

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТАХ НЕФТИ РАННИХ СТАДИЙ НЕФТЕГЕНЕРАЦИИ В ГАЗОНАСЫЩЕННОЙ ЧАСТИ ПРОДУКТИВНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОЙ И ВОСТОЧНОЙ ЧАСТЕЙ ОРЕНБУРГСКОГО НГКМ

Н.А. Скибицкая¹, О.К. Навроцкий², И.О. Бурханова¹, Л.А. Зекель³, М.Н. Большаков¹
1 – Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва; 2 – Нижне-Волжский научно-исследовательский институт геологии и геофизики, г. Саратов; 3 – Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва
e-mail: skibitchka@mail.ru

Содержащиеся в нефтях микроэлементы, в том числе редкие и редкоземельные металлы, являются ценными попутными компонентами. Оценка ресурсов этих микроэлементов позволит решить важную задачу увеличения ресурсного потенциала газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений.

Ранее были изучены концентрации микроэлементов в ВМК матричной нефти продуктивных отложений центральной части Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения (ОНГКМ) [1]. ВМК (асфальтены, смолы, масла, парафины) – это наименее преобразованные компоненты незрелой сингенетичной нефти ранних стадий нефтегенерации (стадий «нефтяного окна» МК₁–МК₂) в ряду ее созревания до жидких нефтяных углеводородов. Как показали исследования, эти соединения содержат в своем составе высокие концентрации микроэлементов, в том числе редких и редкоземельных, цветных и благородных металлов. В настоящей работе изложены результаты изучения ВМК, выделенных холодной хлороформной экстракцией из образцов керна, отобранного из газонасыщенных продуктивных отложений западной и восточной частей ОНГКМ.

Результаты оценки содержания микроэлементов в пробах высокомолекулярных компонентов нефти

Определение концентраций микроэлементов в ВМК было введено в комплекс геохимических исследований керна [2]. На начальном этапе изучаются образцы горных пород с целью оценки концентрации хлороформных битумоидов и определения их компонентного (группового) состава. Для групп образцов с максимальной концентрацией битумоидов проводятся накопление битумоидов и разделение их на компоненты по стандартной методике.

Определение концентраций микроэлементов проводилось в пробах, полученных из образцов керна, отобранного из нескольких скважин западного и восточного участков ОНГКМ. В выделенных компонентах (асфальтенах, смолах спирто-бензольных и

бензольных, маслах, твердых парафинах) было оценено содержание более 40 элементов периодической системы Д.И. Менделеева с использованием масс-спектрометрического метода с индукционно связанной плазмой (табл. 1, 2). Исследования микроэлементов в ВМК проводились в аналитической лаборатории ООО «Объединенный центр исследований и разработок». В табл. 1 приведены средние величины содержания микроэлементов в битумоидах западной части ОНГКМ (по данным 10 проб асфальтенов, 7 проб смол спирто-бензольных, 5 проб смол бензольных, 8 проб масел, 8 проб парафинов). Данные по концентрациям микроэлементов в битумоидах восточной части ОНГКМ содержатся в табл. 2 (по результатам изучения 3 проб асфальтенов, 4 проб смол спирто-бензольных, 3 проб смол бензольных, 3 проб масел, 4 проб парафинов).

Таблица 1

Средние величины содержания микроэлементов в битумоидах западной части ОНГКМ (ПО – предел обнаружения, А – асфальтены, ССБ - смолы спирто-бензольные, СБ - смолы бензольные, М – масла, П – парафины)

№ п/п	Микро-элемент	Символ	ПО, мкг/г	Содержание микроэлементов в битумоидах, мкг/г				
				А	ССБ	СБ	М	П
1	Барий	Ba	0,384	3,2	7,6	36,1	2,7	-
2	Бериллий	Be	0,039	0,054	-	0,296	0,115	0,056
3	Бор	B	0,605	8,8	220,7	47,9	22,0	-
4	Ванадий	V	0,563	1377,7	920,1	365,6	-	-
5	Висмут	Bi	0,031	-	0,033	0,054	-	-
6	Вольфрам	W	0,065	1,23	0,09	0,47	0,05	-
7	Галлий	Ga	0,11	2,06	0,56	1,90	0,09	-
8	Германий	Ge	0,09	0,23	0,35	0,53	0,32	-
9	Иттрий	Y	0,001	0,028	0,035	0,215	0,016	0,008
10	Кадмий	Cd	0,022	0,442	0,454	0,903	-	0,037
11	Калий	K	-	-	-	-	-	-
12	Кобальт	Co	0,253	1,74	-	-	0,51	-
13	Лантан	La	0,005	0,031	0,039	0,238	0,013	-
14	Литий	Li	0,395	1,00	2,96	2,64	3,03	0,51
15	Марганец	Mn	0,288	0,92	3,22	6,20	-	-
16	Медь	Cu	0,433	5,43	9,56	5,24	-	-
17	Молибден	Mo	0,104	16,06	1,35	4,62	0,14	0,21
18	Мышьяк	As	0,059	0,252	0,174	0,481	0,094	-
19	Неодим	Nd	0,001	0,021	0,041	0,158	0,010	0,007
20	Никель	Ni	0,179	438,6	57,5	141,0	4,9	0,9
21	Олово	Sn	0,135	0,213	0,252	1,761	-	-
22	Палладий	Pd	0,007	0,013	0,039	0,063	0,034	0,008
23	Родий	Rh	0,001	0,005	0,022	0,020	0,024	0,004
24	Рубидий	Rb	0,032	0,196	0,054	0,188	-	-
25	Рутений	Ru	0,002	0,006	0,032	0,022	0,022	0,002

26	Свинец	Pb	0,068	1,47	2,28	7,82	0,27	0,31
27	Селен	Se	0,388	4,53	2,69	7,85	2,39	-
28	Серебро	Ag	0,013	2,744	1,346	1,047	0,085	0,057
29	Скандий	Sc	0,382	-	0,488	2,114	0,623	0,433
30	Стронций	Sr	0,076	10,78	3,62	3,60	0,13	0,14
31	Сурьма	Sb	0,009	0,363	1,591	8,432	0,149	0,073
32	Таллий	Tl	0,014	-	0,036	0,077	-	-
33	Теллур	Te	0,001	0,095	0,104	0,388	0,045	0,164
34	Тербий	Tb	0,004	-	0,004	0,033	0,008	-
35	Титан	Ti	0,568	7,23	1,88	9,49	0,84	-
36	Торий	Th	0,003	0,004	0,007	0,051	0,009	-
37	Уран	U	0,002	0,590	0,040	0,052	0,007	0,003
38	Фосфор	P	-	-	-	-	-	-
39	Хром	Cr	0,336	4,77	8,12	16,71	6,04	3,44
40	Цезий	Cs	0,053	-	-	0,102	0,116	-
41	Цинк	Zn	0,455	88,8	169,2	81,1	5,8	6,6
42	Цирконий	Zr	0,01	0,71	0,14	0,81	0,04	0,04
43	Церий	Ce	0,011	0,069	0,068	0,378	-	-

Таблица 2

**Средние величины содержания микроэлементов в битумоидах восточной части
ОНГКМ (ПО – предел обнаружения, А – асфальтены, ССБ - смолы спирто-
бензольные, СБ - смолы бензольные, М – масла, П – парафины)**

№ п/п	Микро- элемент	Сим- вол	ПО, мкг/г	Содержание микроэлементов в битумоидах, мкг/г				
				А	ССБ	СБ	М	П
1	Барий	Ba	0,384	202,31	1,68	0,21	0,71	-
2	Бериллий	Be	0,039	-	0,025	-	-	-
3	Бор	B	0,605	22,50	107,15	-	7,44	-
4	Ванадий	V	0,563	732,33	206,45	-	0,85	1,22
5	Висмут	Bi	0,031	0,025	0,016	-	0,267	-
6	Вольфрам	W	0,065	0,067	0,033	-	-	-
7	Галлий	Ga	0,11	8,789	0,106	-	1,147	-
8	Германий	Ge	0,09	0,153	0,140	0,057	0,073	0,052
9	Иттрий	Y	0,001	0,072	0,033	-	0,038	-
10	Кадмий	Cd	0,022	0,416	0,203	-	0,142	-
11	Калий	K	-	-	-	-	-	-
12	Кобальт	Co	0,253	-	0,397	-	-	-
13	Лантан	La	0,005	0,046	0,048	-	0,013	-
14	Литий	Li	0,395	0,719	0,613	-	0,211	-
15	Марганец	Mn	0,288	6,53	1,99	-	0,75	-
16	Медь	Cu	0,433	6,599	3,228	-	-	-
17	Молибден	Mo	0,104	5,153	0,909	0,069	1,977	0,189
18	Мышьяк	As	0,059	0,387	0,119	-	0,051	-
19	Неодим	Nd	0,001	-	-	-	-	-
20	Никель	Ni	0,179	124,9	24,4	0,3	0,9	0,4

21	Олово	Sn	0,135	0,943	0,588	-	0,602	0,262
22	Палладий	Pd	0,007	0,044	0,078	-	0,025	0,019
23	Родий	Rh	0,001	0,006	0,037	-	0,005	0,004
24	Рубидий	Rb	0,032	0,157	0,016	-	0,081	-
25	Рутений	Ru	0,002	0,010	0,034	-	-	-
26	Свинец	Pb	0,068	2,28	1,50	-	1,10	-
27	Селен	Se	0,388	3,16	1,23	1,18	1,16	1,15
28	Серебро	Ag	0,013	0,82	0,22	-	0,27	0,02
29	Скандий	Sc	0,382	1,88	-	-	-	-
30	Стронций	Sr	0,076	25,8	1,0	0,1	2,4	-
31	Сурьма	Sb	0,009	1,89	0,11	0,13	1,11	-
32	Таллий	Tl	0,014	-	0,029	-	-	-
33	Теллур	Te	0,001	0,033	0,054	-	-	-
34	Тербий	Tb	0,004	-	-	-	-	-
35	Титан	Ti	0,568	5,01	0,28	-	0,63	-
36	Торий	Th	0,003	0,010	0,036	-	0,008	-
37	Уран	U	0,002	0,452	0,033	-	0,218	-
38	Фосфор	P	-	-	-	-	-	-
39	Хром	Cr	0,336	3,36	5,08	-	1,34	-
40	Цезий	Cs	0,053	0,027	0,029	-	-	-
41	Цинк	Zn	0,455	140,5	66,3	-	8,3	2,6
42	Цирконий	Zr	0,01	0,310	0,005	-	0,101	-
43	Церий	Ce	0,011	0,073	0,080	-	0,030	0,007

Полученные результаты подтверждают установленную ранее закономерность распределения микроэлементов в битумоидах центральной части ОНГКМ [1]. С возрастанием суммы гетероатомов (S, N, O) в ряду «парафины (П), масла (М), смолы бензолные (СБ), смолы спирто-бензолные (ССБ), асфальтены (А)» возрастают концентрации большинства элементов (рис. 1). Эта тенденция нарушается только в случае бензолных смол восточной части месторождения – здесь содержание большинства микроэлементов ниже предела обнаружения.

Наиболее значимыми для промышленности и при этом наиболее сконцентрированными в ВМК являются следующие микроэлементы: ванадий V, галлий Ga, германий Ge, иттрий Y, медь Cu, молибден Mo, никель Ni, свинец Pb, серебро Ag, стронций Sr, титан Ti, хром Cr (в табл. 1, 2 соответствующие строки выделены зеленым цветом).

Средние величины содержания микроэлементов в битумоидах были рассчитаны на основе данных о среднем компонентном составе ВМК (табл. 3). Было установлено, что породы всех частей изучаемого месторождения характеризуются одинаковым компонентным составом битумоидов: 24% асфальтенов, 8% спирто-бензолных смол,

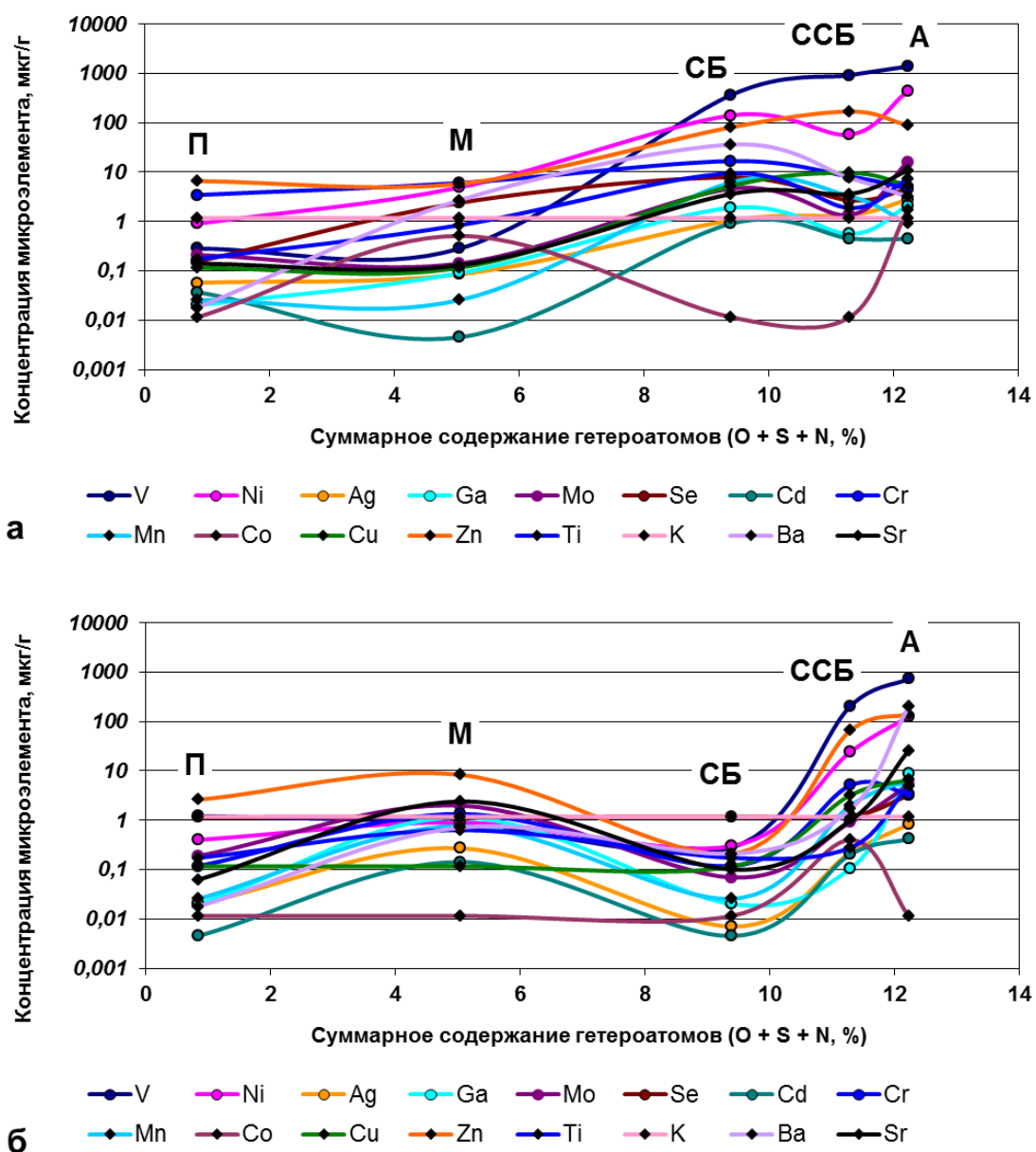


Рис. 1. Зависимость содержания микроэлементов (С, мкг/г или г/т) в битумоидах, выделенных из образцов керн Оренбургского НГКМ, от суммарного содержания гетероатомов (А – асфальтены, ССБ – смолы спирто-бензольные, СБ – смолы бензольные, М – масла, П – парафины):
а – западная часть ОНГКМ, б – восточная часть ОНГКМ

15% бензольных смол, 45% масел и 8% твердых парафинов ([3], «Увеличение ресурсного потенциала газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений в результате оценки суммарных и покомпонентных (жидких углеводородов, масел, смол, асфальтенов) ресурсов матричной нефти»: Отчет о НИР по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук за 2013–2015 гг. / Руководитель темы Скибицкая Н.А. М.: Институт проблем нефти и газа РАН, 2015. 78 с.). В табл. 3 сопоставлены

результаты изучения продуктивных отложений центральной, западной и восточной частей Оренбургского месторождения с кларками микроэлементов в карбонатных породах. Такие металлы, как серебро Ag, молибден Mo, ванадий V, никель Ni сконцентрированы в ВМК в количестве много выше кларковых значений. Концентрации галлия Ga, меди Cu и хрома Cr сопоставимы с кларковыми.

Таблица 3

Данные о содержании некоторых элементов в карбонатных породах по К. Таркяну и К. Ведеполу [4] и в высокомолекулярных компонентах Оренбургского НГКМ (ЦЧ – центральная часть, ЗЧ – западная часть, ВЧ – восточная часть)

Элемент	Кларк, % масс.	ВМК ЦЧ ОНГКМ, % масс.	ВМК ЗЧ ОНГКМ, % масс.	ВМК ВЧ ОНГКМ, % масс.	Соотношение концентраций металлов в ВМК и кларка
Ванадий V	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	Выше
Галлий Ga	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	Сопоставимы
Германий Ge	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$31,0 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	Сопоставимы для ЗЧ
Иттрий Y	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	Ниже
Медь Cu	$4 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	Сопоставимы
Молибден Mo	$4 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	Выше
Никель Ni	$2 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$13,3 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	Выше
Свинец Pb	$9 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$18,5 \cdot 10^{-5}$	$11,7 \cdot 10^{-5}$	Ниже
Серебро Ag	$X \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	Выше
Стронций Sr	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	Ниже
Титан Ti	$4 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Ниже
Хром Cr	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Сопоставимы для ЗЧ

Анализ результатов изучения проб высокомолекулярных компонентов центральной, западной и восточной частей Оренбургского НГКМ

Сопоставление результатов исследования ВМК из разных частей Оренбургского месторождения показаны на рис. 2 и в табл. 3. Анализ данных показал, что асфальтены и спирто-бензольные смолы западной части ОНГКМ более обогащены микроэлементами, чем эти же битумоиды центрального и восточного участков.

Максимальными концентрациями ванадия V характеризуются битумоиды, выделенные из пород западной части месторождения. Здесь содержание V в ВМК более чем в 20 раз превышает кларковые.

Величина концентрации галлия Ga в битумоидах варьирует от 0,9 до 2,6 мкг/г и сопоставима с кларковым значением.

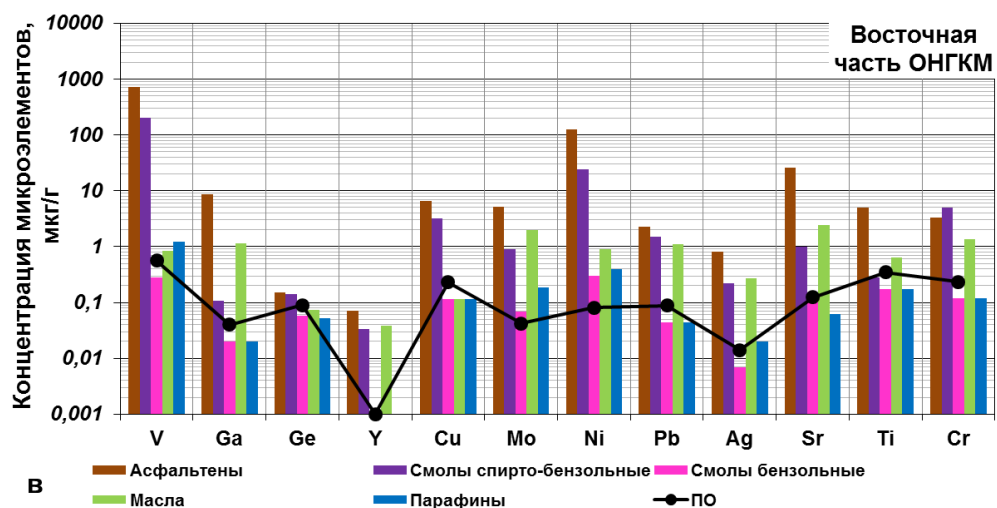
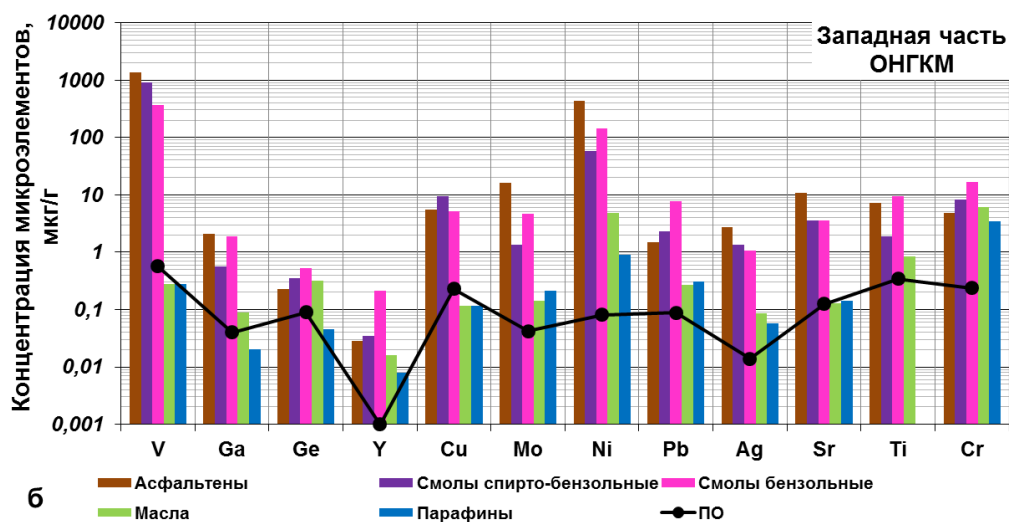
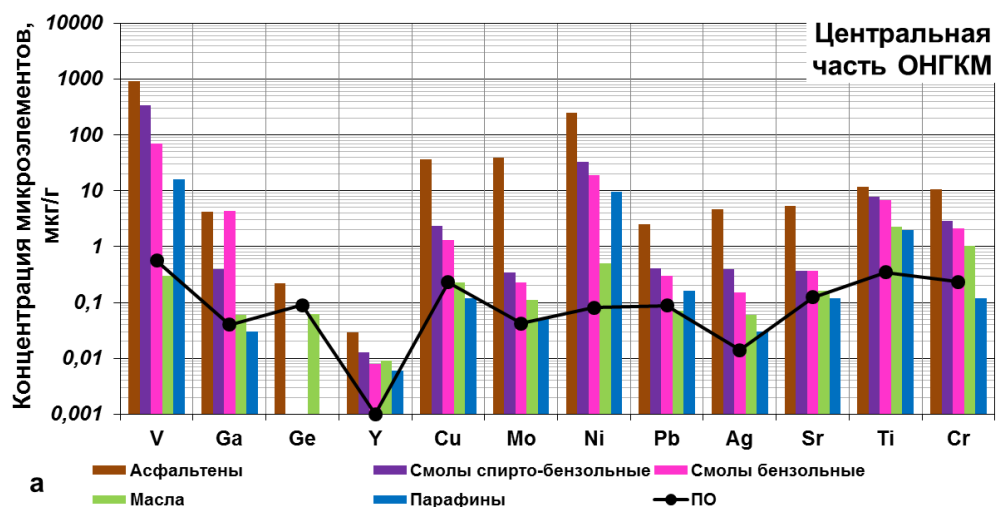


Рис. 2. Средние величины содержания микроэлементов в отдельных компонентах битумоидов Оренбургского НГКМ – асфальтенах, смолах спирто-бензольных, смолах бензольных, маслах, парафинах: а – центральная часть, б – западная часть, в – восточная часть ОНГКМ

Наибольшее содержание германия Ge наблюдается в ВМК западной части месторождения, здесь величины концентраций Ge в 1,5 раза превышают кларковые.

Значение концентрации меди Cu в битумоидах меняется в пределах от 1,9 до 9,2 мкг/г, что сопоставимо с кларковым значением для карбонатных пород.

Молибден Mo в значительных количествах содержится в битумоидах ОНГКМ. ВМК центральной части месторождения содержат более чем в 20 раз больше Mo, чем в среднем карбонатные горные породы.

Содержание никеля Ni наиболее высоко в битумоидах западного участка месторождения (в 6,5 раз выше кларка).

Концентрация серебра в битумоидах Оренбургского месторождения Ag в 10–100 раз превышает кларковые значения.

ВМК западной части ОНГКМ содержат в среднем 7,2 мкг/г хрома Cr, что близко к кларковому значению.

Величины содержаний иттрия Y, свинца Pb, стронция Sr и титана Ti ниже кларковых. Однако при глубокой переработке высокомолекулярных компонентов нефти суммарное обогащение микроэлементами сырья изменяется от 400 до 2000 раз. Это позволяет рассматривать сингенетичные нефтегазоматеринским отложениям высокомолекулярные битумоидные компоненты незрелой, то есть еще не преобразованной до жидких нефтяных углеводородов, матричной нефти также в качестве источника ценного сырья для получения широкого спектра редких, редкоземельных и благородных металлов и их товарных продуктов в процессе глубокой переработки нефти, содержащей эти металлы даже в кларковых концентрациях, до фракций моторных топлив по разработанным технологиям [5–7].

Трехмерное моделирование распределения микроэлементов в породах участка Оренбургского месторождения

Распределение микроэлементов напрямую зависит от содержания битумоидов в горных породах. На основе имеющейся модели распределения высокомолекулярных компонентов незрелой нефти ранних стадий нефтегенерации в газонасыщенной части Оренбургского НГКМ [3] была проведена оценка ресурсов металлов в границах участка размером 2,25 км × 2,25 км. Был выбран участок в восточной части ОНГКМ, так как распределение концентраций ВМК здесь имеет иной характер по сравнению с центральной и западной частями (рис. 3). В границах выбранного участка расположены

скважины как с наличием асфальтосмолопарафиновых отложений, так и с высоким дебитом жидких углеводородов.

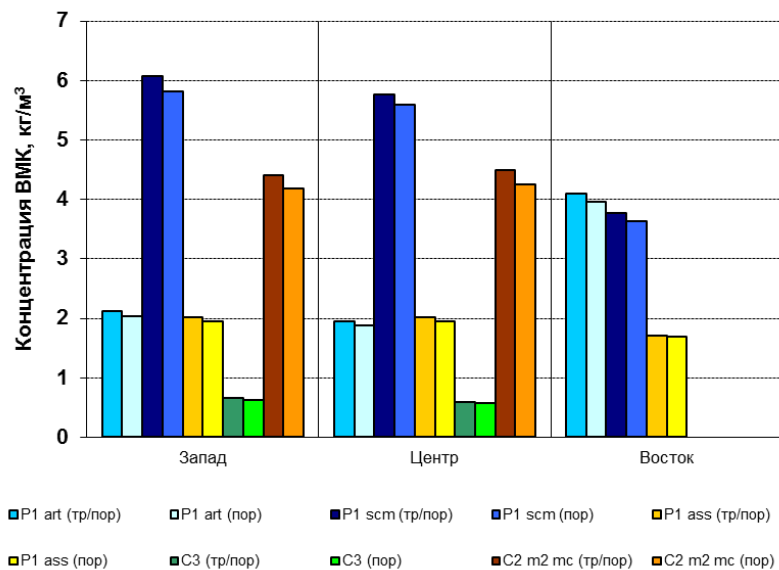


Рис. 3. Концентрации высокомолекулярных компонентов нефти в продуктивных отложениях западной, восточной и центральной частей ОНГКМ (кг на м³ горной породы) (пор – поровый тип коллектора, тр/пор – трещинно-поровый тип коллектора)

Как видно на рис. 4, отложения артинского и сакмарского ярусов на территории выделенного участка характеризуются высокими концентрациями микроэлементов. Содержание металлов в породах ассельского яруса существенно ниже.

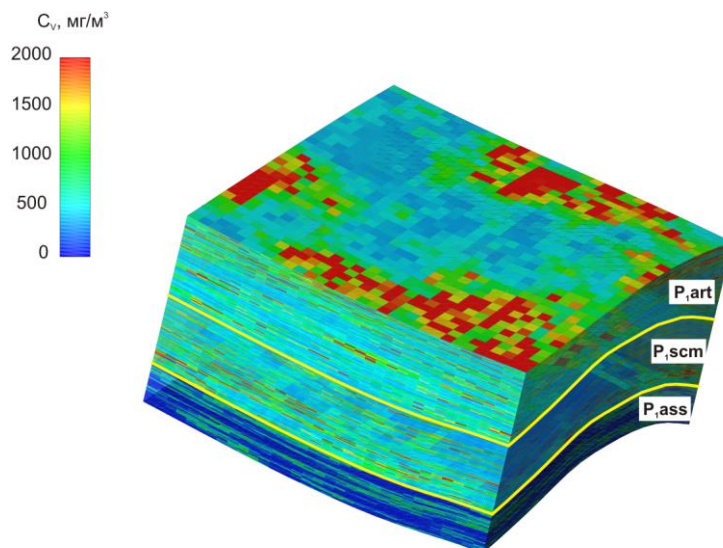


Рис. 4. Распределение концентраций ванадия C_v в продуктивных отложениях участка размером 2,25 км × 2,25 км в восточной части Оренбургского НГКМ (мг на м³ горной породы)

Линейные запасы микроэлементов на выбранном участке показаны на рис. 5. Суммарная эффективная нефтегазонасыщенная толщина пород с коэффициентом пористости выше 3% в пределах участка составляет в среднем 240 м. Соотношение ресурсов цветных и благородных металлов (медь, никель, свинец, серебро, титан, хром) и редких и редкоземельных металлов (ванадий, галлий, германий, иттрий, молибден, стронций) составляет 2:10 (16 и 84% соответственно) (рис. 6).

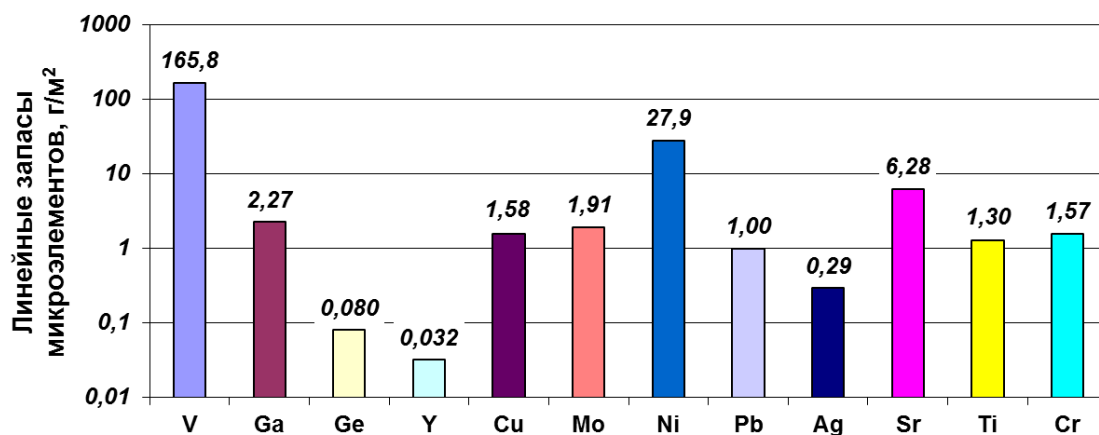


Рис. 5. Линейные запасы микроэлементов в продуктивных отложениях участка размером 2,25 км × 2,25 км в восточной части Оренбургского НГКМ

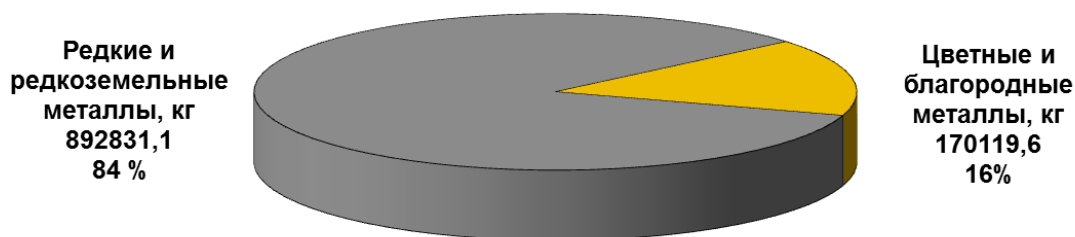


Рис. 6. Соотношение ресурсов цветных – благородных и редких – редкоземельных металлов, содержащихся в высокомолекулярных компонентах нефти в продуктивных отложениях участка размером 2,25 км × 2,25 км в восточной части Оренбургского НГКМ

Заключение

На основе модели распределения высокомолекулярных компонентов, разработанной для участка в восточной части Оренбургского месторождения, а также результатов лабораторного определения концентраций микроэлементов в битумоидах

была проведена оценка ресурсов ценных металлов в продуктивных отложениях этого участка. В результате было показано, что наиболее незрелая тяжелая часть нефти ранних стадий нефтегенерации, при условии ее глубокой переработки, является также ценным сырьем для получения редких и редкоземельных, цветных и благородных металлов.

Изучаемые высокомолекулярные компоненты матричной нефти являются наиболее трудноизвлекаемыми при ее направленной добыче. Однако именно блок извлечения металлов из остатков глубокой переработки тяжелой битуминозной нефти является максимально быстро окупаемым и обеспечивающим финансовую устойчивость не только процесса нефтепереработки, но и всего технологического процесса: от добычи такой нефти вместе с газом и конденсатом до ее глубокой комплексной переработки.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Системный подход к совершенствованию теории и практики нефтегазозеологического районирования, прогнозирования нефтегазоносности и формирования ресурсной базы нефтегазового комплекса России», № АААА-А17-117082360031-8).

ЛИТЕРАТУРА

1. Скибицкая Н.А., Навроцкий О.К., Бурханова И.О., Большаков М.Н., Зекель Л.А. Содержание металлов в высокомолекулярных компонентах нефти ранней стадии нефтегенерации (на примере Оренбургского НГКМ) // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. 2016. № 2(283). С. 23–34.
2. Скибицкая Н.А., Кузьмин В.А., Доманова Е.Г., Большаков М.Н., Бурханова И.О., Марутян О.О., Пуго Т.А., Навроцкий О.К., Зекель Л.А., Прибылов А.А., Никулин Б.А. Комплексный подход к изучению свойств пород-коллекторов нефти и газа нефтегазоматеринских карбонатных толщ месторождений углеводородов // Каротажник. 2014. № 7(241). С. 20–31.
3. Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Зекель Л.А., Навроцкий О.К., Краснобаева Н.В., Доманова Е.Г. Состав и свойства природных высокомолекулярных компонентов газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений // Химия твердого топлива. 2010. № 3. С. 67–77.
4. Справочник по геохимии / Под ред. Г.В. Войткевича, А.В. Кокина, А.Е. Мирошникова, В.Г. Прохорова. М.: Недра, 1990. 480 с.

5. *Скибицкая Н.А., Резуненко В.И., Дмитриевский А.Н., Гафаров Н.А., Джашиитов Э.А., Зекель Л.А., Николаев В.В., Шпирт М.Я., Якубсон К.И.* Пат. RU 2146274 С1. Способ переработки высокомолекулярного углеводородного сырья. № 98122533/04; Заявл. 18.12.1998; Оpubл. 10.03.2000 // Изобретения. Полезные модели. 2000. Бюл. № 7. – Режим доступа: <http://www1.fips.ru>

6. *Ананенков А.Г., Резуненко В.И., Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Гафаров Н.А., Гольдфарб Ю.Я., Зекель Л.А., Сливинский Е.В., Шпирт М.Я.* Пат. RU 2241020 С1. Способ переработки высокомолекулярного углеводородного сырья. № 2003124144/04; Заявл. 05.08.2003; Оpubл. 27.11.2004 // Изобретения. Полезные модели. 2004. Бюл. № 33. – Режим доступа: <http://www1.fips.ru>

7. *Ананенков А.Г., Резуненко В.И., Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Гафаров Н.А., Гольдфарб Ю.Я., Зекель Л.А., Сливинский Е.В., Шпирт М.Я., Бабаиш С.Е., Менициков В.А.* Пат. RU 2241022 С1. Способ переработки высокомолекулярного углеводородного сырья. № 2003124146/04; Заявл. 05.08.2003; Оpubл. 27.11.2004 // Изобретения. Полезные модели. 2004. Бюл. № 33. – Режим доступа: <http://www1.fips.ru>