

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НЕФТЯНЫХ ЭКСТРАКТОВ И АСФАЛЬТЕНОВ ИЗ ПОРОД ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТАТАРСТАНА

© 2022 г. А. Н. Михайлова^{1,2,*}, Г. П. Каюкова^{1,2}, А. В. Вахин², Б. И. Гареев²

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН,
г. Казань, Республика Татарстан, 420088 Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Республика Татарстан, 420088 Россия

*E-mail: stasu07@mail.ru

Поступила в редакцию 18 ноября 2020 г.

После доработки 7 декабря 2021 г.

Принята к публикации 23 марта 2022 г.

В работе представлены результаты сравнительных исследований микроэлементного (МЭ) состава экстрактов и асфальтенов из высокоуглеродистых карбонатно-кремнистых пород доманиковых отложений Ромашкинского, Первомайского и Муслюмовского месторождений, расположенных в центральной части, на севере и востоке Татарстана. Установлено, что исследованные образцы пород отличаются друг от друга минеральным составом, содержанием и составом органического вещества (ОВ). Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой изучен состав и распределение биогенных, редкоземельных и радиоактивных МЭ в экстрактах, асфальтенах и карбенах-карбоидах, по концентрированию которых все объекты дифференцируются на две группы: первую группу с высоким содержанием всех групп МЭ составляют образцы Муслюмовского месторождения и Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения, вторую группу – образцы с Первомайского месторождения и Чишминской площади Ромашкинского месторождения. Аналогичное разделение исследуемых образцов на две группы наблюдается по содержанию керогена и углеводов в породах, по значениям выхода экстрактов и содержанию в них карбенов-карбоидов. Выявлены высокие корреляционные связи концентрации биогенных МЭ в экстрактах с содержанием в них асфальтенов ($R^2 = 0.70$), редкоземельных и радиоактивных МЭ с содержанием в экстрактах смол, а также с содержанием в породах кальцита ($R^2 = 0.73$). Связь с ОВ не установлена. Показаны существенные отличия в распределении МЭ в экстрактах и асфальтенах, а также разделение доманиковых пород исследованных месторождений по обогащенности МЭ, что, по-видимому, связано с разными источниками их привноса в данные толщи, в том числе глубинным подтоком флюидов.

Ключевые слова: доманиковая порода, органическое вещество, экстракт из породы, кероген, асфальтены, структура и состав, микроэлементы

DOI: 10.31857/S0028242122020046, **EDN:** ERDNBG

Доманиковые отложения представляют собой тип низкопроницаемых коллекторов со сланцеватой текстурой, индивидуальность которого определяется минералогическим составом – совокупностью кремнистой, карбонатной и глинистой составляющих, повышенным содержанием органического вещества (ОВ) и степенью его катагенетической преобразованности, высокой металло-

носностью пород [1–8]. Данные толщи содержат как легкую сланцевую нефть в низкопроницаемых коллекторах, так и твердое ОВ – кероген, преобразование которого в подвижные нефтяные углеводороды возможно в результате термических воздействий на породу. Наиболее перспективными для добычи сланцевой нефти в России являются баженская свита и доманиковые отложения Волго-

Уральской провинции [6, 7], главной проблемой освоения которых остается поиск технологических решений конвертации нефтяных ресурсов в промышленные запасы. В Татарстане перспективы добычи сланцевой нефти связывают, в первую очередь, с породами доманиковой формации верхнего девона – с семилукским (доманиковым) и с речичким (мендымским) горизонтами. По типу ОВ, его зрелости и термобарическим условиям залегания доманиковые отложения на территории Татарстана считаются нефтепроизводящими [8].

Изучению доманиковых отложений посвящено много работ [3, 9–14], которые внесли большой вклад, главным образом, в понимание литолого-фациального строения, стратификации и геохимии данных пород. Особое внимание в работах [11, 12, 15–17] при решении данных вопросов уделено закономерностям распределения МЭ в сланцах и нефтях различных осадочных бассейнов. Большая часть МЭ в нефти представлена в виде металлоорганических соединений, например V и Ni входят в структуру порфириновых комплексов. Часть МЭ, таких как Cu, Zn, Ge, Au, находятся в нефтях в виде солей органических кислот, а некоторые МЭ, например V, Fe, Na, содержатся в виде коллоидных растворов [16]. Источником МЭ в нефтях является, главным образом, исходное ОВ. МЭ могут поступать в нефть и из нефтемещающих пород и пластовых вод, а также быть привнесены с глубин по трещиноватым зонам в породах фундамента и осадочного чехла [17]. МЭ, в большинстве своем, содержатся в смолах и асфальтенах, что обусловлено их взаимодействием с пластовыми водами и протеканием процессов осернения и окисления, в результате которых высокомолекулярные соединения обогащаются металлами и галогеновыми соединениями [18]. В работе [19] показано, что асфальтены являются и основными концентраторами литофильных элементов, а данные их микроэлементного состава используются для сравнительного анализа металлогенических характеристик нефтей различных регионов. В связи с перспективами добычи сланцевой нефти из доманиковых отложений представляет интерес изучение распределения МЭ в составе извлекаемой из пород нефти и асфальтенов, так как их присутствие создает много проблем при добыче и переработке углеводородного сырья – снижает качество нефтепродуктов и

оказывает неблагоприятное воздействие на окружающую среду.

Цель работы – изучение особенностей концентрации и распределения МЭ в нефтяных экстрактах и асфальтенах высокоуглеродистых пород одновозрастных доманиковых отложений из разных зон их формирования на территории Татарстана.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили образцы пород из отложений верхнего девона трех месторождений Татарстана – Ромашкинского, Первомайского и Муслюмовского.

В пределах Ромашкинского, одного из крупнейших на территории Татарстана месторождения, приуроченного к вершине Южно-Татарского свода [6], отобраны образцы пород: 1) из интервала глубин 1621–1627 м семилукско-мендымских отложений Сармановской площади; 2) с глубины 1891.7 м Чишминской площади, расположенной в северной части месторождения; 3) из интервала глубин 1712.5–1718.5 м Березовской площади, расположенной в северо-западной части данного месторождения.

Первомайское месторождение приурочено к осевой части Камско-Кинельской системы прогибов на территории Северо-Татарского свода [7]. Образец породы отобран из интервала 1601.2–1607 м отложений семилукского горизонта.

Муслюмовское месторождение нефти расположено в пределах северо-восточного склона Южно-Татарского свода. По карбонатным девонским и нижнекаменноугольным отложениям оно приурочено к бортовой зоне Нижнекамского прогиба Камско-Кинельской системы. Исследован образец породы из семилукско-бурегского горизонта с глубины 1600.4 м.

Минеральный состав образцов пород определяли методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Регистрацию дифракционных спектров валовых проб проводили на автоматическом порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-7000S на CuK_α -излучении с длиной волны $\alpha = 1.54060$ нм (с использованием никелевого монохроматора на дифрагирующем пучке и единичной экспозицией в точке 3 с) и на приборе D2 PHaser Bruker на CuK_α -излучении с длиной волны $\alpha = 1.54060$ нм. Обработку

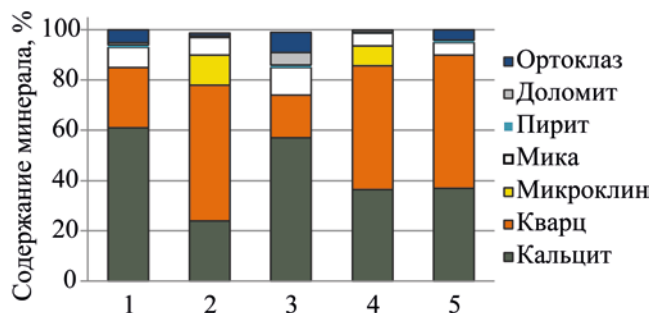


Рис. 1. Минеральный состав доманиковых пород разных месторождений: 1 – Муслюмовское месторождение; 2 – Первомайское месторождение; 3 – Сармановская площадь; 4 – Березовская площадь; 5 – Чишминская площадь Ромашкинского месторождения.

дифракционных спектров и диагностику присутствующих кристаллических фаз осуществляли с помощью оригинальной интерактивной компьютерной системы EVA, версия 4.0, предназначенной для исследования осадочных горных пород и почв, и имеющей специализированные базы данных ICDD-2010.

Анализ образцов пород на содержание ОВ выполнен на приборе синхронного термического анализа STA 443 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) с программным обеспечением Netzsch Proteus Thermal Analysis. Условия измерений: окислительная среда (воздух), скорость нагрева – 10°С/мин. Температурный диапазон – от 20 до 1000°С. Обработку кривых ТГ–ДТА осуществляли на компьютере с использованием программного обеспечения Netzsch Proteus Thermal Analysis. Термический анализ проводили как с исходными образцами пород, так и после их экстракции органическими растворителями.

Экстрагировали образцы пород в аппарате Сокслета на основании методики [20] смесью органических растворителей – хлороформ, толуол, изопропанол, взятых в равных соотношениях.

Для определения группового состава экстрактов проведено осаждение асфальтенов 40-кратным количеством алифатического растворителя *n*-гексана с последующим смывом с фильтра толуолом в аппарате Сокслета, по стандартной методике [21]. Далее мальтены методом жидкостной колоночной хроматографии с использованием предварительно прокаленного при 425°С Al_2O_3 были разделены на: насыщенные углеводороды – элюированием гекса-

ном; ароматические соединения – элюированием толуолом; смолы – вытеснены из адсорбента смесью толуола и изопропилового спирта, взятых в отношении 1:1.

Определение элементного состава (содержание С, Н, N и S) в экстрактах и асфальтенах исследуемых объектов проводили методом сжигания на полуавтоматическом анализаторе CHN-3 при температуре 1000°С.

Микроэлементный состав экстрактов и асфальтенов исследовали на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP Qc (ThermoFisher Scientific, Германия). Навеску исследуемого образца массой 100 мг взвешивали в тefлоновом автоклаве на аналитических весах с точностью 0.1 мг. В автоклав дозаторами добавляли 2 мл концентрированной соляной кислоты (38% HCl, ОСЧ), 1 мл плавиковой кислоты и 1 мл концентрированной азотной кислоты (68% HNO₃, ОСЧ). Раствор анализировали на масс-спектрометре, предварительно откалиброванном с помощью мультиэлементных стандартов с концентрацией в диапазоне от 1 до 100 ppb каждого элемента. Полученные значения концентраций пересчитывали на исходную концентрацию с учетом пустого образца, навески и разбавления раствором [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные образцы пород из семилукских (доманиковых) отложений Ромашкинского, Муслюмовского и Первомайского месторождений, представленные карбонатно-кремнистыми породами, различаются между собой по минеральному составу (рис. 1). Содержание кальцита в породах варьирует от 24 до 61%, содержание кварца – от 17 до 54%.

Наибольшим содержанием кальцита отличаются породы Муслюмовского месторождения (61%) и Сармановской площади Ромашкинского месторождения (57%). Наибольшее содержание кварца (54%) наблюдается в породе Первомайского месторождения, а также высокое – в породах Березовской и Чишминской площадей Ромашкинского месторождения.

Помимо кальцита и кварца в породах присутствуют минералы класса силикатов: мика, микроклин, ортоклаз. В концентрациях до 1% во всех

Таблица 1. Состав и содержание ОВ в доманиковых породах и групповой состав экстрактов из пород

№ обр п/п	Потери массы породы ^а , мас. %			Выход экстракта, мас. %	Групповой состав ^б , мас. %				
	200–400°C	400–600°C	ΣОВ		НУ	АС	Смолы	Асф.	Карб.
Муслюмовское месторождение, 1600.4 м									
1	2.07	7.47	9.54	1.92	18.59	19.91	28.45	26.70	6.35
Первомайское месторождение, 1601.2–1607 м									
2	1.92	6.23	8.15	2.56	27.55	29.48	33.14	9.83	–
Ромашкинское месторождение									
Сармановская площадь, 1621–1627 м									
3	0.63	3.56	4.19	0.78	28.61	22.46	27.54	18.18	3.21
Березовская площадь, 1718.5–1724.5 м									
4	2.17	9.56	11.73	1.51	21.74	31.76	29.21	12.62	4.67
Чишминская площадь, 1891.7 м									
5	1.39	4.88	6.27	2.40	22.10	23.57	30.94	23.39	–

^а Данные термического анализа;

^б НУ – насыщенные углеводороды; АС – ароматические соединения; Асф. – асфальтены; Карб. – карбены-карбоиды.

образцах пород, за исключением Первомайского месторождения, присутствует пирит. Порода Сармановской площади отличается наибольшим содержанием доломита (5%), в то время как в остальных образцах его содержание не превышает 1%.

Различаются образцы пород и по содержанию ОВ, которое изменяется от 4.19 до 11.73% (табл. 1). Содержание ОВ в породе оценивали методом термического анализа, по потере его массы в температурном интервале 200–600°C. Потери массы в интервале температур 200–400°C характеризуют содержание углеводородов в породе; в интервале 400–600°C – содержание высокомолекулярных углеводородов и керогена [23]. Судя по данным термического анализа, содержание углеводородов в породе изменяется в интервале 0.63–2.17%, содержание высокомолекулярной органики и керогена – от 3.56 до 9.56% (табл. 1). Наибольшее содержание керогена – в породах Березовской площади Ромашкинского месторождения и Муслюмовского месторождения.

Согласно [24] все исследованные битумоиды по величине битумоидного коэффициента ($\beta = (ХБА/С_{орг}) \times 100\%$) со значениями менее 20%,

являются сингенетичными, то есть образованными во вмещающей породе и не мигрировавшими из нее, что согласуется в данными работы [25].

Ввиду различного содержания углеводородов в породах, исследованные образцы отличаются выходами нефтяных экстрактов и их групповым составом. Наибольшие значения выхода экстрактов – из пород Первомайского месторождения и Чишминской площади Ромашкинского месторождения, которые по минеральному составу характеризуются наибольшим содержанием кварца. В пределах Ромашкинского месторождения отмечается тенденция увеличения выхода экстрактов из пород по мере увеличения глубины их залегания.

Наибольшие отличия в групповом составе экстрактов из пород наблюдаются в содержании насыщенных углеводородов и асфальтенов. Наибольшее количество насыщенных и ароматических углеводородов определено в экстракте из породы Первомайского месторождения. Экстракт из породы Муслюмовского месторождения, несмотря на практически один интервал отбора породы с Первомайского месторождения, содержит больше смолисто-асфальтеновых компонентов, чем легких

углеводородных фракций, и по своему составу подобен экстракту из породы Сармановской площади Ромашкинского месторождения. В экстрактах из пород Березовской и Сармановской площадей Ромашкинского месторождения и Муслюмовского месторождения, наряду с обычными асфальтенами, присутствует нерастворимая в толуоле фракция карбенов-карбоидов [26, 27]. Их содержание наиболее высоко в образцах пород, в которых по данным термического анализа, определено наибольшее количество керогена (табл. 1).

Таким образом, исследованные образцы пород по содержанию в них керогена, по данным выхода экстрактов из пород, а также по количеству в них углеводородов и карбенов-карбоидов можно разделить на две группы. Первая группа объединяет образцы пород Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения и Муслюмовского месторождения, отличающиеся наибольшим содержанием кальцита в породах, высоким содержанием в них керогена (относительно содержания углеводородов), меньшими значениями выходов экстрактов и наличием в экстрактах фракции карбенов-карбоидов. Вторая группа включает образцы двух месторождений – Первомайского и Чишминской площади Ромашкинского месторождения, которые, несмотря на разное пространственное расположение, выделяются высоким содержанием кварца, большим содержанием углеводородов и, вследствие этого, более высоким выходом экстрактов.

Состав и концентрационное распределение МЭ в экстрактах и выделенных из них асфальтенах из доманиковых пород Ромашкинского, Первомайского и Муслюмовского месторождений, дифференцированных по трем группам [9, 28–31]: биогенные, редкоземельные и радиоактивные (см. табл. 2–4).

Биогенные микроэлементы. Наибольшие значения концентраций МЭ в экстрактах и асфальтенах приходятся на элементы биогенной группы (табл. 2).

В экстрактах, как и в типичных нефтях, преобладают V и Ni. Наибольшая концентрация V в экстракте из породы Муслюмовского месторождения, наименьшая – в экстракте из породы Первомайского месторождения, отличающегося наименьшим содержанием асфальтенов по групповому составу.

Помимо V и Ni в экстрактах среди биогенных МЭ в высоких концентрациях содержатся Zn, Fe, Cu, Co, Li, Ba, Mo. Аномально высокая концентрация Zn зафиксирована в экстракте из породы Муслюмовского месторождения, возможно, вследствие его миграции в термальных водах. Присутствием Ti отличаются экстракты пород Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения и Муслюмовского месторождения. Экстракт породы Сармановской площади характеризуется высокой концентрацией Ga, экстракт породы Муслюмовского месторождения – высокой концентрацией As. Относительно высокое содержание Ba в экстрактах образцов пород Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения, по сравнению с другими образцами, может быть следствием влияния глубинных гидротермальных источников, так как Ba является типичным элементом-индикатором глубинного вещества [32]. При этом в экстракте из породы Чишминской площади того же месторождения присутствие Ba вовсе не обнаружено, возможно, вследствие разных условий формирования толщ и влияния подтоков глубинных флюидов в разных зонах даже одного месторождения.

В экстрактах выявлена высокая корреляция между содержанием биогенных МЭ – V, Ni и Fe, и содержанием гетероатомов – S, O, N (рис. 2а). Наибольшее содержание и тех, и других в экстракте Муслюмовского месторождения, который по групповому составу отличается наибольшим содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов. Это согласуется с работой [33], согласно которой смолисто-асфальтеновые гетероатомные компоненты нефтей, контактирующих с маломинерализованными пластовыми водами, способны сорбировать из вод металлы переменной валентности, в частности Fe, V, U и др.

В экстрактах Муслюмовского месторождения и Сармановской площади Ромашкинского месторождения, отличающихся наибольшим содержанием Fe, по данным элементного анализа имеет место и наибольшее содержание S (7.04 мас. %). В то время как среди асфальтенов наибольшим содержанием и Fe, и S отличается образец Березовской площади Ромашкинского месторождения (рис. 2б). Согласно [34] основная часть серы в асфальтенах присутствует в алкилсульфидных, тиацикловых

Таблица 2. Концентрации биогенных МЭ в экстрактах и асфальтенах из доманиковых пород

МЭ (1 ppm = 1 г/т)	Муслумовское месторождение	Первомайское месторождение	Ромашкинское месторождение		
			Сармановская площадь	Березовская площадь	Чишминская площадь
№ обр.	1	2	3	4	5
Экстракты					
Ti	1.763	–	5.146	0.945	–
V	3490.102	9270.003	1903.557	1820.460	1776.520
Cr	0.603	0.217	1.881	0.502	0.527
Mn	0.444	–	0.594	0.684	0.055
Fe	17.673	4.230	24.293	14.676	8.381
Co	0.706	0.055	1.478	1.132	0.403
Ni	304.015	137.856	279.331	310.524	310.988
Cu	3.494	1.665	5.690	2.740	5.765
Zn	2005.244	32.879	34.672	29.229	496.639
Li	4.932	0.229	13.655	2.743	3.552
Cd	0.119	0.035	0.018	0.068	0.107
Sn	–	–	–	–	–
Sb	0.210	0.030	0.042	0.032	0.069
Ba	0.263	0.119	2.908	3.064	–
Mo	3.488	0.814	2.501	1.103	0.463
Ga	0.506	0.004	16.469	0.352	0.061
Ge	0.021	0.022	0.006	0.064	0.012
As	8.066	0.698	0.320	0.806	0.287
Se	0.095	0.099	0.040	0.049	0.087
Σ	5846.744	1105.955	2292.601	2189.078	2603.916
Асфальтены					
Ti	3.654	2.004	9.850	4.481	1.447
V	7374.529	3980.786	4338.287	3831.978	4668.540
Cr	5.969	2.214	7.763	2.180	2.177
Mn	1.036	1.331	1.138	2.696	0.725
Fe	85.389	102.206	99.389	246.987	105.808
Co	1.602	1.426	4.827	9.917	1.803
Ni	588.373	511.586	641.112	591.916	708.918
Cu	9.887	17.117	18.748	18.422	22.268
Zn	2929.837	280.182	167.754	83.985	1558.238
Li	0.334	0.316	3.740	0.523	4.406
Cd	0.113	0.348	0.020	0.185	0.455
Sn	0.514	0.960	–	–	–
Sb	0.511	0.232	0.168	0.289	0.344
Ba	0.520	2.430	0.639	1.853	1.215
Mo	7.502	7.556	7.941	5.851	1.850
Ga	1.381	0.089	52.741	1.629	0.202
Ge	0.041	0.201	0.040	0.153	0.036
As	11.978	2.581	0.602	1.238	0.509
Se	0.061	0.0570	–	0.043	0.040
Σ	11023.231	4913.622	5354.765	4804.326	7078.982

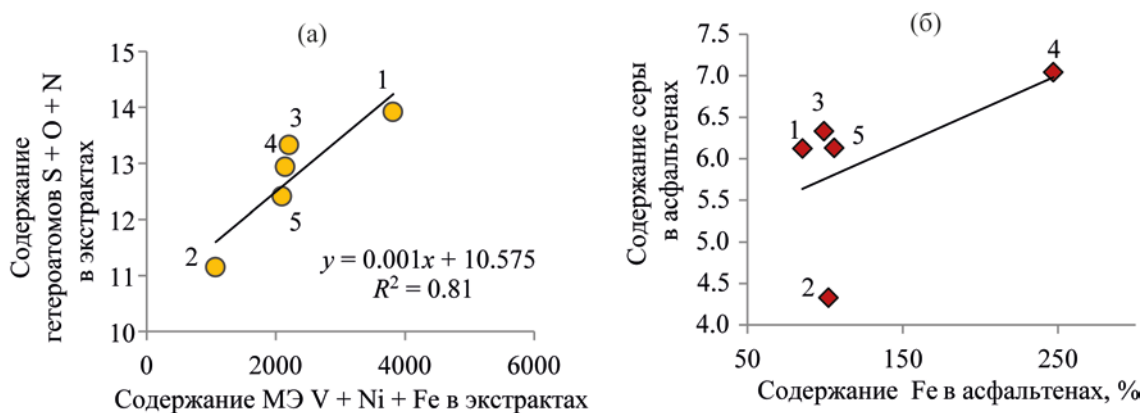


Рис. 2. Зависимости содержания гетероатомов (S, O, N) от биогенных МЭ (V, Ni и Fe) в экстрактах (а) и содержания Fe от S в асфальтенах (б). Обозначения образцов см. табл. 2.

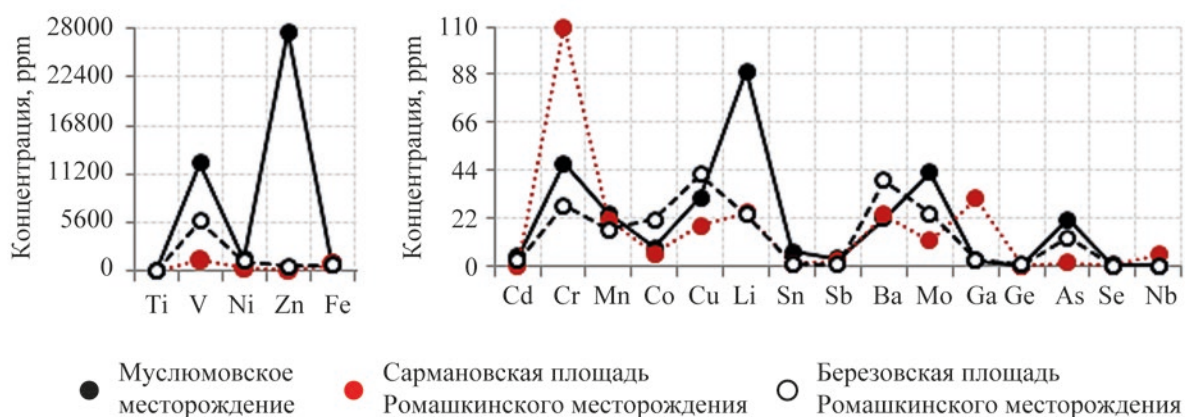


Рис. 3. Диаграммы распределения биогенных МЭ в карбенах-карбоидах из экстрактов доманиковых пород.

и тиофеновых структурах, а также в виде мостиковых связей, соединяющих нафтеносы и ароматические кольца. Асфальтены способны образовывать комплексы с сульфидами и оксидами железа, и, возможно, способность асфальтенов к таким ассоциациям и определяет высокое содержание в них железа.

В асфальтенах присутствуют те же биогенные МЭ, что и в нефтяных экстрактах, но в больших концентрациях, среди которых преобладают также V и Ni. МЭ семейства железа по концентрации располагаются в ряд $V > Ni > Fe > Ti > Cr > Co > Mn$. Аномально высокая концентрация V зафиксирована в асфальтенах из породы Муслимовского месторождения, которые, согласно нашим ранним исследованиям, по данным ЭПР [27] отличаются от остальных образцов наибольшим содержанием

четырёхвалентного ванадия в составе ванадил-порфириновых комплексов. Элементы семейства меди по концентрации в асфальтенах располагаются в ряд $Zn > Cu > As > Ga > Ge$. Концентрация Cu в образцах меняется в нешироких пределах – от 9.88 до 22.2 ppm, в то время как содержание Zn составляет от 83.9 до 2929 ppm, наибольшие значения содержания которого, как и в экстракте, наблюдаются в образце Муслимовского месторождения. В асфальтенах Муслимовского и Первомайского месторождений фиксируются небольшие концентрации Sn, который в нефтяных экстрактах не обнаружен.

Особый интерес представляет распределение МЭ в карбенах-карбоидах из пород Муслимовского месторождения и Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения (рис. 3).

Таблица 3. Концентрации редкоземельных МЭ в экстрактах и асфальтенах из доманиковых пород

МЭ (1 ppm = 1 г/г)	Муслумовское месторождение	Первомайское месторождение	Ромашкинское месторождение		
			Сармановская площадь	Березовская площадь	Чишминская площадь
№ обр.	1	2	3	4	5
Экстракты					
Sc	–	–	–	–	–
Y	0.0212	–	0.0228	0.0136	–
La	0.0134	–	0.0270	0.0140	0.0013
Ce	0.0128	0.0008	0.1111	0.0441	0.0019
Pr	0.0027	0.0001	0.0072	0.0031	0.0002
Nd	0.0082	–	0.0270	0.0106	–
Sm	0.0027	0.0002	0.0043	0.0030	0.0002
Eu	0.0006	–	0.0008	0.0005	–
Gd	0.0024	0.0001	0.0044	0.0023	0.0002
Tb	0.0004	–	0.0011	0.0003	–
Dy	0.0021	–	0.0033	0.0019	0.0001
Ho	0.0005	–	0.0006	0.0006	–
Er	0.0017	–	0.0018	0.0010	–
Tm	0.0001	–	0.0001	0.0001	–
Yb	0.0012	–	0.0009	0.0010	–
Lu	0.0002	–	0.0003	0.0002	–
Σ	0.0702	0.0012	0.2127	0.0963	0.0037
Асфальтены					
Sc	–	–	–	–	0.0103
Y	0.0059	0.0261	0.0243	0.0491	0.0149
La	0.0098	0.0263	0.0463	0.0498	0.0117
Ce	0.0163	0.0477	0.0924	0.0912	0.0197
Pr	0.0017	0.0043	0.0098	0.0116	0.0022
Nd	0.0065	0.0156	0.0355	0.0429	0.0060
Sm	0.0012	0.0047	0.0101	0.0095	0.0019
Eu	0.0002	0.0008	0.0017	0.0012	0.0003
Gd	0.0009	0.0045	0.0060	0.0076	0.0016
Tb	0.0002	0.0007	0.0009	0.0012	0.0003
Dy	0.0006	0.0033	0.0045	0.0059	0.0013
Ho	0.0001	0.0007	0.0007	0.0015	0.0004
Er	0.0006	0.0015	0.0025	0.0037	0.0013
Tm	–	0.0002	0.0002	0.0003	0.0001
Yb	–	–	0.0010	0.0023	0.0008
Lu	0.0001	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002
Σ	0.0441	0.1367	0.2362	0.2781	0.0730

Так, в карбенах-карбоидах Муслумовского месторождения зафиксированы аномально высокие концентрации V – 12460 ppm и Zn – 27618 ppm. В карбенах-карбоидах Березовской площади Ромашкинского месторождения также высока концентрация V – 5844 ppm, Ni – 1203 ppm; образец

отличается высокой концентрацией Co – 21.3 ppm. Карбены-карбоиды из экстракта Сармановской площади отличаются высокой концентрацией Cr – 109 ppm, Ga – 31.0 ppm и Nb – 5.5 ppm. Во всех образцах карбенов-карбоидов концентрации Ti, Mn, Cr, Sn, Ba в 15–20 раз выше, чем в асфальтенах.

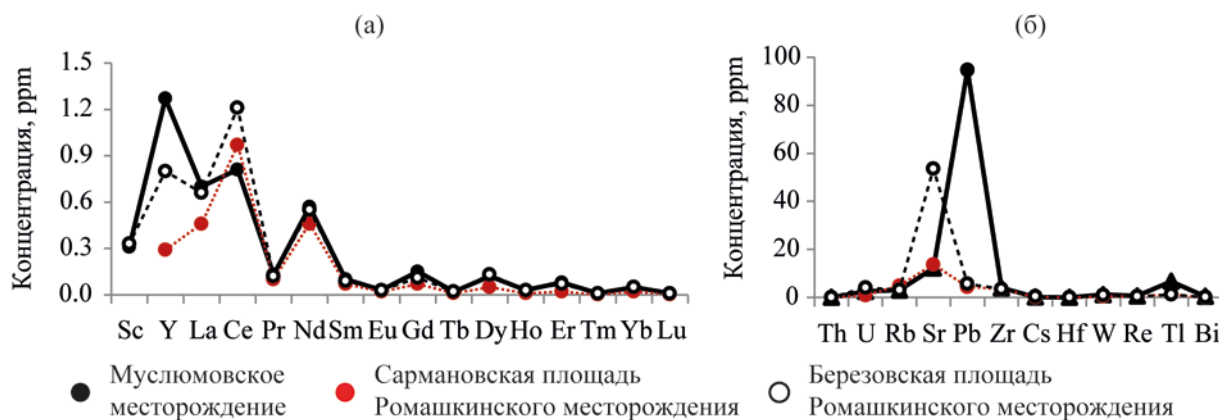


Рис. 4. Диаграммы распределения редкоземельных (а) и радиоактивных (б) элементов в карбенах-карбоидах из экстрактов доманиковых пород.

По-видимому, распределение МЭ в карбенах-карбоидах отражает информацию о микроэлементном составе керогена исходных нефтемещающих пород [35].

Высокие концентрации V и Ni в экстрактах и асфальтенах всех исследуемых объектов, а также Zn и As в экстрактах Муслимовского месторождения и Ni и Ga в экстракте Сармановской площади Ромашкинского месторождения, делают нефти доманиковых формаций перспективными для попутной добычи ценных промышленно значимых металлов.

Редкоземельные микроэлементы. Редкоземельные элементы (РЗЭ), несмотря на малые концентрации в породах и нефтяных углеводородах, являются показателями процессов образования и эволюции земной коры, влияния магматических, метаморфических и других процессов на образование нефтемещающих пород, и используются в нефтехимии и нефтяной геологии [28, 36]. В исследованных экстрактах и асфальтенах данная группа МЭ представлена рядом $Sc > La > Nd > G > Gd > Pr > Dy > Sm > Yb > Er > Eu > Tb > Ho > Tm > Lu$ (табл. 3). По содержанию РЗЭ экстракты из исследованных пород делятся на две группы. Экстракты из пород Муслимовского месторождения, Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения содержат весь ряд перечисленных выше МЭ, кроме Sc. В то время как в экстракте из породы Первомайского месторождения из 16 редкоземельных МЭ содержатся только Ce, Pr, Sm и Gd, а в экстракте из породы Чишминской площади Ромашкинского месторождения еще La и Dy, с концентрациями всего до 0.0019 ppm.

Высокая обогащенность первой группы нефтяных экстрактов РЗЭ, согласно [36], может являться следствием их переноса в форме металлоорганических комплексов, а также участия флюидов магматических очагов повышенной щелочности при формировании нефтяных углеводородов. Отсутствие Eu и низкие концентрации Ce в составе экстрактов Первомайского месторождения и Чишминской площади Ромашкинского месторождения указывают на отсутствие влияния на состав РЗЭ в данных отложениях гидротермальных флюидов [37].

В асфальтенах всех образцов содержится уже практически весь ряд РЗЭ, за исключением Yb в образцах Муслимовского и Первомайского месторождений. Преимущественное накопление РЗЭ в смолисто-асфальтеновых компонентах нефти связано с тем, что кислородсодержащие соединения РЗЭ характеризуются высокой устойчивостью, летучестью и хорошей растворимостью в органических растворителях, а в качестве лигандов выступают именно сложные циклические и ароматические соединения, в которых связь металла с углеродом осуществляется через кислород [37]. В асфальтенах Чишминской площади Ромашкинского месторождения фиксируется Sc, который отсутствует во всех остальных образцах экстрактов и асфальтенов исследованных пород. Наибольшие концентрации данной группы элементов найдены в асфальтенах из пород Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения.

Карбены-карбоиды характеризуются наибольшими концентрациями РЗЭ (рис. 4а).

Таблица 4. Концентрации радиоактивных МЭ в экстрактах и асфальтенах из доманиковых пород

МЭ (1 ppm = 1 г/т)	Муслюмовское месторождение	Первомайское месторождение	Ромашкинское месторождение		
			Сармановская площадь	Березовская площадь	Чишминская площадь
№ обр.	1	2	3	4	5
Экстракты					
Rb	0.0359	–	0.4055	0.0925	0.0335
Sr	0.2011	0.0300	0.9878	1.2968	0.0366
Zr	0.1303	0.0139	0.3311	0.1125	0.0338
Cs	0.0049	–	0.0075	0.0092	0.0034
Nb	0.0032	–	0.0047	0.0017	–
Hf	0.0014	–	0.0024	0.0012	0.0003
W	0.0238	0.0024	0.0307	0.0131	0.0045
Re	0.0801	0.0192	0.1919	0.0289	0.0283
Tl	0.1593	0.0171	0.1100	0.0610	0.0235
Pb	1.6718	0.0152	0.1929	0.0925	0.0328
Bi	0.0121	0.0015	0.0069	0.0061	0.0004
Th	0.0010	–	0.0043	0.0011	–
U	0.1361	0.0323	0.2288	0.2038	0.0688
Σ	2.4610	0.1316	2.5045	1.9204	0.2659
Асфальтены					
Rb	0.0135	0.0552	0.2550	0.0687	0.0991
Sr	0.1865	0.6261	0.7545	1.1951	0.5934
Zr	0.2003	0.2570	0.8999	0.3463	0.1988
Cs	–	–	–	0.0051	0.0102
Nb	0.0069	0.0047	0.0077	0.0064	0.0017
Hf	0.0027	0.0036	0.0072	0.0066	0.0024
W	0.0449	0.1527	0.1388	0.1667	0.1379
Re	0.1927	0.1874	0.6069	0.1125	0.1145
Tl	0.0108	0.0698	0.0460	0.0180	0.0429
Pb	0.9124	0.8985	0.4678	1.0324	0.3089
Bi	0.0189	0.0249	0.0101	0.0557	0.0085
Th	0.0013	0.0036	0.0113	0.0099	0.0015
U	0.2089	0.3415	0.7320	0.6491	0.2769
Σ	1.7998	2.6250	3.9372	3.6725	1.7967

Так, суммарное содержание всех РЗЭ в карбенах-карбоидах Муслюмовского месторождения составляет 4.40 ppm, по сравнению с 0.04 ppm в асфальтенах. Наибольшие концентрации приходятся на Y (1.27 ppm), La (0.70 ppm), Nd (0.57 ppm), Gd (0.15 ppm). Карбены-карбониды Березовской площади Ромашкинского месторождения отличаются наибольшей концентрацией Ce (1.21 ppm), Sc (0.33 ppm) Dy (0.13 ppm); суммарное содержание всех РЗЭ в них составляет 4.23 ppm, по сравнению с 0.27 ppm в асфальтенах. В карбенах-кар-

боидах Сармановской площади Ромашкинского месторождения суммарное содержание всех РЗЭ несколько ниже – 2.56 ppm, однако более чем в 10 раз превышает концентрации их в асфальтенах – 0.23 ppm.

Радиоактивные микроэлементы. Согласно классификации В.И. Вернадского, в природных объектах радиоактивными элементами считаются Th и U [30]. Однако на практике существует множество классификаций, и данным термином называют элементы, в природных смесях которых при-

сутствует хотя бы один радиоактивный изотоп. В данной работе был изучен ряд МЭ: Rb, Sr, Zr, Cs, Nb, Hf, W, Re, Tl, Pb, Bi, Th, U, в природных формах которых встречается более одного радиоактивного изотопа (табл. 4).

В экстрактах из Муслюмовского месторождения и Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения содержатся все из перечисленных выше МЭ, наибольшие концентрации их которых приходится на Sr, Zr и U. В экстракте Чишминской площади Ромашкинского месторождения из перечисленного выше ряда радиоактивных МЭ отсутствует Th. Экстракт из породы Первомайского месторождения содержит гораздо меньше радиоактивных МЭ: Sr, Pb, U, Zr, Tl, Re, W, Bi. Экстракт из породы Муслюмовского месторождения отличается высокой концентрацией Pb. В целом, по суммарному содержанию всех радиоактивных МЭ, исследуемые образцы также делятся на две группы. Первую группу составляют экстракты из Муслюмовского месторождения и Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения с суммарным содержанием 1.92–2.50 ppm, вторую группу – экстракты из породы Первомайского месторождения и Чишминской площади Ромашкинского месторождения, с суммарным содержанием 0.13 и 0.26 ppm, соответственно. Аналогичное разделение образцов пород исследованных месторождений на группы наблюдается и по параметрам термического анализа пород и данным группового состава экстрактов. Образцы первой группы характеризуются высоким содержанием керогена в породах при относительно низком содержании углеводов и высоком содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов и карбенов-карбоидов в экстрактах из пород. Образцы второй группы, напротив, характеризуются большим содержанием углеводов в породах и большим содержанием насыщенных и ароматических углеводов в групповом составе экстрактов [27].

Концентрации радиоактивных МЭ в карбенах-карбоидах превышают их содержание в асфальтенах и экстрактах в десятки раз (рис. 4б). Карбены-карбоиды из породы Березовской площади Ромашкинского месторождения отличаются высокой концентрацией Sr – 53.65 ppm, содержание которого в остальных двух образцах составля-

ет 12.18–13.74 ppm. Карбены-карбоиды из породы Муслюмовского месторождения отличаются аномально высокой концентрацией Pb – 94.75 ppm, а также высокой концентрацией Tl – 6.75 ppm. В карбенах-карбоидах Сармановской площади Ромашкинского месторождения наибольшая концентрация Rb – 4.90 ppm. Высокими концентрациями U отличаются карбены-карбоиды Березовской площади Ромашкинского месторождения и Муслюмовского месторождения – 4.09 и 2.52 ppm, соответственно, что подтверждает связь накопления МЭ в карбенах-карбоидах с исходными породами и процессами породообразования. Так, согласно [19], повышенные концентрации U в доманиковых породах свидетельствуют о совместном накоплении карбонатного материала и U, и объясняются низкими скоростями седиментации и извлечением металла из вод с повышенной концентрацией U.

В асфальтенах из всех исследуемых образцов, в отличие от экстрактов, обнаружен весь ряд радиоактивных МЭ, за исключением Cs (рис. 5). Наибольшая суммарная концентрация радиоактивных МЭ обнаружена в асфальтенах Сармановской площади Ромашкинского месторождения, которые характеризуются наибольшими концентрациями Zr, Sr, U, Re и Rb. Асфальтены из породы Березовской площади Ромашкинского месторождения отличаются высокой концентрацией Pb и W. Высока концентрация Pb и в асфальтенах из породы Муслюмовского месторождения.

На рис. 6 приведены зависимости между суммарным содержанием каждой группы МЭ: биогенных, редкоземельных и радиоактивных, и содержанием в породах кальцита, смол и асфальтенов. Исследование биогенных МЭ в экстрактах показало высокую корреляционную связь их концентрирования с содержанием в экстрактах асфальтенов ($R^2 = 0.70$), которые согласно данным работы [19] являются основными концентраторами литофильных породообразующих элементов – V, Ti, Cr, Mo, Mn, Li, Ba, большая часть которых относится к группе биогенных МЭ. Концентрация редкоземельных элементов в экстрактах связана с содержанием в экстрактах смол $R^2 = 0.71$. Концентрация радиоактивных МЭ в экстрактах также имеет корреляцию с содержанием смол в экстрактах, с очень высоким коэффициентом $R^2 = 0.98$: с увеличением содержания смол в составе экстрактов суммарное

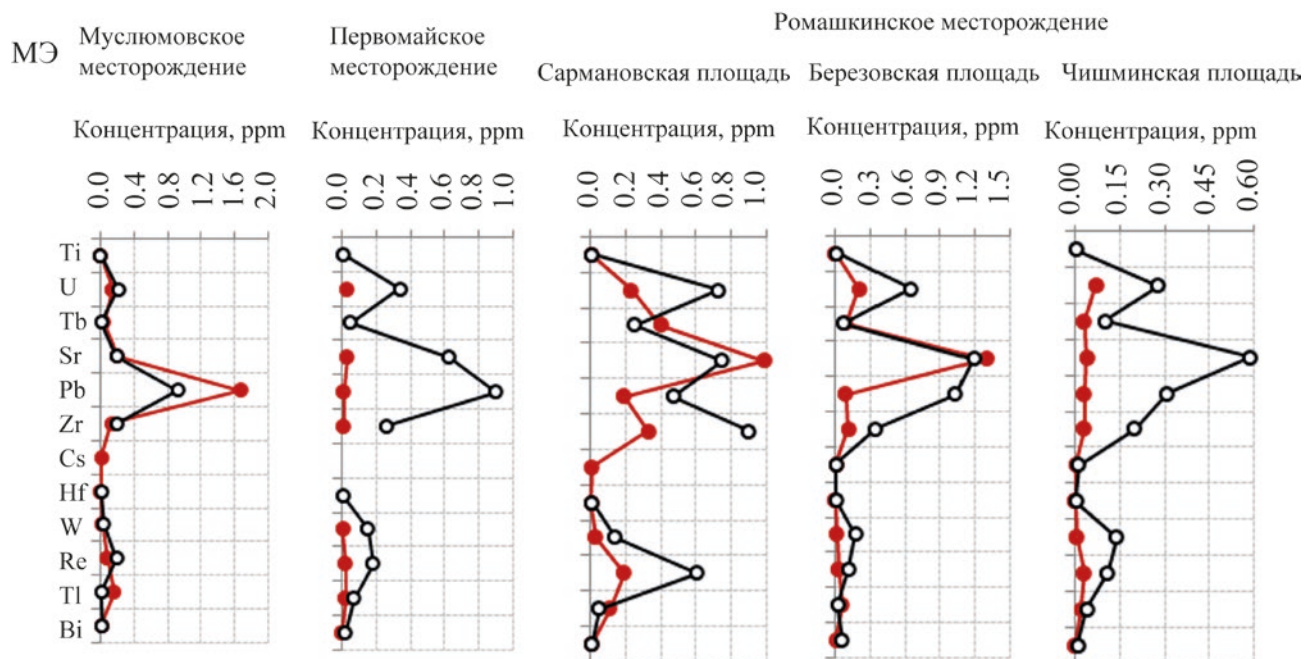


Рис. 5. Сравнение распределения радиоактивных элементов в нефтяных экстрактах и асфальтенах из доманиковых пород.

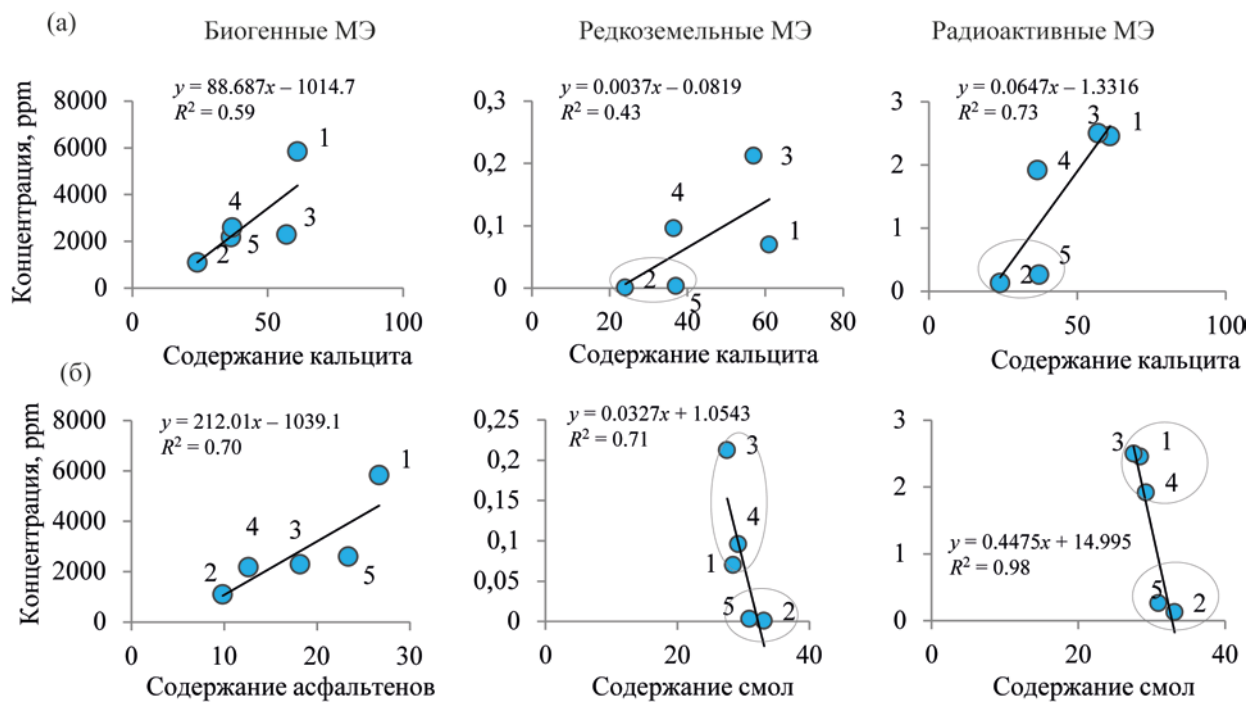


Рис. 6. Зависимости суммарного содержания биогенных, редкоземельных и радиоактивных МЭ в экстрактах из пород от содержания в них кальция (а); содержания смол и асфальтенов (б): 1 – Муслуомовское месторождение; 2 – Первомайское месторождение; 3 – Сармановская площадь; 4 – Березовская площадь; 5 – Чишминская площадь Ромашкинского месторождения (пунктиром выделены группы объектов по близости показателей; прямая – линия тренда).

содержание радиоактивных МЭ в них снижается. Высокая корреляция содержания в экстрактах радиоактивных МЭ с содержанием в породах кальцита $R^2 = 0.73$. Согласно [38], высокое содержание Sr в экстрактах Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения связано с высоким содержанием в породе кальцита, так как ионный радиус Sr и Ca близки, что позволяет Sr входить в структуру кальцита на стадии седиментации.

В зависимости от содержания в экстрактах смол и асфальтенов образцы пород Муслюмовского месторождения и Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения с суммарным содержанием радиоактивных МЭ более 1 ppm выделяются в одну группу. Для образцов Первомайского месторождения и Чишминской площади Ромашкинского месторождения концентрация радиоактивных элементов значительно ниже – 0.13 и 0.26 ppm, что может быть следствием разных источников привноса МЭ в данные толщи. Аналогичное разделение на две группы наблюдается по минеральному составу пород (по содержанию кварца) и групповому составу экстрактов (по содержанию карбенов-карбоидов) и концентрированию в них редкоземельных МЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование микроэлементного состава экстрактов и асфальтенов из высокоуглеродистых карбонатно-кремнистых доманиковых пород Ромашкинского, Первомайского и Муслюмовского месторождений Татарстана. Выявлено, что по составу и распределению в них биогенных, редкоземельных и радиоактивных МЭ, все объекты, независимо от пространственного расположения, дифференцируются на две группы. Установлено, что экстракты и асфальтены из пород Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения и Муслюмовского месторождения, характеризующихся наибольшим содержанием кальцита, высоким содержанием керогена в породах, меньшими значениями выходов экстрактов (0.78–1.92 мас. %) и наличием в экстрактах фракции карбенов-карбоидов, образуют отдельную группу и характеризуются высокими концентрациями всех групп МЭ. Суммарное содержание биогенных МЭ в экстрактах составило от

1105 до 5846 ppm, радиоактивных МЭ – от 1.92 до 2.50 ppm и редкоземельных – от 0.07 до 0.21 ppm. Наибольшие концентрации приходятся на V, Ni, Zn и Fe. Экстракты и асфальтены из пород Первомайского месторождения и Чишминской площади Ромашкинского месторождения, которые отличаются высоким содержанием кварца, большим содержанием углеводородов и более высокими значениями выходов экстрактов (2.56 и 2.40 мас. %) образуют вторую группу. Для них выявлены низкие концентрации всех групп МЭ и отсутствие большей части редкоземельных и радиоактивных МЭ, таких как Th, Nb, Hf, Y, Nd, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Особенности распределения МЭ, даже в пределах одного месторождения, по-видимому, связаны с разными источниками их привноса, в частности, высокая обогащенность МЭ экстрактов и асфальтенов из пород месторождений первой группы, может быть связана с привносом МЭ глубинными флюидами через разломные зоны осадочной толщи и пород фундамента исследуемой территории.

Для всех исследованных объектов выявлено, что с увеличением в групповом составе экстрактов содержания асфальтенов, концентрация биогенных МЭ увеличивается, и, напротив, чем ниже в составе экстрактов содержание смол, тем выше в их составе концентрация редкоземельных и радиоактивных МЭ. Установлена высокая корреляционная связь содержания в экстрактах радиоактивных МЭ с содержанием в породах кальцита ($R^2 = 0.73$).

Данные по составу широкого комплекса МЭ могут быть использованы как в научном плане, для оценки качества нефтяного сырья, так и в плане возможности практического извлечения ценных промышленно значимых металлов, а также для предотвращения неблагоприятных воздействий на окружающую среду радиоактивных и токсичных элементов при разработке доманиковых толщ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2020-931 в рамках программы развития НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты». Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Михайлова Анастасия Николаевна, м.н.с., к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8938-0246>

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

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

Вахин Алексей Владимирович, ведущий науч.с.,
к.т.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5168-7063>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грунис Е.Б., Барков С.Л., Мишина И.Е. Проблемы и инновационные пути расширения ресурсной базы углеводородов за счет нетрадиционных источников Российской Федерации // Георесурсы. 2014. № 4(59). С. 28–34.
2. Гилаев Г.Г., Манасян А.Э., Летичевский А.Е., Парфенов А.Н., Хамитов И.Г., Гилаев Г.Г. Гидравлический разрыв пласта как инструмент разработки месторождений Самарской области // Нефтяное хозяйство. 2014. № 11. С. 65–69.
3. Прищепина О.М., Аверьянова О.Ю. Понятийная база и первоочередные объекты нетрадиционного углеводородного сырья // Георесурсы. 2014. Вып. 2(10). 11 с.
4. Хисамов Р.С., Базаревская В.Г., Михайлова О.В., Подалов В.Б. Доманиковые продуктивные отложения Татарстана – аналог «сланцевых плев» США // Недропользование XXI век. 2016. № 3. С. 82–91.
5. Вашкевич А.А., Стрижнев К.В., Шашель В.А., Захарова О.А., Касьяненко А.А., Заграновская Д.Е., Гребенкина Н.Ю. Прогноз перспективных зон в отложениях доманикового типа на территории Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Нефтяное хозяйство. 2018. № 12. С. 14–17. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-12-14-17>.
6. Муслимов Р.Х., Булыгин Д.В., Ганиев Р.Р. Особенности моделирования крупных месторождений нефти на примере березовской площади Ромашкинского месторождения // Георесурсы. 2008. № 2 (25). С. 4–9.
7. Муслимов Р.Х. Нефтегазоносность республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений. В 2-х томах. Т. 1. Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ, 2007. 316 с.
8. Тахауов А.А., Титов А.А. Изучение литологических особенностей доманиковых отложений Первомайского месторождения // Георесурсы. 2018. Т. 20. № 4. Ч. 1. С. 324–330. <https://doi.org/10.18599/grs.2018.4.324-330>
9. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Плотникова И.Н. Информативность малых нефтяных элементов в нефтяной геологии // Георесурсы. 2012. Т. 5. № 47. С. 24–31.
10. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.:РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.
11. Пунанова С.А. Гипергенно преобразованные нефтяные элементы: особенности микроэлементного состава // Геохимия. 2014. № 1. С. 64–75. <https://doi.org/10.7868/S0016752513110083>
12. Пунанова С.А., Родкин М.В. Соотношение биогенных и глубинных процессов по данным анализа микроэлементного состава нефтей // Экспозиция нефть газ. 2018. № 6 (66). С. 16–20.
13. Дахнова М.В., Можегова С.В., Назарова Е.С., Пайзанская П.Л. Оценка запасов «сланцевой нефти» с использованием геохимических параметров // Геология нефти и газа. 2015. № 4. С. 55–61.
14. Кирюхина Т.А., Фадеева Н.П., Ступакова А.В., Полудеткина Е.Н., Сауткин Р.С. Доманиковые отложения Тимано-Печорского и Волго-уральского бассейнов // Геология нефти и газа. 2013. № 3. С. 76–87.
15. Конторович А.Э., Колганова М.М. Некоторые черты геохимии ванадия и никеля в осадочных породах и нефтях // Геология нефтегазоносных районов Западно-Сибирской низменности. Новосибирск. Тр. СНИИГГиМС. 1966. Вып. 47. С. 184–197.
16. Иванов К.С., Биглов К.Ш., Ерохин Ю.В. Микроэлементный состав нефтей республики Татарстан (на примере Ромашкинского месторождения) // Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2013. № 8. С. 2–6.
17. Пунанова С.А. О полигенной природе источника микроэлементов нефтей // Геохимия. 2004. № 8. С. 893–907.
18. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В., Гайле А.А., Спиркин В.Г., Чертков Я.Б., Фахрутдинов Р.З., Сафиева Р.З., Тахистов В.В. Химия нефти. Л.: Химия, 1984. 360 с.
19. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. Геохимические особенности нефти различных регионов и возможный источник металлов в ней // Геохимия. 2008. Т. 422. № 1. С. 1–5.
20. Успенский В.А., Радченко О.А., Беляева Л.С., Богородская, Л.И. Задачи и методические приемы битуминологических исследований. Л.: Недра, 1986. 223 с.
21. Богомоллова А.И., Телянко М.Б., Хотынцевой Л.И. Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие. Л.: Недра, 1984. 431 с.

22. Смирнов П.В., Баталин Г.А., Гареев Б.И., Трифонов А.А. Индикатор GE/SI для оценки интенсивности химического выветривания на границе палеоцена и эоцена в древнем зауральском бассейне // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331. № 8. С. 40–52. <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/8/2767>
23. Юсупова Т.Н., Петрова Л.М., Ганеева Ю.М., Лифанова Е.В., Романов А.Г. Использование термического анализа при идентификации нефтей Татарстана // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 4. С. 254–259 [Yusupova T.N., Petrova L.M., Ganeeva YU.M., Lifanova E.V., Romanov G.V. Use of thermal analysis in identification of Tatarstan crude oils // Petrol. Chemistry. 1999. V. 39. № 4. P. 227–232].
24. Кожевникова Е.Е. Геология и геохимия нефти и газа [Электронный ресурс]: учебное пособие. Пермский государственный национальный исследовательский университет. Электронные данные. Пермь, 2020. 90 с.
25. Пунанова С.А. Прикладная металлогения нафтидов // Актуальные проблемы нефти и газа. 2017. Вып. 2(17). С. 12–14. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2017-17.art2>
26. Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Вахин А.В., Сотников О.С., Назимов Н.А. Особенности генерации углеводородов в процессах преобразования органического вещества доманиковой породы в различных средах гидротермальной системы // Химия и технология топлив и масел. 2018. № 4. С. 36–41. <https://doi.org/10.1007/s10553-018-0946-3>
27. Mikhailova A.N., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Eskin A.A., Vandyukova I.I. Composition features of hydrocarbons and rocks of Domanic deposits of different oil fields in the Tatarstan territory // Petrol. Science and Technology. 2019. V. 37. № 4. P. 374–381. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1547757>
28. Jian-bing Xu, Bin Cheng, Qian Deng, Yun-gan Liang, Oluwabamise Lekan Faboya, Ze-wen Liao. Distribution and geochemical significance of trace elements in shale rocks and their residual kerogens // Acta Geochimica. 2018. Vol. 37. P. 886–900. <https://doi.org/10.1007/s11631-018-0297-0>
29. Филиппова В. А., Лысенкова А. В. Химия биогенных элементов (обзорная статья) // Проблемы экологии. 2013. Т. 4. № 38. С. 72–78.
30. Вернадский В.И. Очерки геохимии. Избр. сочинения. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 380 с.
31. Ковальский В.В. Системная организованность биогенного цикла химических элементов // Тр. Биогеохимической лаборатории Ин-та геохимии и аналитической химии. 1981. Т. 19. С. 189–202.
32. Обровец С.М., Яшин И.А., Шевелев Е.И. Геохимия девонских пород доманикового типа в нижнефаменских отложениях центрального нефтегазоносного района Припятского прогиба // Литосфера. 2013. № 1 (38). С. 114–122.
33. Пунанова С.А., Виноградова Т.Л. Геохимические особенности гипергенно преобразованных нефтей // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2011. № 10. С. 27–30.
34. Успенский Б.В., Каюкова Г.П., Петров С.М. Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. М.: ГЕОС, 2015. 343 с.
35. Mikhailova A., Kayukova G., Vakhin A., Gareev B. Composition and distribution features of microelements in high-carbon Domanic rocks, extracts from rocks and asphaltenes // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2020. V. 516. Article № 012030. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/516/1/012030>
36. Готтих Р.П., Винокуров С.Ф., Писоцкий Б.И. Редкоземельные элементы как геохимические критерии эндогенных источников микроэлементов в нефти // Доклады академии наук. 2009. Т. 425. № 2. С. 223–227. <https://doi.org/10.1134/S1028334X09020342>
37. Маслов А.В., Гражданкин Д.В., Дуб С.А., Мельник Д.С., Парфенова Т.М., Колесников А.В., Чередниченко Н.В., Киселева Д.В. Укская свита верхнего рифея Южного Урала: седиментология и геохимия (первые результаты исследований) // Литосфера. 2019. Т. 19. № 5. С. 659–686. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2019-19-5-659-686>
38. Swart P.K. The geochemistry of carbonate diagenesis: the past, present and future // Sedimentology. 2015. V. 62(5). P. 1233–1304. <https://doi.org/10.1111/sed.12205>