  $I(3050\text{ см}^{-1})/I(2897\text{ см}^{-1})$ ; Степень конденсации =  $I(3050\text{ см}^{-1})/I(1610\text{ см}^{-1})$ .



телей в ходе автоклавного эксперимента. Стоит отметить, что образованные в среде СКВ карбены/карбоиды отличаются очень низкой степенью разветвления, поскольку значение параметра  $CH_3/CH_2$  довольно высокое и составляет 0.98. Значение параметра соотношения алифатических структур  $CH_2$  и  $CH_3$  к ароматическим связям  $C=C$  (А-Фактор) для смол и асфальтенов снижается, а для ароматической фракции немного возрастает. Это говорит о том, что деалкилирование смолисто-асфальтеновых веществ сопровождается переходом части разветвленных продуктов преобразования в ароматическую фракцию.

В реакционной среде СКВ с добавлением пропанола-1 отмечена та же закономерность, но в меньшей степени. Отношение интенсивности полосы поглощения кислородсодержащих функциональных групп к ароматическим кольцам в углеводородах, соответствующее показателю С-Фактор, для преобразованных в СКВ образцов ароматической фракции и смол возрастает, а асфальтенов снижается. После воздействия пропанола-1 в среде СКВ на породу отмечается обратная закономерность: значение С-Фактор для ароматической фракции и асфальтенов возрастает, для смол снижается. Степень конденсации, отражающая степень ароматического замещения по сравнению с кольцевой конденсацией, для преобразованных смол снижается с минимумом для эксперимента с добавкой пропанола-1, а для преобразованных ароматических фракций и асфальтенов, напротив, увеличивается.

### Парамагнитные и структурные свойства смол, асфальтенов и карбенов/карбоидов

Особенности преобразования компонентов доманиковой породы в среде СКВ и СКВ с добавкой пропанола-1 находят свое отражение в ЭПР-спектрах смол (рис. 10), асфальтенов и карбенов/карбоидов, отличающихся друг от друга интенсивностью сигналов, полученных от соединений четырехвалентного ванадия ( $V^{4+}$ ) и свободных радикалов ( $R^*$ ).

В составе всех смол концентрация свободных углеродных радикалов ( $R^*$ ) и четырехвалентного ванадия ( $VO^{2+}$ ) заметно ниже, чем в асфальтенах. Воздействие на доманиковую породу СКВ приводит к значительной деструкции ванадилпорфири-

новых комплексов как в смолах, так и асфальтенах. Несмотря на то, что содержание свободных радикалов в составе асфальтенов после эксперимента в СКВ снижается по сравнению с исходным образцом, наблюдается образование высокоуглеродистых веществ типа карбенов/карбоидов, в составе которых также присутствуют высокие концентрации свободных радикалов. Это говорит о том, что в среде СКВ недостаточно протонов водорода, которые могли бы предотвратить реакции поликонденсации и полимеризации.

Смолы после эксперимента в среде СКВ с добавлением пропанола-1 отличаются от исходных и преобразованных в СКВ максимальным снижением концентрации ванадилпорфиринов, а также свободных радикалов. Аналогичная тенденция снижения содержания свободных радикалов наблюдается и в составе асфальтенов данного эксперимента. Полученные результаты ЭПР-анализа подтверждают ранее приведенные выводы о том, что пропанол-1 проявляет себя не только как растворитель, но и предотвращает рекомбинацию радикалов, образующихся в процессе разложения и деструкции керогена.

Кроме данных об изменении концентрации свободных радикалов и ванадильных комплексов, установлены особенности ЭПР-спектров смол после проведенных автоклавных экспериментов: наблюдается появление на линии ванадила суперсверхтонкого спектра расщепления от ядер азота  $^{14}N$  (рис. 10б). Количество наблюдаемых линий и расстояние между ними (0.28 мТл) очень близко к виду суперсверхтонкого спектра от четырех эквивалентных атомов азота  $^{14}N$  ( $I = 1$ ), представленного в работе [75]. Такая особенность спектра указывает на наличие иона ванадила в порфириновом кольце моноциклоалкилпорфиринов, имеющих массу на 2 единицы меньше алкилпорфиринов, которые составляют основную массу порфиринов в нефти [75]. В ранее проведенной работе [44] была установлена такая же закономерность в асфальтенах, выделенных из образца опыта в СКВ при  $420^\circ C$ . Появление новых ванадилпорфириновых структур в смолах свидетельствует о возможных преобразованиях алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины путем деалкилирования, деметаллизации и гидрогенизации.

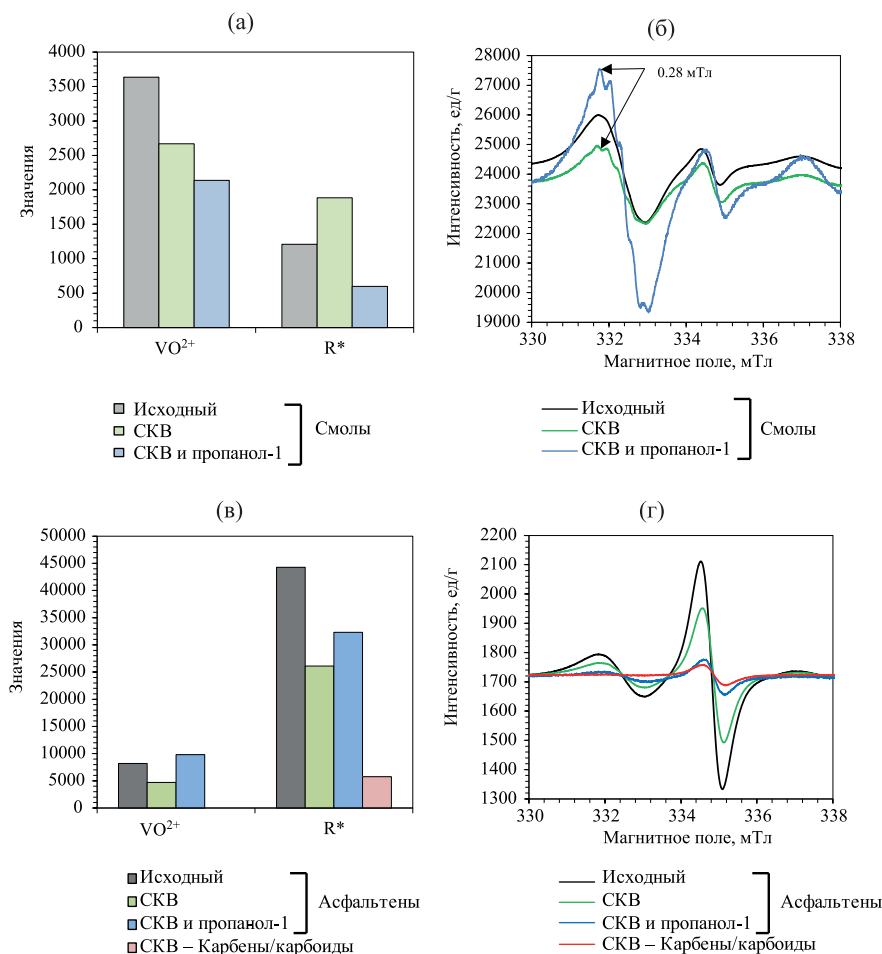


Рис. 10. ЭПР-параметры свободных радикалов  $R^*$  и ванадила в структуре порфирина  $VO^{2+}$  (а, в) и ЭПР кривые (б, г) смол, асфальтенов и карбенов/карбонидов до и после автоклавных экспериментов.

### Характеристика минерального состава образцов пород

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов доманиковой породы до и после автоклавных экспериментов представлены на рис. 11.

Образец исходной породы характеризуется следующим минеральным составом: 43% кварца, 19% кальцита, 19% микроклина, 12% слюды и 6% доломита [34]. Установлено, что СКВ вымывает легкорастворимые соли из сланцевых пород и, как следствие, приводит к расслоению глинистых минералов, ранее «объединенных» такими солями [57]. Это отражается в изменении содержания глинистых минералов после автоклавных экспериментов, в частности, зафиксированы превращения в структуре слюды в проведенных эксперимен-

тах, вследствие выделения из нее отдельной фазы монтмориллонита [45]. Установлено, что переход слюды в смешанный слой слюда-монтмориллонит является промежуточной формой в превращении слюды в каолинит [76]. Резкое изменение механического состояния глинистых минералов приводит к растрескиванию и расслоению плотных пород. Это может обеспечить дополнительные пути фильтрации флюидов внутри пласта и способствовать увеличению проницаемости пласта и формированию в нем объемной и интегрированной флюидо-проводящей системы [57].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное исследование по определению влияния пропанола-1 на характер преобразо-

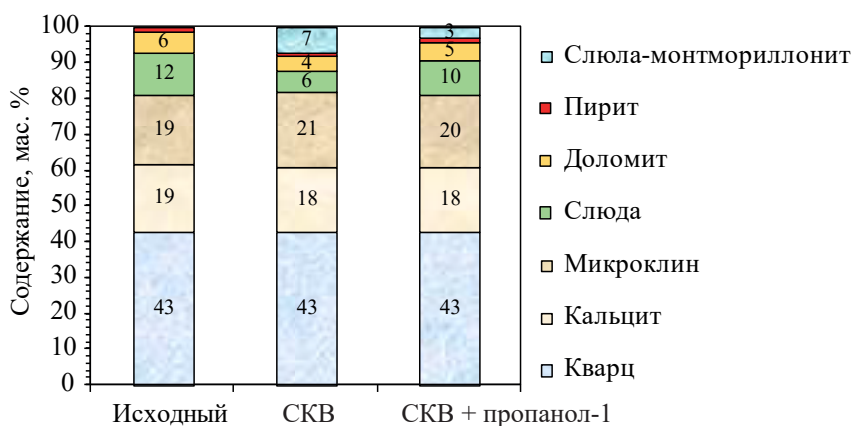


Рис. 11. Минеральный состав образцов доманиковой породы до и после автоклавных экспериментов.

вания ОВ доманиковой породы Ромашкинского месторождения в реакционной среде СКВ показало следующие результаты.

1. В среде СКВ интенсивные процессы деструкции керогена и смолисто-асфальтеновых веществ, приводят к увеличению более, чем в 2 раза насыщенных и ароматических углеводородов в составе извлекаемой из породы сланцевой нефти, а также к образованию высокоуглеродистых веществ типа карбенов/карбоидов в количестве 14.49%, свидетельствующих о недостатке в системе протонов водорода, предотвращающих реакции рекомбинации и поликонденсации.

2. Добавление пропанола-1 в реакционную среду СКВ приводит к более интенсивным процессам разложения керогена и более полному извлечению из породы высокомолекулярных битуминозных компонентов, что подтверждается результатами анализа Rock-Eval. Карбены/карбоиды в продуктах опыта отсутствуют. Установлено, что часть фрагментов разложения керогена концентрируется в составе ароматической фракции и смол, содержание которых в составе сланцевой нефти увеличивается более чем в два раза. В составе преобразованной сланцевой нефти установлено увеличение содержания высокомолекулярных *n*-алканов состава C<sub>17</sub>–C<sub>27</sub>, фенантронов и дибензотиофенов. В составе газовой фазы 78.8% приходится на CO<sub>2</sub>, который, по-видимому, способствует извлечению высокомолекулярных компонентов нефти из слабопроницаемой доманиковой породы. Образование углеводородных газов CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<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>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-1, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2 указывают на протекание интенсивных процессов дегградации, связанных с гомолитическим разрывом связей С–С по радикально-цепному механизму. В среде СКВ с пропанолом-1 структура ароматических УВв, смол и асфальтенов становится более конденсированной, уменьшается содержание в них алифатических фрагментов и сульфоксидных S=O-групп, что указывает на протекание реакций дегидрирования с отрывом длинных алкильных заместителей по гетероатомным связям. Снижение концентрации свободных радикалов в смолах и асфальтенах указывает на то, что пропанол-1 проявляет себя не только как растворитель, но и как донор протонов водорода в протекающих процессах разложения керогена.

3. Структурирование смол и асфальтенов приводит к удалению металлов из структуры порфириновых молекул и снижению их парамагнитных свойств. В структуре смол как после контрольного, так и модельного эксперимента выявлено расщепление на линии ванадильного комплекса суперсверхтонкого спектра от ядер азота <sup>14</sup>N, что свидетельствует о вероятных преобразованиях алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины в процессах деалкилирования, деметаллизации и гидрогенизации.

4. В минеральном составе доманиковой породы после проведенных автоклавных экспериментов, зафиксированы превращения в структуре слюды вследствие выделения из нее отдельной фазы монтмориллонита.

Результаты исследования могут быть использованы при создании внутрипластовых технологий генерации синтетических углеводородов из твердого органического вещества - керогена и битуминозной нефти и извлечения молекулярно-модифицированных нефтей из нефте-керогенсодержащих доманиковых отложений.

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90112. Обсуждение значений геохимических параметров выполнено Г. П. Каюковой в рамках государственного задания Института органической и физической химии им. Арбузова ФНЦ «Казанский научный центр» РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Насырова Зухра Рамисовна – аспирант, м.н.с., Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет, e-mail: nqr95@yandex.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1110-9752>

Каюкова Галина Петровна – д.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, e-mail: kayukova@iopc.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5707-7370>

Вахин Алексей Владимирович – к.тех.н., ведущий научный сотрудник, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет, e-mail: vahin-a\_v@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5168-7063>

Шмелева Эльвира Ильгизовна – аспирант, м.н.с., Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет, e-mail: el\_ga92@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8078-933>

Мухамедьярова Алия Наильевна – инженер-исследователь, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет, e-mail: anm03@list.ru, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3366-1978>

Хасанова Наиля Мидхатовна – к.физ.-мат.н., н.с., Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет, e-mail: nkhasano@yandex.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6342-9694>

Нургалиев Данис Карлович – д.геол.-минер.н., проректор по научной деятельности, директор Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет, e-mail: Danis.Nourgaliev@kpfu.ru, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4269-096>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zou C., Zhai G., Zhang G., Wang H., Zhang G., Li J., Wang Z., Wen Z., Ma F., Liang Y., Yang Z., Li X., Liang K. Formation, distribution, potential and prediction of global conventional and unconventional hydrocarbon resources // *Petrol. Exploration and Development*. V. 42. 2015. № 1. P. 14–28. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(15\)60002-7](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(15)60002-7)
2. Chengzao J., Zheng M., Zhang Y. Unconventional hydrocarbon resources in China and the prospect of exploration and development // *Petrol. Exploration and Development*. V. 39. 2012. № 2. P. 139–146. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(12\)60026-3](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(12)60026-3)
3. Zou C.N., Zhu R.K., Wu S.T., Yang Z., Tao S.Z., Yuan X.J., Hou L.H., Yang H., Xu C.C., Li D.H. Types, characteristics, genesis and prospects of conventional and unconventional hydrocarbon accumulations: taking tight oil and tight gas in China as an instance // *Acta Petrol. Sinica*. V. 33. 2012. № 2. P. 173–187.
4. 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. № 1. P. 15–41. <https://doi.org/10.3176/oil.2017.1.02>
5. US Energy Information Administration. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States: Washington, DC. 2013. № June. P. 76.
6. World Energy Council. World Energy Resources. 2016. 1028 p.
7. World Energy Council. Survey of Energy Resources. 2010. 618 p.
8. Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана // *Нефтехимия*. Т. 47. 2007. № 6. С. 422–431 [Gordadze G.N., Tikhomirov V.I. On the oil sources in the northeast of Tatarstan // *Petrol. Chemistry*. V. 47. 2007. № 6. P. 389–398. <https://doi.org/10.1134/S0965544107060023>].

9. *Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А.* Фрагмент химической структуры II и II-S типов керогена верхнеюрских и верхнедевонских отложений Восточно-Европейской платформы // *Геохимия*. Т. 5. 2010. С. 525–537.
10. *Муслимов Р.Х.* Углубленное изучение кристаллического фундамента осадочных бассейнов – веле-ние времени. Т. 21. 2019. № 24. С. 55–62. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.55-62>
11. *Khisamov R.S., Bazarevskaya V.G., Tarasova T.I., Badurtdinova N.A., Gibadullina O.G.* Hydrocarbon potential of Domanic pay zones of Volga-Ural oil-and-gas basin // *Neftyanoe Khozyaystvo – Oil Industry*. 2017. № 6. P. 10–14. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-6-10-14>
12. *Stoupakova A.V., Kalmykov G.A., Korobova N.I., Fadeeva N.P., Gatovskii Y.A., Suslova A.A., Sautkin R.S., Pronina N.V., M.A. B., Zavyalova A.P., Chupakhina V.V., Petrakova N.N., Miftahova A.A.* Domanic deposits of the Volga-Ural basin – types of section, formation conditions and prospects of oil and gas potential // *Georesursy*. 2017. P. 112–124.
13. *Остроухов С.Б., Плотникова И.Н., Носова Ф.Ф., Пронин Н.В., Газизов И.Г., Ахманова Т.П.* К вопросу о миграционных битумоидах в породах семилюкского горизонта Первомайского месторождения нефти // *Георесурсы*. Т. 19. 2017. № 1. P. 52–58. <https://doi.org/10.18599/grs.19.1.9>
14. *Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В., Рокосов Ю.В.* Состав продуктов гидро-термального превращения природного асфальтита // *Известия Томского политехнического университета*. 2005. Т. 308. № 6. С. 122–127.
15. *Ogunsola O.M., Berkowitz N.* Removal of heterocyclic S and N from oil precursors by supercritical water // *Fuel*. V. 74. 1995. № 10. P. 1485–1490. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00099-Q](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00099-Q)
16. *Han L., Zhang R., Bi J.* Experimental investigation of high-temperature coal tar upgrading in supercritical water // *Fuel Processing Technology*. 2009. V. 90. № 2. P. 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.09.012>
17. *Fedyayeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A.* Conversion of sulfur-rich asphaltite in supercritical water and effect of metal additives // *J. of Supercritical Fluids*. V. 88. 2014. P. 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.01.016>
18. *Antipenko V.R., Goncharov I.V., Rokosov Y.V., Borisova L.S.* Products of conversion of sulfur-rich native asphaltite in supercritical water // *Russian J. of Physical Chemistry B*. V. 5. 2011. № 8. P. 1195–1208. <https://doi.org/10.1134/S1990793111080021>
19. *Кривцов Е.Б., Карпов Ю.О., Головкин А.К.* Изменение структуры молекул смол и асфальтенов битума месторождения Баян Эрхэт в процессе аква-термолиза // *Известия Томского политехнического университета*. 2013. Т. 322. № 3. С. 86–91.
20. *Tumanyan B.P., Petrukhnina N.N., Kayukova G.P., Nurgaliev D.K., Foss L.E., Romanov G.V.* Aquathermolysis of crude oils and natural bitumen: chemistry, catalysts and prospects for industrial implementation // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. № 11. P. 1145–1175. <https://doi.org/10.1070/rcr4500>
21. *Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Feoktistov D.A., Yuan C., Klimovitskii A.E., Gareev B.I., Djimasbe R., Nurgaliev D.K., Kudryashov S.I., Egorova E.V., Fomkin A.V., Petrashov O.V., Afanasiev I.S., Fedorchenko G.D.* Hydrogen donating capacity of water in catalytic and non-catalytic aquathermolysis of extra-heavy oil: Deuterium tracing study // *Fuel*. 2021. V. 283. Article 118957. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118957>
22. *Liu Y., Fan H.* The effect of hydrogen donor additive on the viscosity of heavy oil during steam stimulation // *Energy & Fuels*. V. 16. 2002. № 4. P. 842–846. <https://doi.org/10.1021/ef010247x>
23. *Ovalles C., Vallejos C., Vasquez T., Rojas I., Ehrman U., Benitez J.L., Martinez R.* Downhole upgrading of extra-heavy crude oil using hydrogen donors and methane under steam injection conditions // *Petrol. Science and Technology*. 2003. V. 21. № 1–2. P. 255–74. <https://doi.org/10.1081/LFT-120016947>
24. *Crawford P.M., Killen J.C.* New Challenges and Directions in Oil Shale // *Am. Chem. Soc.* 2010. P. 540. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1032.ch002>
25. *Zhao F., Liu Y., Wu Y., Zhao X., Tan L.* Study of catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2012. V. 48. № 4. P. 273–282. <https://doi.org/10.1007/s10553-012-0368-6>
26. *Ивахнов А.Д., Шаврина И.С., Косяков Д.С., Пиковской И.И., Думанский И.О., Арктический С., Ломоносова М.В., Двины С.* Деполимеризация натронного лигнина // *Журн. прикл. химии*. 2020. Т. 93. № 571. С. 111–120. <https://doi.org/10.1134/S0044461820010119>
27. *He J., Schill L., Yang S., Riisager A.* Catalytic transfer hydrogenation of bio-based furfural with NiO nanoparticles // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2019. V. 6. № 12. P. 17220–17229. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04579>
28. *Ovalles C., Rodríguez H.* Extra heavy crude oil downhole upgrading using hydrogen donors under cyclic steam injection conditions: Physical and numerical simulation studies // *Journal of Canadian Petroleum Technology*. V. 47. 2008. № 1. P. 43–50. <https://doi.org/10.2118/08-01-43>

29. *Mukhamatdinov I.I., Salih I.S.S., Khelkhal M.A., Vakhin A.V.* Application of Aromatic and Industrial Solvents for Enhancing Heavy Oil Recovery from the Ashalcha Field // *Energy and Fuels*. 2021. V. 35. № 1. P. 374–385. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03090>
30. *Kayukova G.P., Foss L.E., Feoktistov D.A., Vakhin A.V., Petrukhina N.N., Romanov G.V.* Transformations of hydrocarbons of Ashal'hinskoe heavy oil under catalytic aquathermolysis conditions // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. № 8. P. 657–665. <https://doi.org/10.1134/S0965544117050061>
31. *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 // *Petrol. Science and Technology*. 2018. V. 36. № 22. P. 1850–1856. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514412>
32. *Ovalles C., Vallejos C., Vásquez T., Martinis J., Perez-Perez A., Cotte E., Castellanos L., Rodríguez H.* Extra-heavy crude oil downhole upgrading process using hydrogen donors under steam injection conditions // *SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium Proceedings*. 2001. I. SPE-69692-MS. <https://doi.org/10.2118/69692-ms>
33. *Vakhin A., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Onishchenko Y.V., Feoktistov D.A.* Aquathermolysis of High-viscosity oil in the presence of an oil-soluble iron-based catalyst // *Chemistry and technology of fuels and oils*. 2017. V. 53. № 5. P. 666–674. <https://doi.org/10.1007/s10553-017-0848-9>
34. *Hou J., Li C., Gao H., Chen M., Huang W., Chen Y., Zhou C.* Recyclable oleic acid modified magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for catalytic aquathermolysis of Liaohe heavy oil // *Fuel*. 2017. V. 200. P. 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.005>
35. *Luik Lea H.L.* Extraction of fossil fuels with sub- and supercritical water // *Energy Sources*. 2001. V. 23. № 5. P. 449–459. <https://doi.org/10.1080/009083101300058462>
36. *Chong S.L., McKay J.F.* Interaction of supercritical methanol and water with organic material in green river oil shale // *Fuel Science and Technology International*. 1987. V. 5. № 5. P. 513–541. <https://doi.org/10.1080/08843758708915863>
37. *Reyes T., Bandyopadhyay S.S., McCoy B.J.* Extraction of lignin from wood with supercritical alcohols // *J. of Supercritical Fluids*. 1989. V. 2. № 2–3. P. 80–84. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(89\)90014-4](https://doi.org/10.1016/0896-8446(89)90014-4)
38. *Ивахнов А.Д., Ульяновский Н.В., Покрышкин С.А., Шаврина И.С., Пиковской И.И., Косяков Д.С.* Перспективные растворители для деполимеризации лигнина: устойчивость в сверхкритических условиях // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2018. Т. 13. № 3. С. 109–113.
39. *Xu C., Ferdosian F.* Conversion of lignin into bio-based chemicals and materials. Springer. 2017. 164 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54959-9>
40. *Kayukova G.P., Mikhailova A.M., Feoktistov D.A., Morozov V.P., Vakhin A.V.* Conversion of the organic matter of domanic shale and permian bituminous rocks in hydrothermal catalytic processes // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. № 8. P. 7789–7799. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00612>
41. *Huang S., Mahmood N., Tymchysyn M., Yuan Z., Xu C.C.* Reductive de-polymerization of kraft lignin for chemicals and fuels using formic acid as an in-situ hydrogen source // *Bioresource Technology*. 2014. V. 171. P. 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.045>
42. *Parthasarathy P., Narayanan S.K.* Effect of hydrothermal carbonization reaction parameters on // *environmental progress & sustainable energy*. 2014. V. 33. № 3. P. 676–680. <https://doi.org/10.1002/ep.11763>
43. *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. № 800. <https://doi.org/10.3390/pr8070800>
44. *Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Khasanova N.M., Vakhin A.V.* Transformation of organic matter of domanic rock from the romashkino oilfield in sub- and supercritical water // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 6. P. 683–692. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060079>
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. № 2. P. 1329–1336. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03130>
46. *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 // *Russ. J. of Physic. Chem. B*. 2018. V. 12. № 7. P. 1101–1111. <https://doi.org/10.1134/S1990793118070035>
47. *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 // *Russ. J. of Physic. Chem. B*. 2017. V. 11. № 8. P. 1246–1254. <https://doi.org/10.1134/S1990793117080036>
48. *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. № 3. P. 178–186. <https://doi.org/10.1134/S0965544114030037>

49. Ganz H., Kalkreuth W. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogentypes and the evaluation of source rock and oil shale potentials // *Fuel*. 1987. V. 66. № 5. P. 708–711. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90285-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90285-7)
50. 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. № 4. P. 2197–2210. <https://doi.org/10.1021/ef5027532>
51. Iglesias M.J., Jimenez A., Laggoun-Défarge F., Suarez-Ruiz I. FTIR study of pure vitrains and associated coals // *Energy & Fuels*. 1995. V. 9. № 3. P. 458–466. <https://doi.org/10.1021/ef00051a010>
52. Lin R., Ritz G.P. Studying individual macerals using ir microspectrometry, and implications on oil versus gas/condensate proneness and «low-rank» generation // *Organic Geochemistry*. 1993. V. 20. № 6. P. 695–706. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90055-G](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90055-G)
53. Lis G.P., Mastalerz M., Schimmelmann A., Lewan M.D., Stankiewicz B.A. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R0 in type-II kerogens from Devonian black shales // *Organic Geochemistry*. 2005. V. 36. № 11. P. 1533–1552. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.07.001>
54. Geng W., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry // *Fuel*. 2009. V. 88. № 1. P. 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.027>
55. Ibarra J., Munoz E., Moliner R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process // *Organic Geochemistry*. 1996. V. 24. № 6–7. P. 725–735. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(96\)00063-0](https://doi.org/10.1016/0146-6380(96)00063-0)
56. Chen Y., Mastalerz M., Schimmelmann A. Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy // *Intern. J. of Coal Geology*. 2012. V. 104. P. 22–33. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.09.001>
57. Kiryachek V.G., Kolomijchenko O.V., Klinkov N.N., Kornelis K., Nichiporenko V.M., Chernov A.A., Gujber O., Parkhomenko A. Method of extraction of oil-kerogen containing reservoirs and technological complex for its implementation // Patent RU № 2671880. 2018.
58. Lopatin N.V., Emets T.P. Pyrolysis in Oil and Gas Geochemistry. Moscow: Nauka, 1987. 144 p.
59. Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Gareev B.I., Eskin A.A. Transformation of Carbon-Rich Organic Components of a Domanik Rock in Sub- and Supercritical Aqueous Fluids // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. P. 608–623. <https://doi.org/10.1134/S0965544121060062>
60. Brunner G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes // *J. of Supercritical Fluids*. 2009. V. 47. № 3. P. 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.002>
61. 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*. V. 52. 2016. № 2. P. 149–161. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0685-2>
62. 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 Polytec. University. Geo Assets Engineering*. 2019. V. 330. № 5. P. 152–160. <https://doi.org/10.18799/24131830/2019/5/276>
63. 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> [Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Eskin A.A., Morozov V.I. Effect of the natural minerals pyrite and hematite on the transformation of Domanik rock organic matter in hydrothermal processes // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 1. P. 24–33. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010080>].
64. Mibbach H., Duda J.P., Lünsdorf N.K., Schmidt B.C., Thiel V. Testing the preservation of biomarkers during experimental maturation of an immature kerogen // *International J. of Astrobiology*. 2016. V. 15. № 3. P. 165–175. <https://doi.org/10.1017/S1473550416000069>
65. Huss E.B., Burnham A.K. Gas evolution during pyrolysis of various Colorado oil shales // *Fuel*. 1982. V. 61. № 12. P. 1188–1196. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90018-7)
66. Bushnev D.A., Burdel'naya N.S. Kerogen: chemical structure and formation conditions // *Russian Geology and Geophysics*. V. 50. 2009. № 7. P. 638–643. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2008.12.004>
67. Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Mokeev M.V., Gribanov A.V. Chemical structure and <sup>13</sup>C NMR spectra of the kerogen of carbonaceous rock masses // *Dokl. Earth Sci.* 2010. V. 430. № 2. P. 210–213. <https://doi.org/10.1134/S1028334X10020145>
68. Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Mokeev M.V., Gribanov A.V. Chemical structure and <sup>13</sup>C NMR spectra of the kerogen of carbonaceous rock masses // *Doklady Earth Sciences*. 2010. V. 430. № 2. P. 210–213. <https://doi.org/10.1134/S1028334X10020145>

69. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Химическая структура керогена // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2010. Т. 189. № 9. С. 36–37.
70. Kawamura K., Tannenbaum E., Huizinga B.J., Kaplan I.R. Long-chain carboxylic acids in pyrolysates of Green River kerogen // *Organic Geochemistry*. 1986. V. 10. № 4–6. P. 1059–1065. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(86\)80045-6](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(86)80045-6)
71. Boock L.T., LaMarca C., Klein M.T. Hydrolysis and oxidation in supercritical water // *Endeavour*. V. 17. № 4. P. 180–185. 1993. [https://doi.org/10.1016/0160-9327\(93\)90060-G](https://doi.org/10.1016/0160-9327(93)90060-G)
72. Penninger J.M.L., Kolmschate J.M.M. Chemistry of methoxynaphthalene in supercritical water // In «Supercritical fluid science and technology». ACS Publications, 1989. <https://doi.org/10.1021/bk-1989-0406.ch016>
73. Klein M.T., Mentha Y.G., Torry L.A. Decoupling substituent and solvent effects during hydrolysis of substituted anisoles in supercritical water // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1992. V. 31. № 1. P. 182–187. <https://doi.org/10.1021/ie00001a026>
74. Ding Z.Y., Frisch M.A., Li L., Gloyna E.F. Catalytic oxidation in supercritical water // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1996. V. 35. № 10. P. 3257–3279. <https://doi.org/10.1021/ie960022n>
75. Гилинская Л.Г. Спектры ЭПР- комплексов V(IV) и структура нефтяных порфиринов // Журн. Структ. Химии. 2008. Т. 49. № 2. С. 259–268.
76. Stoch L., Sikora W. Transformations of micas in the process of kaolinitization of granites and gneisses // *Clays and Clay Minerals*. 1976. V. 24. № 4. P. 156–162. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1976.0240402>