

ИЗМЕНЕНИЯ НЕФТЕГЕНЕРАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА ДОМАНИКОВЫХ ПОРОД В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ И ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Г.П. Каюкова^{1,2}, Н.М. Хасанова², Д.Т. Габдрахманов², А.Н. Михайлова¹

Н.А. Назимов³, О.С. Сотников³, А.М. Евдокимов³

1 – Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, e-mail: ka Yukova@iorg.ru; 2 – Казанский (Приволжский) федеральный университет,

3 – Институт ТатНИПИнефть ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, г. Бугульма

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к высокоуглеродистым, обогащенным органическим веществом (ОВ) породам связан с их запасами и перспективами добычи сланцевой нефти [1–5]. Аналогом сланцевых толщ в России являются доманиковые отложения Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. На территории Татарстана доманиковая толща представлена типичными доманикитами с содержанием $C_{орг}$ 5–20% в отложениях семилукского, мендымского и саргаевского горизонтов, а также доманикоидами с содержанием $C_{орг}$ от 0,5 до 5% от турнейского яруса до мендымского горизонта включительно. Доманиковые отложения распространены повсеместно на территории Волго-Уральского бассейна и стратиграфически приурочены к франскому ярусу верхнего девона. Мощности отложений доманика на территории Татарстана не превышают нескольких десятков метров. Особенностью сланцевых толщ является повышенное содержание в них (до 37,23%) кремнезема. Наибольшая часть ОВ высокоуглеродистых доманиковых пород приходится на смолисто-асфальтеновые компоненты, а также на кероген, который представляет собой нерастворимую часть ОВ, содержащего в основном химически прочно связанные компоненты внутри породы, и который превращается в углеводороды лишь под действием температур выше 100 °С [6–9]. Процесс термодеструкции керогена рассматривается в качестве возможного способа оценки нефтегенерационной способности битуминозных пластов, а также увеличения их нефтеотдачи [7, 9]. Важно отметить, что легкая нефть «tight oil» находится в плотных слабопроницаемых коллекторах и по своим характеристикам близка к традиционной нефти, но требует также специальных технологий добычи, включающих бурение горизонтальных скважин и проведение гидроразрывов разрабатываемых пластов [10].

Доманиковые битуминозные породы на территории Татарстана, как с высоким, так и с низким содержанием ОВ, относятся к малоизученным локально-нефтеносным горизонтам. Основной причиной этого следует считать сложность освоения низко проницаемых карбонатных коллекторов, усугубляющегося присутствием глинистого и кремнистого веществ в пустотном пространстве, а также высокой степенью литологической неоднородности. Кроме того, крайне ограничены знания о составе и свойствах находящихся в таких породах флюидов. Способами получения сведений о природе углеводородных скоплений в доманиковых отложениях и о возможностях извлечения из них углеводородов являются изучение вещественного состава пород и моделирование процессов образования из данных пород углеводородов при различных гидротермальных и пиролитических воздействиях.

Цель работы заключается в выявлении особенностей преобразования органического вещества доманиковых пород разных литолого-фациальных типов в гидротермальных и пиролитических процессах.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом сравнительных исследований служили два образца пород, отобранные из доманиковых отложений разного литолого-фациального типа, с разным содержанием ОВ и его составом. Один образец отобран из данково-лебедянских карбонатных отложений Зеленогорской площади из интервала глубин 1379,0–1394 м, другой – из кремнисто-карбонатных отложений семилукского (доманикового) горизонта из интервала глубин 1712,5–1718,5 м Березовской площади Ромашкинского месторождения.

Лабораторные опыты по гидротермальным превращениям ОВ доманиковой породы проведены в автоклаве емкостью 1 л при температурах 350 °С в углекислотной среде при содержании воды в системе 30% к весу взятой навески породы и начальном давлении 2 МПа. По мере увеличения температуры давление парогазовой смеси в реакционной системе увеличивалось от 6,3 до 17 МПа.

Лабораторные пиролитические эксперименты проведены в водородной среде в проточной пиролитической ячейке CDS 1500 Valved interface в К(П)ФУ последовательно в две ступени при 350 и 600 °С в течение 30 минут каждая. Первая температура является переходной между режимом испарения и деструкции образца, вторая – соответствует завершению процессов его термической деструкции. Для

пиролитических исследований измельченные до однородного состояния пробы образцов пород загружали в кварцевую трубку проточной пиролитической ячейки (CDS 1500, Valved interface) диаметром 2 мм, находящейся внутри спирали из платиновой проволоки, в электрической печи СУОЛ. Водород поступал в реакционное пространство через линии подачи газа, соединенные с генератором водорода «ЦветХром-16», продукты реакции из реакционной ячейки поступали непосредственно в инжектор газового хроматографа, что позволяло проводить анализ летучих продуктов в проточной системе в режиме on-line.

Экстракцию битумоидов из пород до и после опытов проводили в аппарате Сокслета смесью растворителей (хлороформ, бензол, изопропиловый спирт), взятых в равных соотношениях. Продукты опытов исследовали с применением комплекса физико-химических методов.

Анализ образцов пород на содержание ОВ и наличие тепловых эффектов выполнен на приборе синхронного термического анализа STA 443 F3 Jupiter (Netzsch, Германия). Условия измерений: окислительная среда (воздух), скорость нагрева – 10 °С/мин, температурный диапазон – 20–1000 °С. Обработка кривых ТГ-ДТА проведена на компьютере с использованием штатного программного обеспечения Netzsch Proteus Thermal Analysis. Исследования выполнены в Казанском (Приволжском) федеральном университете.

Методом рентгеноструктурного анализа исследован минеральный состав пород. Регистрация дифракционных спектров проб проводилась на автоматическом порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-7000S, на $\text{CuK}\alpha$ излучении с длиной волны $\alpha=1,54060$ нм, с использованием никелевого монохроматора на дифрагирующем пучке, шагом $0,0008\text{Å}^{-1}$ и единичной экспозицией в точке 3 с, и на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser Bruker на $\text{CuK}\alpha$ излучении с длиной волны $\alpha=1,54060$ нм. Обработка дифракционных спектров и диагностика присутствующих кристаллических фаз осуществляются с помощью интерактивной компьютерной системы EVA, предназначенной для исследования осадочных горных пород и почв и имеющей специализированные базы данных ICDD-2010.

Исходную нефть и продукты опытов разделяли согласно ГОСТ 32269–2013, который является аналогом SARA-анализа, на четыре фракции: насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены. Асфальтены

предварительно осаждали из исходных продуктов в 40-кратном количестве гексана. Мальтены разделяли жидкостно-адсорбционной хроматографией на оксиде алюминия на насыщенные углеводороды путем их элюирования с адсорбента гексаном, ароматические соединения – элюированием толуолом, и смолы вытесняли с адсорбента смесью растворителей (толуол и изопропиловый спирт), взятых в равных соотношениях.

Структурно-групповой состав продуктов опытов исследовали методом ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрофотометре Vector-22 (Bruker) в диапазоне 4000–400 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} в лаборатории молекулярной спектроскопии ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Для сравнительных сопоставлений использовали спектральные коэффициенты, характеризующие структурно-групповой состав исследованных продуктов: $C_1=D_{1600}/D_{720}$ (ароматичности); $C_2=D_{1710}/D_{1465}$ (окисленности); $C_3=D_{1380}/D_{1465}$ (разветвленности); $C_4=(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$ (парафинистости); $C_5=D_{1030}/D_{1465}$ (осерненности).

Исследование углеводородного состава экстрактов из пород выполнено на приборе «Кристалл 2000М» методом капиллярной газовой хроматографии в режиме программирования температуры от 100 до 300 °С: в диапазоне температур от 100 до 150 °С температура в термостате изменялась со скоростью 10 °С в минуту, в диапазоне от 150 до 300 °С – 3 °С в минуту. В качестве газа-носителя использовали гелий. Температура испарителя 310 °С, температура детектора 250 °С.

Парамагнитные свойства исходных и термоактивированных образцов пород исследовали методом ЭПР на спектрометре CMS-8400 при комнатной температуре на частоте 9,43 ГГц с разверткой магнитного поля 1400 Гс для регистрации ионов: Fe^{3+} при 360 мТ (от 40 до 400), Mn^{2+} и VO^{2+} ванадилных комплексов при 140 мТ (от 263 до 403), а также ионов VO^{2+} (по наиболее интенсивной линии), сульфатных ионов (SO_3^- , SO_2) и стабильных свободных органических радикалов R^* (C_{350} , C_{600}) при 10 мТл (от 329,3 до 39,3). Содержание стабильных свободных радикалов и ионов оценивали в относительных единицах (амплитуда сигнала ЭПР, скорректированная на ширину линии), а полученные значения коррелировали с весом образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеноструктурного и термического анализов [11–13], исследованные образцы отличаются минеральным составом, содержанием ОВ в

породах, в том числе нерастворимого керогена, что характерно для различных обстановок осадконакопления. Так, образец породы с Березовской площади содержит 88,87% кварца и 11,13% кальцита, а образец породы с Зеленогорской площади на 99,76% представлен кальцитом, содержание в нем кварца всего 0,24%, что следует из приведенных дифрактограмм (рис. 1).

Содержание карбонатного материала определялось как по характеру дифрактограмм, так и по кривым ДТА и ДСК термического анализа (рис. 2). Наличие эндотермического эффекта в интервале температур 650–800 °С на ДСК кривой образца породы с Зеленогорской площади (рис. 2б) объясняется термической диссоциацией карбонатов [11]. Термический анализ проводился как с исходными, так и с экстрагированными образцами пород. Исследованные образцы пород (табл. 1) отличаются потерей масс с повышением температуры (от 20 до 900 °С). В породе Березовской площади содержание ОВ составляет 35,48%, в образце породы с Зеленогорской площади этот показатель значительно ниже. Содержание ОВ оценивали по потерям массы образца в интервале температур 200–600°С, так как при температурах от 20 до 200 °С происходит удаление адсорбированной воды и испарение летучих углеводородов из породы, потери выше 650 °С связаны, как было сказано выше, с деструкцией карбонатных минералов [13].

После гидротермальной обработки породы Березовской площади и экстракции из нее свободных углеводородов содержание ОВ снижается почти в два раза (от 35,48 до 18,89%). Содержание керогена также снижается. Наиболее значительные потери массы образца происходят в интервале температур 400–600°С, что связано с деструкцией высокомолекулярных битуминозных компонентов и нерастворимого керогена, то есть той части ОВ, которая не была преобразована в природных процессах созревания до стадии генерации нефти.

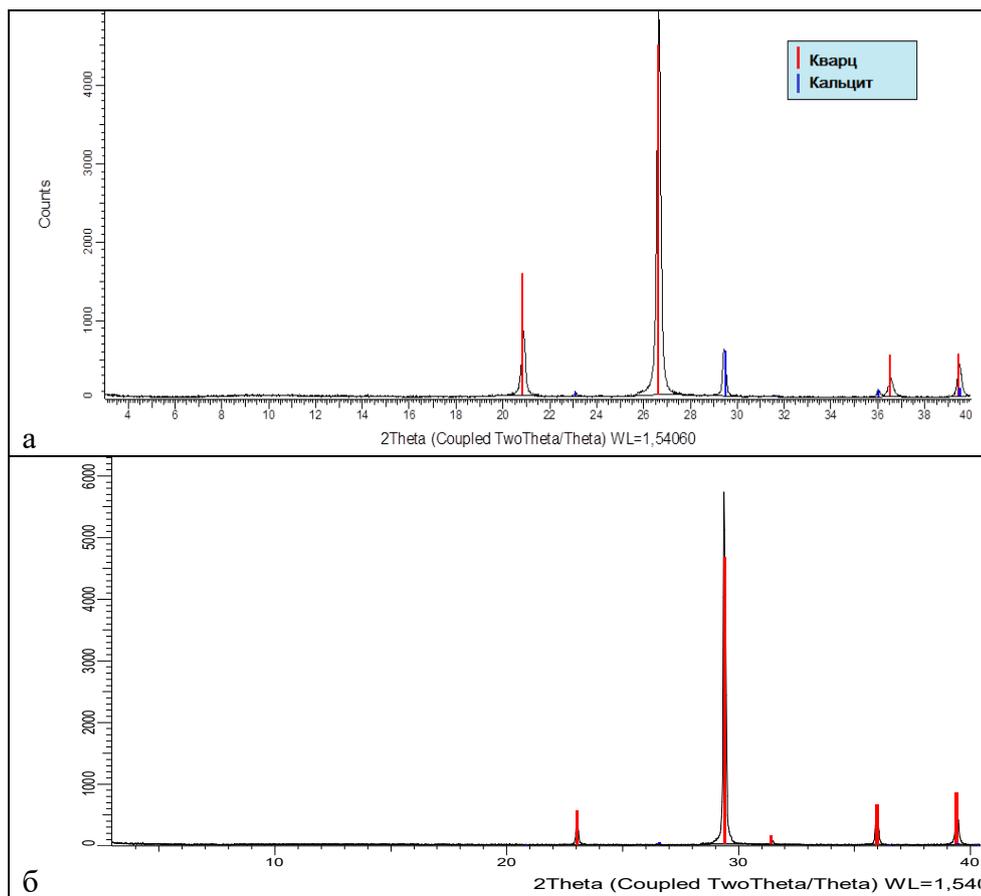


Рис. 1. Дифрактограммы образцов пород: а) – Березовская площадь, обр. 1, интервал 1712,5–1718,5 м; б) – Зеленогорская площадь, обр. 2, интервал 1379–1385,5 м

В соответствии с данными термического анализа содержание ОВ в образце породы Зеленогорской площади 0.51%. После гидротермального опыта и экстракции из породы свободных углеводородов содержание ОВ в породе снижается до нулевых значений. Различия в составе ОВ пород отражаются в значениях фракционного индекса $F_{ОВ}$, представляющего собой отношение потерь массы породы в указанных температурных интервалах.

Выход экстрактов (битумоидов) из исходных образцов пород, независимо от содержания в них ОВ, крайне низок: 0,25 и 0,63% соответственно (табл. 2). Результатом влияния гидротермальных процессов является увеличение выхода экстрактов из пород после их обработки в углекислотной среде при температуре

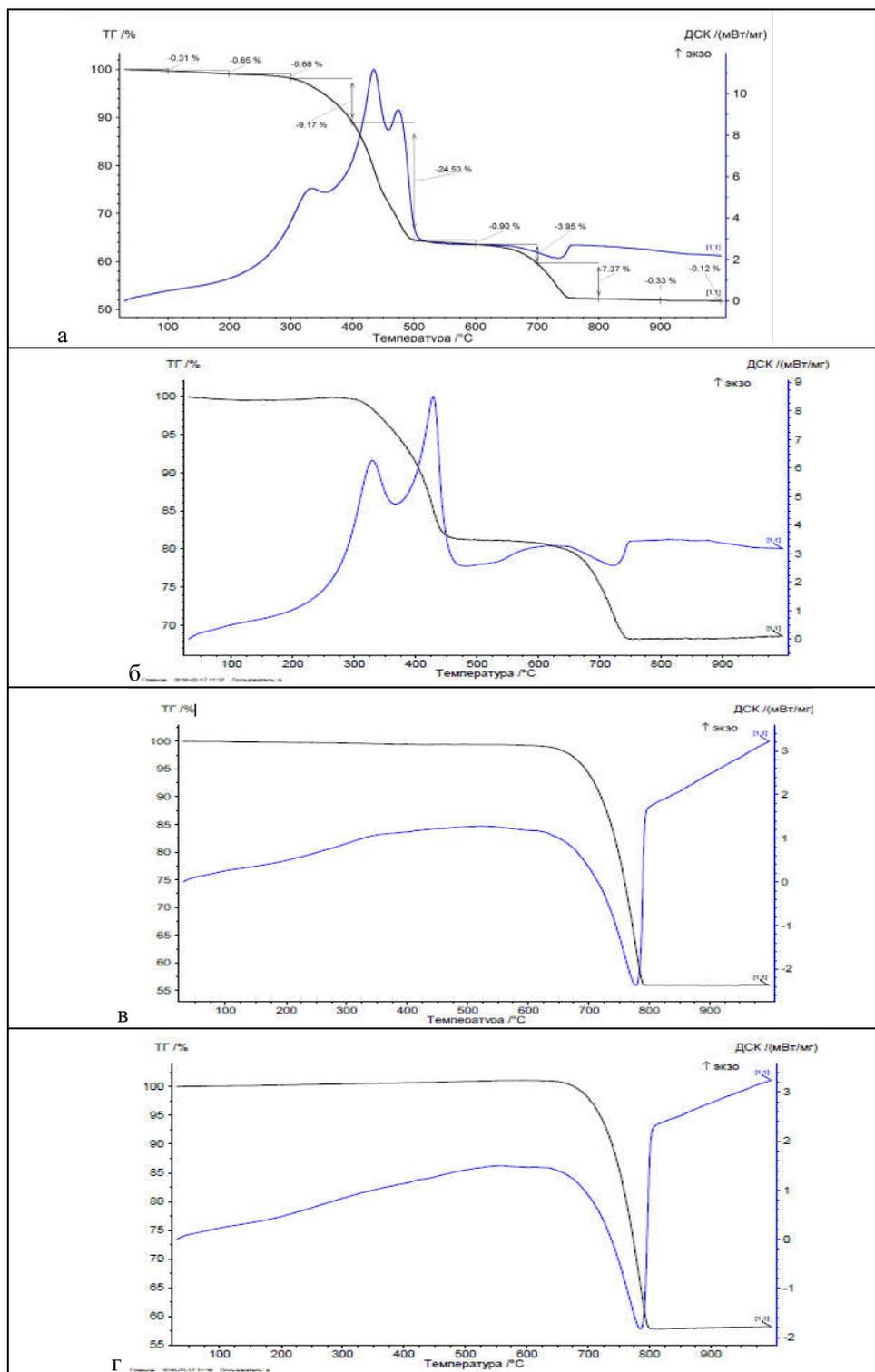


Рис. 2. ТГ и ДСК кривые термического анализа образцов пород: Березовская площадь до (а) и после (б) опыта; Зеленогорская площадь до (в) и после (г) опыта

Таблица 1

Результаты термического анализа образцов пород до и после гидротермальных опытов и экстракции

Объект	Потери масс образца, мас. %						Σ ОВ	F _{ов} *
	20-200 °С	200–400 °С	400–600 °С	600–800 °С	800-1000 °С			
1. Березовская площадь. <i>Семилукско-бурегские (доманиковые) отложения, интервал отбора 1712,5-1718 м</i>								
Исходный образец	0,96	10,05	25,43	11,32	0,45	35,48	0,39	
После экстракции	0,72	6,20	24,73	12,95	0,32	30,93	0,25	
После гидротермальной обработки	1,02	8,34	11,35	13,36	0,13	19,69	0,73	
После экстракции	0,46	8,31	10,58	12,58	0,38	18,89	0,79	
2. Зеленогорская площадь <i>Данково-лебедянские карбонатные отложения, интервал отбора 1379-1385,5 м</i>								
Исходный образец	0,22	0,31	0,20	43,31	0,04	0,51	1,55	
После гидротермальной обработки	0,24	0,38	0,34	43,47	0,20	0,72	1,12	
После экстракции	0	0	0	43,13	0,23	0	0	

* F_{ов} = Δm₁ (200–400°С)/Δm₂ (400–600°С)

350 °С: до 0,96% из образца породы Зеленогорской площади, т.е. в 1,5 раза, а из образца породы с Березовской площади – от 0,25 до 4,56%. В групповом составе экстрактов прослеживается общая закономерность: увеличивается содержание насыщенных углеводородов при снижении содержания ароматических углеводородов и смол. Снижается и содержание асфальтенов. Однако в продуктах опытов наряду с асфальтенами присутствует новая твердая фаза в виде углистых веществ типа карбенов и карбоидов, нерастворимых в ароматических растворителях. Эта отличительная особенность состава продуктов гидротермальной обработки доманиковых пород свидетельствует о трансформации полимерной структуры керогена с образованием крупных структурных асфальтеноподобных фрагментов, что подтверждается данными термического анализа о разрушении керогена. В работе [14] на образцах дебитуминизированных пород из доманиковых отложений Сармановской площади Ромашкинского месторождения было показано, что увеличение содержания асфальтенов в продуктах гидротермальных опытов, полученных в водородной среде, и наличие в них веществ типа карбено-карбоидов обусловлено протеканием процессов

деструкции нерастворимого керогена, а также реакций деалкилирования образующихся крупных фрагментов.

Таблица 2

SARA-анализ экстрактов из доманиковых пород Ромашкинского месторождения

Объект	Выход, мас. %	*Групповой состав, мас. %				
		УВ	АС	Смолы	Асф.	Карбены и карбоиды
1. Березовская площадь <i>Семилукско-бурегские (доманиковые) отложения, интервал отбора 1712,5-1718 м</i>						
Исходный образец	0.25	18.58	38.94	28.32	14.16	-
После гидротермальной обработки	4.56	35.69	23.45	24.48	12,07	4.31
2. Зеленогорская площадь <i>Данково-лебедянские карбонатные отложения, интервал отбора 1379-1385,5 м</i>						
Исходный образец	0.63	39.69	26.72	17.56	16.03	-
После гидротермальной обработки	0.97	56.38	13.83	14.63	9.04	6.12

*УВ - насыщенные углеводороды; АС - ароматические соединения; Асф. - асфальтены

Таблица 3

Структурно-групповой состав экстрактов из доманиковых пород до и после гидротермальных опытов по данным ИК спектроскопии

Объект	Оптическая плотность D в максимуме полос поглощения, ν см ⁻¹							C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720					
1. Березовская площадь <i>Семилукско-бурегские (доманиковые) отложения, интервал отбора 1712,5-1718 м</i>												
1	0,172	0,345	0,481	2	1,255	0,661	0,228	2,11	0,17	0,63	3,08	0,33
1*	0,076	0,204	0,593	2	1,194	0,244	0,168	3,53	0,10	0,60	2,30	0,12
2. Зеленогорская площадь <i>Данково-лебедянские карбонатные отложения, интервал отбора 1379-1385,5 м</i>												
2	0,156	0,317	0,457	2	1,311	0,425	0,313	1,46	0,16	0,66	3,55	0,21
2*	0,088	0,2	0,501	2	1,17	0,176	0,24	2,09	0,10	0,59	2,81	0,09

*Спектральные показатели: $C_1 = D_{1600}/D_{720}$ (ароматичности); $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$ (окисленности); $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$ (разветвленности); $C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$ (парафинистости); $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$ (осерненности).

Гидротермальные превращения органического вещества доманиковых пород находят свое отражение и в спектральных показателях, определенных методом ИК-спектроскопии и характеризующих структурно-групповой состав исследуемых продуктов [15].

Экстракты из пород после опытов приобретают более ароматический характер, на что указывает увеличение значений показателя ароматичности S_1 и снижение значений показателя парафинистости S_4 . На основании значений показателей окисленности S_2 и осерненности S_5 можно сделать вывод о снижении в продуктах опытов содержания кислородсодержащих и сульфоксидных групп.

На рис. 3 представлены хроматограммы насыщенных фракций, выделенных из экстрактов из исходных пород и пород после гидротермальной обработки [16].

Данные ГХ указывают, что деструкция высокомолекулярных битуминозных компонентов и керогена доманиковых пород по наименее стабильным кислородсодержащим и серосодержащим связям приводит к образованию низкомолекулярных *n*-алканов. Это особенно заметно на примере образца породы с Зеленогорской площади (рис. 3в, г). Так, в исходном образце породы *n*-алканы состава C_{21} и выше присутствуют в значительных концентрациях. В продуктах опыта их концентрация заметно снижается, вследствие относительного увеличения концентрации их более низкомолекулярных гомологов. Увеличение в продуктах опыта содержания *n*-алканов состава C_{10} - C_{18} хорошо заметно и относительно содержания пристана и фитана. Согласно данным работы [17], наряду с процессами деструкции, возможно и высвобождение легких углеводородов под воздействием гидротермальных факторов из матрицы керогена, в структуре которого они сохраняются в свободном состоянии.

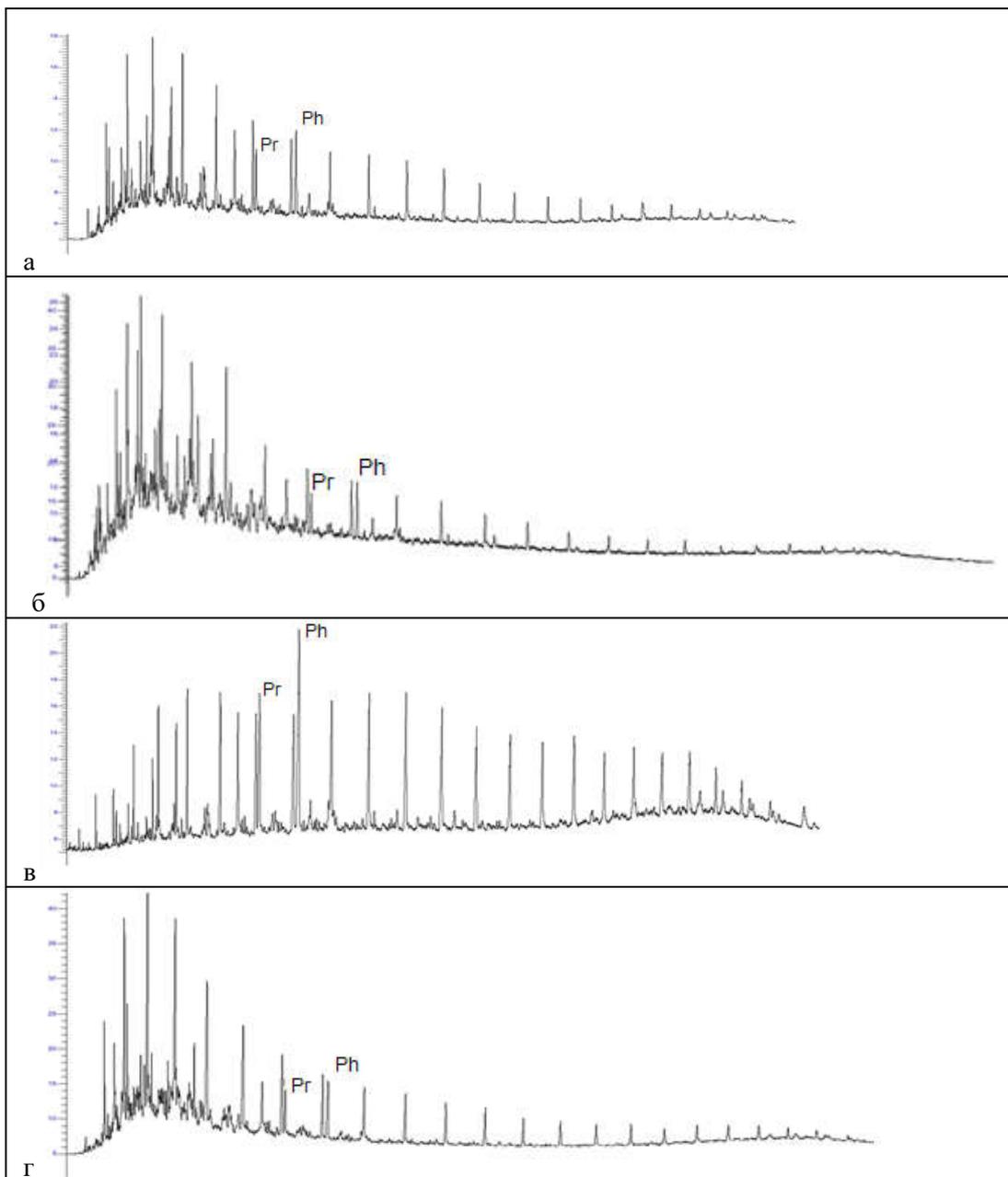


Рис. 3. Хроматограммы насыщенных фракций экстрактов из доманиковых пород: Березовская площадь до (а) и после опыта (б); Зеленогорская площадь до (в) и после (г) опыта. Pr – пристан ($i\text{-C}_{19}$); Ph – фитан ($i\text{-C}_{20}$)

Как было сказано выше, для мониторинга трансформации ОВ в пиролитических условиях был применен метод ЭПР [18–21]. Суть явления электронного парамагнитного резонанса заключается в резонансном поглощении электромагнитного излучения неспаренными электронами. Традиционными объектами

исследования ЭПР-спектроскопии являются свободные радикалы – частицы, содержащие один или несколько неспаренных электронов, так называемые парамагнитные центры. Парамагнитные центры являются достаточно надежным диагностическим критерием при реконструкции обстановок осадконакопления, а также при расчленении и корреляции исследуемых разрезов осадочных толщ на изучаемой территории [21]. Эта информация необходима при создании научных основ и разработки технологий промышленной добычи сланцевой нефти.

Результаты ЭПР-спектроскопии образцов пород представлены в табл. 4 и на рис. 4–6. Данные ЭПР подтверждают различия в литологическом и минеральном составе исследуемых образцов пород и отличительные особенности трансформации их ОВ как в гидротермальных, так и в пиролитических процессах.

Таблица 4

Результаты ЭПР-спектроскопии образцов доманиковой породы

Номер образца	Содержание парамагнитных центров, усл. ед.						
	свободных органических (углеводородных) радикалов			неорганических радикалов и ионов			
	23 °С	350 °С	600 °С	SO ₂ ⁻	SO ₃ ⁻	VO ²⁺	Mn ²⁺
1. Березовская площадь							
<i>Семилукско-бурегские (доманиковые) отложения, интервал отбора 1712,5-1718 м</i>							
1	613,2	5860,9	437,3	322,2	472,4	720,9	2375,2
1*	1057,2	2690,7	412,6	295,2	916,0	979,6	2708,6
1**	512,9	5676,5	356,3	-	-	402,8	2137,5
2. Зеленогорская площадь							
<i>Данково-лебедянские карбонатные отложения, интервал отбора 1379-1385,5 м</i>							
2	0	17,3	287,6	-	-	141,7	2082,2
2*	0	0	520,8	-	-	441,7	844,8
2**	70,2	135,7	250,7	-	-	0	2112,7

Примечание: 1 и 2 – исходные образцы породы; *дебитуминизированные образцы пород (после экстракции органическими растворителями); **образцы породы после гидротермального воздействия.

Образец породы Березовской площади характеризуется наличием марганца, кремния и карбонатных минералов, которые фиксируются на спектрах ЭПР (рис. 4 а, в). Спектры ЭПР также содержат интенсивный сигнал стабильных свободных радикалов ОВ (R*) и сигнал ванадилных комплексов (VO²⁺), которые накладываются на спектр марганца (рис. 4в).

Образец с Зеленогорской области отличается наличием трехвалентного железа, марганца и карбонатных минералов (рис. 4 б, г). Характер спектров ЭПР этого образца указывает на отсутствие в нем кремния, ионов ванадила и органического радикала.

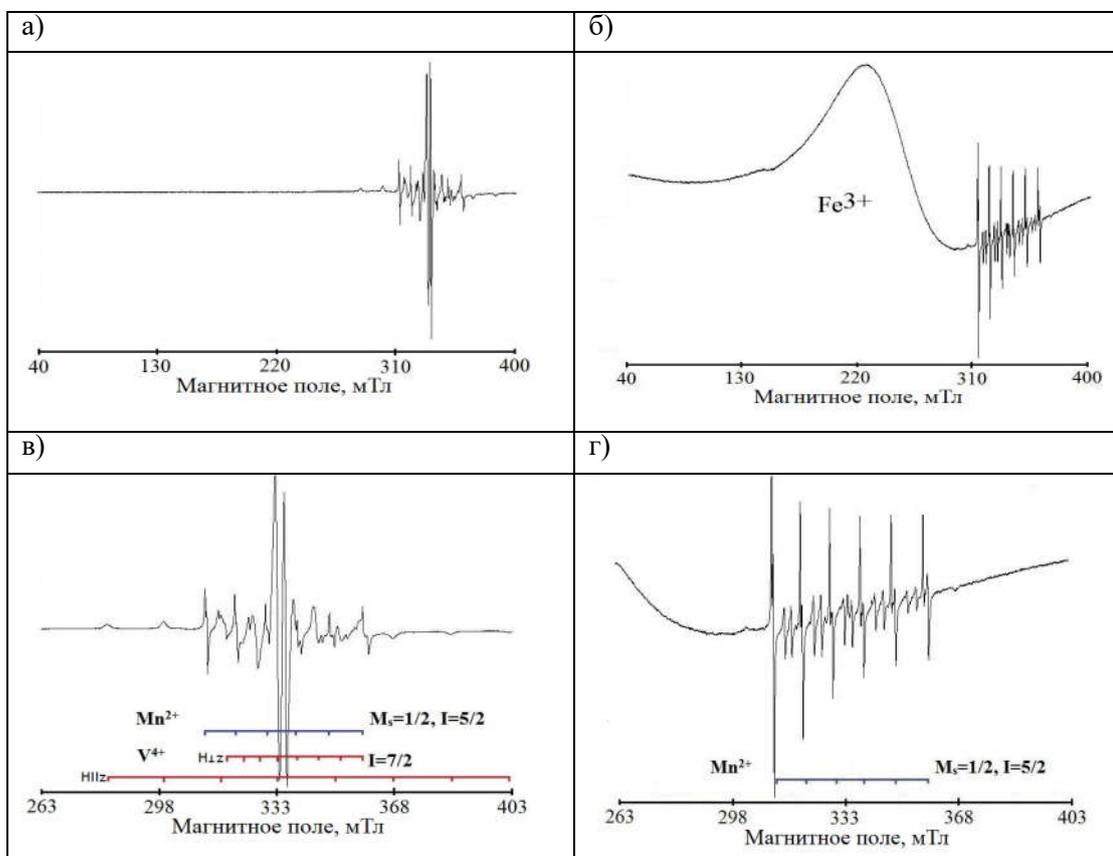


Рис. 4. ЭПР-спектры исходных образцов пород Березовской (а, в) и Зеленогорской (б, г) площадей

Анализ спектров ЭПР показал, что в образце высокоуглеродистой породы из кремнисто-карбонатных отложений Березовской площади после пиролиза при 350 °С появляется сильный сигнал нового органического радикала (рис. 5а). После обработки этого образца кислотой сигналы сульфат-ионов и кремния практически отсутствуют. После пиролиза образца породы Березовской площади при температуре 600 °С форма сигнала свободных радикалов изменилась незначительно и его интенсивность даже несколько уменьшилась (рис. 5в).

Интересным представляется то обстоятельство, что образование свободного радикала в карбонатном образце породы из данково-лебединских отложений Зеленогорской площади после пиролиза при температуре 350 °С, в отличие от Березовской площади, не фиксируется (рис. 5б). В то же время после воздействия на

данную породу температуры 600 °С интенсивность сигнала в области проявления свободных радикалов, напротив, значительно увеличилась (рис. 5г).

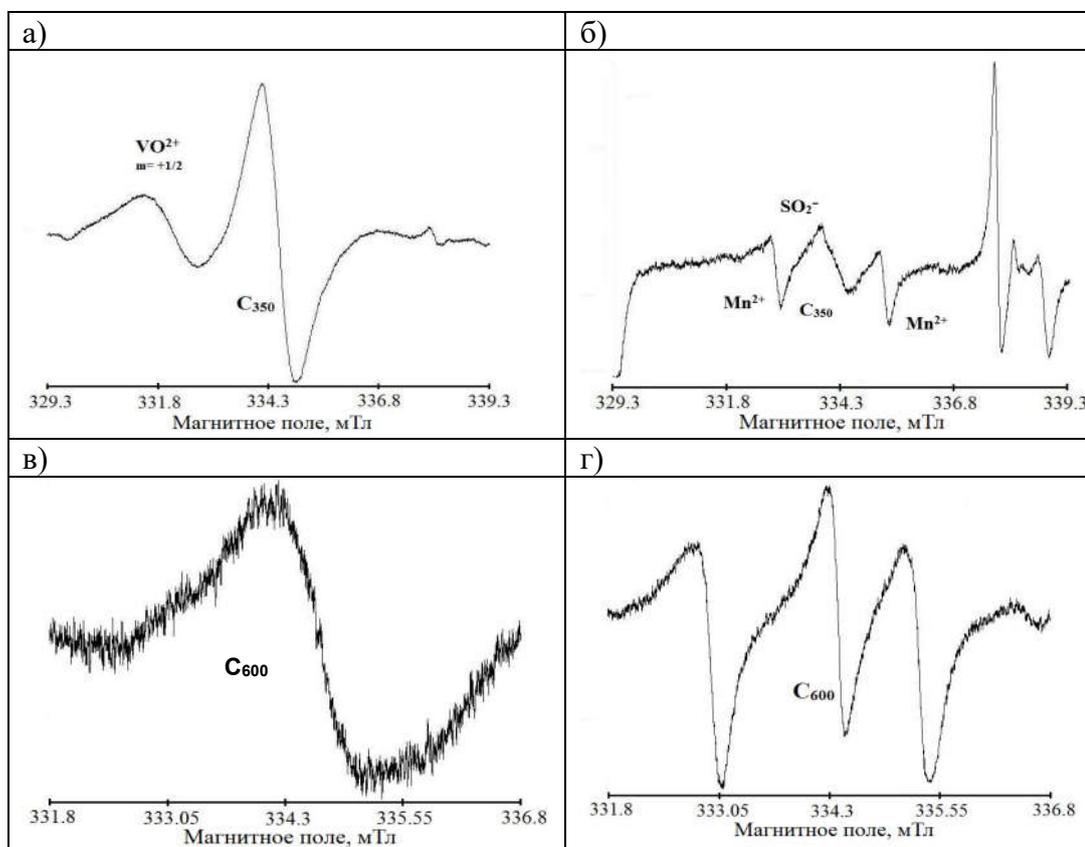


Рис. 5. ЭПР-спектры образцов пород Березовской (а, в) и Зеленогорской (б, г) площадей после пиролитического нагрева при разных температурах

Сравнительный анализ показал, что если интенсивность сигналов свободных радикалов в спектре ЭПР исходной породы с Зеленогорской площади почти равна нулю, то в образце породы после гидротермального эксперимента она составляет порядка 70 относительных единиц, а после пиролиза данного образца при 600 °С – возрастает до 130 и выше. Форма сигнала (рис. 5г) свидетельствует об образовании органического радикала. Таким образом, в зависимости от различного содержания и типа ОВ в породах и литологического состава пород, реализация их нефтегенерационного потенциала происходит при разных температурах. Это следует из диаграмм, приведенных на рис. 6. В обоих образцах пород, после пиролиза при 600 °С, фиксируется интенсивный сигнал трехвалентного железа.

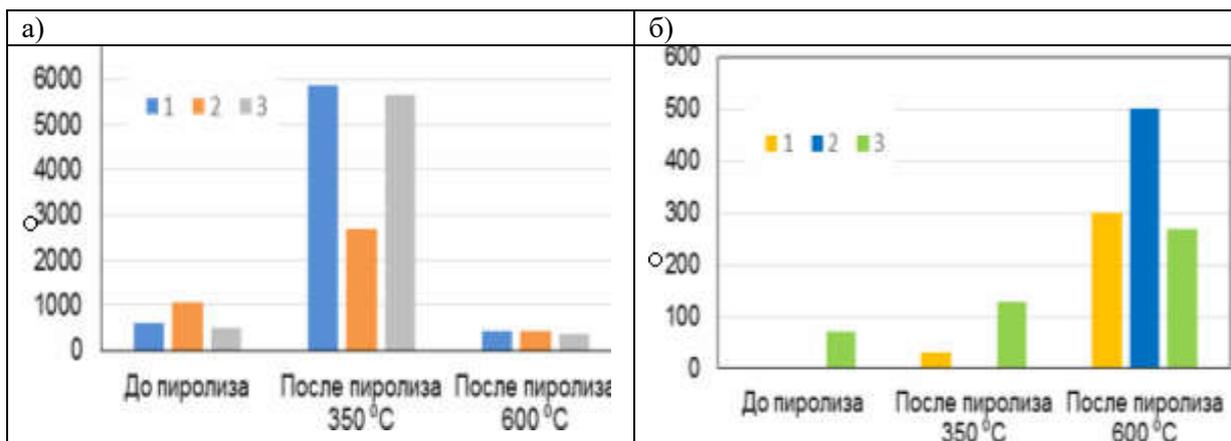


Рис. 6. Диаграммы содержания свободных радикалов после пиролиза при 350 и 600 °С в образцах пород Березовской площади (а) и Зеленогорской площади (б)
 1 – исходная порода; 2 – порода после экстракции; 3 – порода после гидротермального воздействия

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований образцов пород из доманиковых кремнисто-карбонатных отложений Березовской площади и данково-лебедянских карбонатных отложений Зеленогорской области Ромашкинского месторождения позволили выявить

определенные различия в составе ОВ данных пород, в том числе и керогена, а также в составе битумоидов, извлеченных из них под влиянием гидротермальных факторов. Установлено, что под воздействием гидротермальных факторов при 350 °С в среде углекислого газа увеличивается выход экстрактов из пород, в составе которых возрастает доля насыщенных углеводородов при снижении содержания ароматических соединений и смол, по сравнению с исходными экстрактами. Содержание асфальтенов в продуктах опытов также уменьшается, однако деструкция керогена приводит к новообразованию высокоуглеродистых нерастворимых веществ типа карбенов и карбоидов, которые в исходных экстрактах отсутствовали.

Методом ЭПР установлено, что процесс пиролиза ОВ исследованных образцов пород при температуре 350 и 600 °С сопровождается образованием новых свободных углеводородных радикалов C_{350} и C_{600} , что дает основание полагать, что они в природных условиях не полностью реализовали свой нефтегенерационный потенциал. Причем в зависимости от содержания и типа ОВ в породах и литологического состава самих пород реализация их потенциала происходит при разных температурах.

Выявленные особенности трансформации ОБ доманиковых пород в гидротермальные и пиролитические процессы должны учитываться при их разработке тепловыми методами.

Работа выполнена в соответствии с Программой конкурентного роста Правительства Российской Федерации Казанского федерального университета при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-45-160823).

ЛИТЕРАТУРА

1. Прищепа О.М., Аверьянова О.Ю. Роль нетрадиционных источников углеводородного сырья в минерально-сырьевой политике «Минеральные ресурсы России» // Экономика и управление. 2013. № 1. С. 21–24.
2. Ананьев В.В. Качественная оценка нефтематеринского семилукско-речицких отложений в пределах Татарстана // Георесурсы. 2010. № 3. С. 30–33.
3. Кирюхина Т.А., Фадеева Н.П., Ступакова А.В., Полудеткина Е.Н., Сауткин Р.С. Доманиковые отложения Тимано-Печорского и Волго-Уральского бассейнов // Геология нефти и газа. 2013. № 3. С. 76–87.
4. Муслимов Р.Х., Плотникова И.Н. О сланцевой нефти Республики Татарстан // Нефт. хоз-во. 2014. № 1. С. 12–15.
5. Хисамов Р.С., Базаревская В.Г., Тарасова Т.И., Михайлова О.В., Михайлов С.Н. Геохимические критерии перспектив нефтегазоносности доманиковых отложений на территории Республики Татарстан // Нефт. хоз-во. 2016. Июль. С. 10–13.
6. Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А. Фрагмент химического строения керогена II и II-S керогена верхнеюрских и верхнедевонских отложений Восточно-Европейской платформы // Геохимия. 2010. № 5. С. 525–537.
7. Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Мокеев М.В. Изучение преобразования керогена методом ^{13}C ЯМР в твердом теле при естественном и искусственном созревании органического вещества // Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 6. С. 33–39.
8. Патент RU 2263774 С2. 7 E21B43 / 24. Способ получения углеводородов из богатых породами органических соединений / К.Р. Passi, М.М. Thomas, К.М. Bohaks. Заявитель и патентообладатель ExxonMobile Upstream Research (США); Заявленное. 2001.03.23; Публ. 2005.11.10, PDF. – URL: http://ntpo.com/patents_gas/gas_3/gas_104.shtml (Дата обращения 4.02.2015).

9. *Тараненко Е.И., Тарсис А.Д., Хакимов М.Ю.* Строение главной зоны нефтеобразования по данным термолитического анализа керогена // Геология нефти и газа. 2000. № 4. С. 46–50.
10. *Хисамов Р.С.* Стратегия разработки месторождений на поздней стадии, перспективы добычи углеводородных ресурсов из нетрадиционных источников углеводородов в Республике Татарстан // Бурение & нефть. 2015. № 1. С. 40–44.
11. *Логвиненко Н.В., Сергеева Э.И.* Методы определения осадочных пород: учеб. пособие для вузов. Л.: Недра, 1986. 240 с.
12. *Kök M.V.* Recent developments in the application of thermal analysis techniques in fossil fuels // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2008. Vol. 91, N 3. P. 763–773.
13. *Альмяшев В.И., Гусаров В.В.* Термические методы анализа: учеб. пособие. СПб.: Изд.-полигр. центр СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 1999. 40 с.
14. *Каюкова Г.П., Киямова А.М., Михайлова А.Н* и др. Генерация углеводородов при гидротермальных превращениях органического вещества доманиковых пород // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 2. С. 21–27.
15. *Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н.* ИК-спектметрия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестн. Башкир. ун-та. 2008. Т. 13, № 4. С. 869–874.
16. *Петров Ал.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
17. *Баталин О.Ю., Вафина Н.Г.* Формы захвата свободных углеводородов керогеном // Междунар. журн. прикл. и фундам. исслед. 2013. № 10. С. 418–425.
18. *Черкасов В.К., Курский Ю.А., Кожанов К.А., Куропатов В.А.* Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии: электрон. учеб. пособие. Н. Новгород: Нижегород. гос. ун-т, 2010. 53 с.
19. *Гилинская Л.Г.* Спектры ЭПР комплексов V(IV) и структура нефтяных порфиринов // ЖСХ. 2008. Т. 49, № 2. С. 259–268.
20. *Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Галеев А.А., Булка Г.Р., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М.* Парамагнетизм и природа рассеянного органического вещества в пермских отложениях Татарстана // Георесурсы. 2006. № 2 (19). С. 40–45.
21. *Фахрутдинов Э.И., Нургалеева Н.Г., Хасанова Н.М., Силантьев В.В.* Литолого-фациальные особенности нижнеказанских отложений по данным ЭПР опорного разреза // Учен. зап. Казан. ун-та. Естественные науки. 2015. Т. 157, кн. 3. С. 87–101.