

# К ВОПРОСУ НИСХОДЯЩЕЙ ФИЛЬТРАЦИИ ВОДЫ В НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНАХ

А.А. Баренбаум  
ИПНГ РАН, e-mail: azary@mail.ru

## Введение

Нисходящая фильтрация воды – явление широко распространенное в нефтегазоносных осадочных бассейнах. Причины его, однако, не вполне понятны. Наряду с разностью пьезометрических уровней питания и разгрузки поверхностных (метеогенных) вод, в условиях гидравлической связи глубинных вод с земной поверхностью могут действовать также другие механизмы, создающие пьезоминимум гидростатического давления.

Гипотезы, предложенные для объяснения этих механизмов, можно подразделить на две группы. Первые связывают наличие пьезоминимума с процессами физического характера: погружением запечатанных блоков пород с сохранением первоначального флюидного давления; с растворением и механическим выносом матрикса пород флюидами; разуплотнением пород при нагреве флюидами; расширением порового пространства за счет снятия части геостатической нагрузки при воздымании и эрозии поверхности; с тепловой конвекцией при неодинаковом прогреве пород на разных глубинах, механизмом сейсмического нагнетания и др. Гипотезы второй группы объясняют пьезоминимум распадом подземных вод при химических реакциях, происходящих в горных породах.

Из гипотез первой группы наиболее известен механизм сейсмического нагнетания [1]. Он заключается в образовании в породах под действием высоких напряжений трещиноватых зон, в которые всасывается вода. После образования разрыва трещины закрываются, выжимая воду. В соответствии с моделью [2] в земной коре имеет место чередование двух флюидных режимов. Первый из них, объясняемый дилатансией, вызывает нисходящее движение вод, а второй, обусловленный вязкой консолидацией, приводит к выжиманию заполняющих трещины флюидов вверх. Такой колебательный режим обеспечивает поступление вод на глубины 15 км, а, возможно, и до 30 км, чем можно объяснить колебания уровней Каспийского и Аральского внутренних морей.

Из гипотез второй группы отметим механизм метаморфогенной инфильтрации [3], с которым связывают поступление вод из чехла в фундамент осадочных бассейнов. В этом

механизме пьезоминамум возникает за счет «поглощения» молекул  $H_2O$  при гидратации, метаморфизме и метасоматозе пород [4-6]. Еще больший пьезоэффект может вызвать распад воды с образованием свободного водорода в средах с механически активированной минеральной матрицей [7, 8]. Этот процесс находит применение в способах образования водорода при разложении воды [9], а также как промежуточный этап в способах получения углеводородов (УВ) и водорода из  $CO_2$  и  $H_2O$  [10, 11].

Тем не менее, степень разложения воды в этом механизме, как причина образования пьезоминадума, ранее никем не измерялась и в данной работе обсуждается впервые.

### **Предыстория вопроса**

В работе [6] показано, что на образование в земной коре водорода из воды одними из первых обратили внимание В.И. Вернадский и А.П. Виноградов. К 1960-м годам было установлено [12], что протекание многих химических процессов, в частности реакций поликонденсации, определяют свободные радикалы, т.е. разорванные химические связи. Позднее выяснилось, что свободные радикалы могут генерировать внутрикристаллические дефекты в минералах, которые, диффундируя к поверхности минеральных зерен, формируют здесь энергонасыщенный слой, снижающий энергию Гиббса химических реакций. В результате реакции, термодинамически возможные при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и более, на поверхности минералов идут при стандартных условиях ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  и  $P = 1\text{ атм}$ ). К таким реакциям, как установили В.И. Молчанов [7, 9, 13], Н.В. Черский и В.П. Царев [8, 14] относится разложение  $H_2O$  с выделением  $H_2$ , а также реакция синтеза УВ из окислов углерода и водорода.

Эти авторы экспериментально доказали, что требуемый для образования УВ энергонасыщенный слой можно искусственно создать путем механической активации углеродсодержащих минеральных сред в присутствии воды [7, 8]. А также этот слой может возникать на поверхности минералов матрицы пород в условиях естественного залегания под действием разных природных процессов: тектонических, сейсмических, приливного влияния Луны и др. [13, 14]. Необходимым условием синтеза УВ является создание на контактируемой с водой поверхности минералов восстановительных условий, при которых вода способна генерировать «активный» водород, вступающий в реакции с окислами углерода. В работе [14] при контакте морской воды с образцами

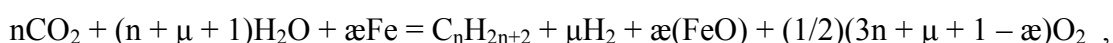
углеродсодержащих пород, механически активированных трением, получен широкий спектр УВ (предельных, непредельных и ароматических) как газообразных, так и жидких.

Принципиально важным для данной работы является вывод биосферной концепции нефтегазообразования [15–17] о том, что основная масса УВ, извлекаемых сегодня из недр в виде нефти и газа, поступает не с больших глубин (<http://journal.deepoil.ru>), а непосредственно образуется в осадочном чехле земной коры в реакции поликонденсационного синтеза УВ из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

### Эксперименты в ИПНГ РАН

В последние годы реакция синтеза УВ из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O экспериментально и теоретически изучалась в ИПНГ РАН при фильтрации карбонизированной воды (вода с растворенным CO<sub>2</sub>) через насыпную среду, содержащую мелкодробленную стальную стружку. В отличие от экспериментов других авторов при моделировании этого процесса мы использовали известное свойство Fe разлагать воду, генерируя атомарный водород уже в стандартных термобарических условиях, присущих породам осадочного чехла.

Эксперименты проводились на специализированной лабораторной установке [18] при комнатной температуре и давлении, близком к атмосферному. В результате установлено, что «низкотемпературный» синтез УВ из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O сопровождается образованием большого количества свободного водорода. Эта химическая реакция применительно к синтезу n-алканов может быть представлена феноменологической формулой [17]:



где n – число атомов углерода в молекуле,  $\mu$  и  $\alpha$  – стехиометрические коэффициенты.

Было показано, что синтез УВ из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O становится возможным лишь при достаточно полном удалении из системы кислорода. «Поглотителем» кислорода у нас служило железо, которое при синтезе УВ выступало также катализатором. В породах земной коры эти функции могут выполнять разные химические элементы и их соединения.

Заметим, что указанная реакция идет в тонком слое (порядка нескольких ангстрем) на поверхности минеральной матрицы пород. При этом газообразные и жидкие УВ, вероятно, сразу же переходят в поровый флюид, тогда как отлагающиеся на поверхности матрицы битумоиды (рис. 1) экстрагируются самим флюидом.

Следует также отметить, что при высоких температурах на активированной поверхности минералов пород вода способна перейти в суб- и сверхкритическое состояния, при которых ее свойства резко меняются [20]. Плотность воды существенно снижается,

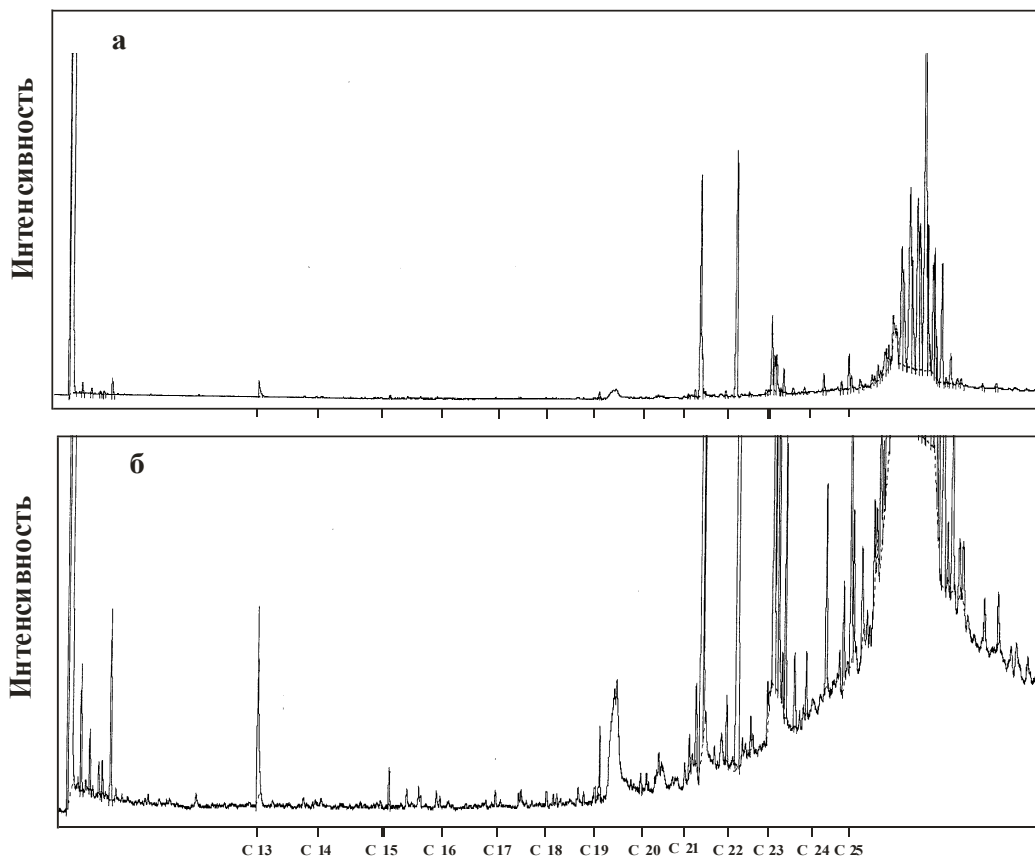


Рис. 1. Хроматограмма углеводородов, экстрагированных с поверхности железной стружки в конце экспериментов; а) и б) – разная степень увеличения

а ее растворяющая и экстрагирующая способности возрастают на два и более порядка величин. При этом сама вода начинает действовать не только как растворитель, но и как реагент, и как катализатор.

Очевидно также, что вода, участвующая в синтезе УВ, меняет изотопный состав. Большая часть тяжелого изотопа водорода – дейтерия остается в воде, оставшаяся часть его переходит в УВ. В связи с этим необходимо обратить внимание на тот эмпирический факт [21], что попутные воды месторождений, в составе газовых залежей которых в заметных количествах присутствуют кислые компоненты, по сравнению с фоновыми пластовыми водами обеднены тяжелым изотопом  $O^{18}$  и обогащены дейтерием.

Изотопные смещения возникают и в образующихся углеводородах. Э.М. Галимов [22] нашел, что наблюдаемый изотопный сдвиг по  $\delta C^{13}$  в низших нормальных алканах  $CH_4$

(1.022),  $C_2H_6$  (1.013),  $C_3H_8$  (1.006),  $C_4H_{10}$  (1.004) нельзя теоретически объяснить мономолекулярным распадом крупных молекул органического вещества по схеме  $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_{n-1}H_{2n-1} + CH_3$ , а можно получить последовательным присоединением к УВ активного радикала  $H'$ . Причем, радикал  $H'$  зарождается вне рассматриваемой системы.

Наши эксперименты в целом подтвердили результаты В.И. Молчанова, Н.В. Черского и В.П. Царева. Они также показали, что синтез УВ из  $CO_2$  и  $H_2O$  сопровождается разложением большого количества воды. Причем если УВ могут отлагаться в виде битумов на поверхности матрицы пород, а образующийся кислород практически полностью расходоваться на окисление Fe, то водород почти всецело определяет состав новообразованной газовой фазы (табл. 1). Присутствие в ней азота, а также малое количество кислорода определяются растворенным в воде воздухом. Показательно, что превышение азота над кислородом гораздо выше, чем их соотношение в воздухе.

Таблица 1

**Химический состав газовой фазы после очистки щелочью**

Компонент	Водород	Азот	Кислород	Метан	Этан	Пропан	Бутан	$CO_2$	CO
Содержание, %	95.562	3.688	0.657	0.039	0.018	0.0125	0.0049	0.002	0.017

В наших экспериментах выход  $H_2$ , а также  $CH_4$  и его гомологов существенно зависели от содержания  $CO_2$  в карбонизированной воде (рис. 2).

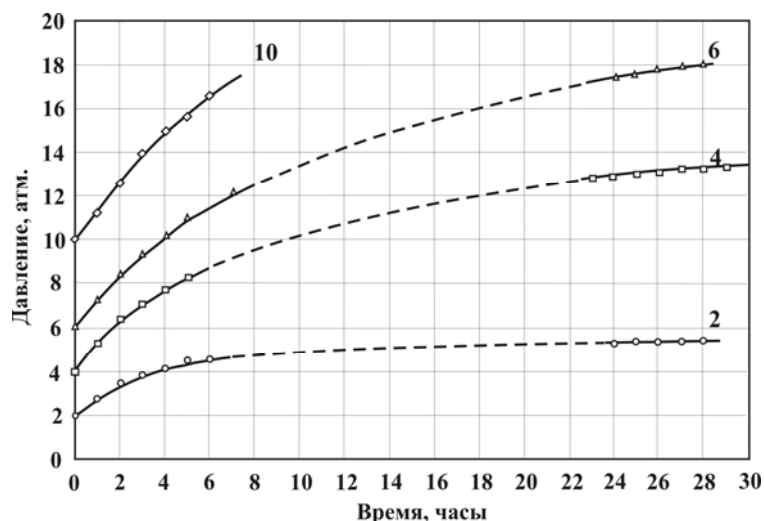


Рис. 2. Изменение во времени давления в реакторе

Шифры кривых соответствуют насыщению воды  $CO_2$  при его давлении в смесителе 2, 4, 6 и 10 атм [18]

С течением времени, вследствие ухудшения каталитической активности железной стружки, рост давления в реакторе замедляется и кривая давления выполаживается.

Некоторые результаты выполненных исследований приведены в статьях [17, 18, 22], а также в материалах патентов [11, 23–25]. В настоящей работе представлены результаты экспериментов, позволивших оценить скорость разложения воды в осадочном чехле с образованием водорода и УВ.

### Эксперимент по измерению скорости разложения воды

Схема экспериментальной установки показана на рис. 3.

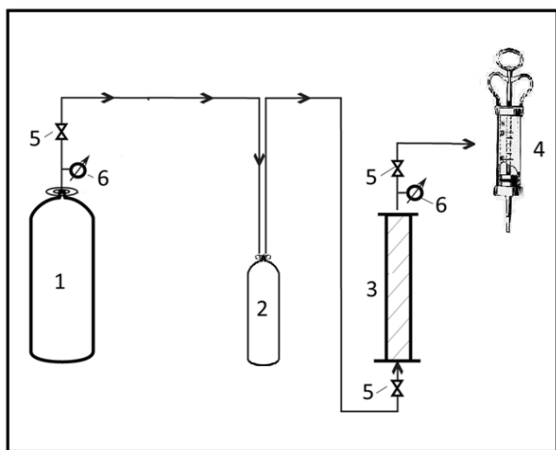


Рис. 3. Схема экспериментальной установки

1 – баллон с  $\text{CO}_2$ ;

2 – смеситель для насыщения воды  $\text{CO}_2$ ;

3 – реактор с активированной средой;

4 – мерный шприц для измерения объема газовой фазы;

5 – вентили;

6 – манометры давления

Эксперимент состоял в измерении объема газа, образовавшегося в реакторе (3) через некоторое время после его заполнения карбонизированной водой. Реактором служил стакан из нержавеющей стали с внутренним объемом 45 мл, куда было насыпано 25 г мелкой стальной стружки, моделировавшей «активированную» породу. Под небольшим начальным давлением в стакан заливалось  $\sim 35$  г карбонизированной («метеогенной») воды, которую эмитировал раствор  $\text{CO}_2$  в дистиллированной воде. Насыщение воды  $\text{CO}_2$  производилось в 5 л емкости (2), куда из баллона (1) под давлением 2–5 атм подавался химически чистый  $\text{CO}_2$ . Время насыщения воды  $\text{CO}_2$  занимало не менее 18 час. Отделение газа от жидкости и измерение его объема на выходе из реактора проводилось с использованием шприца (4). Погрешность измерения объема газа шприцем при атмосферном давлении составляла  $\sim 0.5 \text{ см}^3$ .

Эксперимент сводился к заполнению реактора (3) карбонизированной водой из смесителя (2), после чего вентили на входе и выходе реактора перекрывали, обеспечивая протекание в нем химических реакций. Наряду с другими реакциями в реакторе происходило разложение воды, что вызывало в нем рост давления, которое фиксировалось по показаниям манометра.

Состав газов в реакторе после их щелочной очистки от  $\text{CO}_2$  свидетельствует (см. табл. 1), что прирост давления главным образом создает водород, получающийся из  $\text{H}_2\text{O}$ . Образующийся кислород в основном окисляет Fe, и его присутствие в газовой фазе мало. Азот изначально содержался в воде и так же, как и  $\text{O}_2$  мог быть захвачен вместе с воздухом при отборе газа на анализ.

Тем самым, по объему возникшего  $\text{H}_2$  можно измерить массу распавшейся воды.

В ходе эксперимента было выполнено 5 циклов измерений объема газа, включавших от 4 до 6 последовательных опытов разной длительности. Продолжительность каждого цикла опытов составляла от 3 до 6 суток. Измерения проводились при комнатной температуре. Колебания температуры в помещении в течение суток на результаты экспериментов практически не влияли.

### **Методика измерений**

При отработке методики учитывался ряд факторов, которые могли вносить в результаты эксперимента погрешности. Первый фактор связан с возможным попаданием воздуха в измеренный объем газа при его отборе с помощью шприца. Второй – состоял в необходимости поддерживать постоянство насыщения воды  $\text{CO}_2$  перед началом каждого опыта, которое технически сложно было контролировать, но требовалось обеспечить для воспроизводимости разных серий замеров. Третий источник погрешностей вызван тем, что после каждой серии опытов реактор приходилось промывать и перед новыми замерами снова герметизировать с удалением попавшего в него воздуха.

Влияние этих факторов удалось снизить с использованием методики, поясняемой с помощью рис. 4, где приведены результаты измерения объема газа на выходе из реактора после одной из серий опытов.

Методика заключалась в том, что в процессе эксперимента реактор многократно заполнялся водой из смесителя, а объем газа измерялся после разных промежутков времени экспозиции (длительность нахождения воды в реакторе), рассматривавшихся как «фоновые» и «информативные» замеры. Замеры при времени экспозиции, равном 1 мин, считались фоновыми. Отобранный в них газ почти полностью состоял из  $\text{CO}_2$ , а его объем соответствовал тому, который выделялся из воды при уменьшении давления от начального до атмосферного, при котором проводились замеры. Опыты с временем экспозиции 21 час и более считались информативными. В этом случае наряду с  $\text{CO}_2$  в газе присутствовал  $\text{H}_2$ , образовавшийся из воды. Разностный эффект между информативными

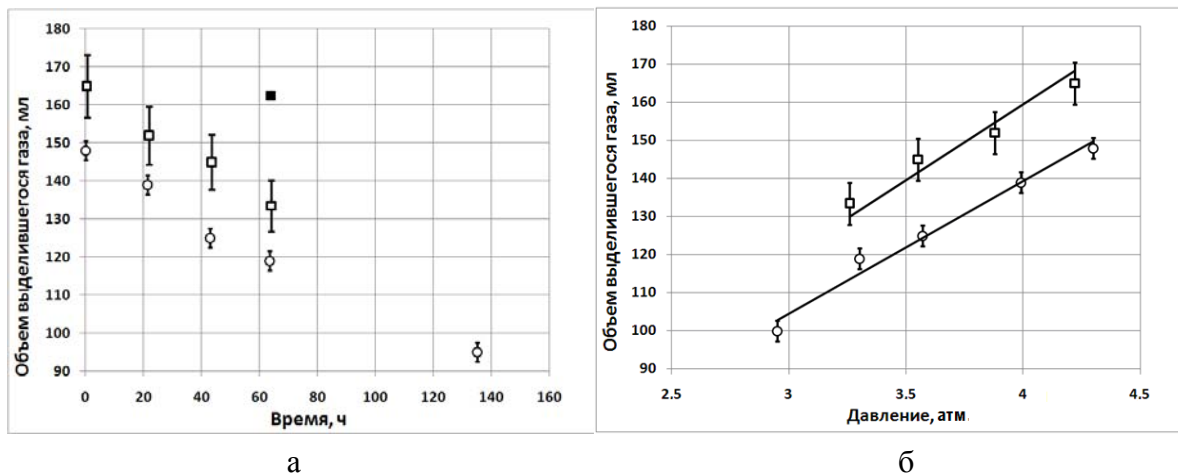


Рис. 4. Объем выделившегося газа в зависимости от: а) времени, прошедшего с начала эксперимента; б) начального давления метеогенной воды в реакторе

Кружки – замеры фона, квадраты – информативные измерения.

Замер с экспозицией 71 час показан темным квадратом. Прямые линии – аппроксимирующие зависимости. Погрешности: фон – 2.4% отн., информативные измерения – 6.8% отн.

и фоновыми замерами позволял измерить объем образовавшегося  $H_2$  и через него найти количество распавшейся в реакторе воды. По мере увеличения в эксперименте числа замеров количество воды и давление  $CO_2$  в смесителе со временем уменьшались. Снижались и объемы газа  $V$ , выделявшегося в реакторе (рис. 4а). На рис. 4б те же объемы приведены в зависимости от начального давления газа  $P_0$  в реакторе.

Поскольку растворимость газов связана с давлением линейно, зависимости  $V(P_0)$  были аппроксимированы прямыми линиями, проходящими через точку  $P = 0$ . Эти зависимости, найденные методом наименьших квадратов, имеют вид:  $V = 34.7 P_0$  – для фона,  $V = 39.0 P_0$  – для информативных опытов. В последнем случае объем газа в опыте с экспозицией 71 час пересчитан на 21 час, как для всех других замеров.

### Результаты эксперимента

Так как методика отбора газа стандартизировалась, то возможные систематические ошибки при переходе к разностному эффекту снижались. Суммарная среднеквадратическая ошибка измерения объема водорода составила 7.2% отн.

Воспроизводимость результатов измерений двух других циклов экспериментов иллюстрируется на рис. 5. Эти циклы отличались от серии (рис. 4) заменой железной стружки в реакторе, новым приготовлением карбонизированной воды в смесителе, а также последовательностью фоновых и информативных замеров, что вызвало некоторое



изменение аппроксимирующих зависимостей. Для фона  $V = 31.2 P_0$ , а для информативных опытов  $V = 39.2 P_0$  при среднеквадратических отклонениях 2.1% отн. и 3.8% отн. соответственно.

При сопоставлении данных рис. 4 и рис. 5 видно, что при смене карбонизированной воды и стружки в реакторе перед каждой новой серией экспериментов меняется наклон прямых, что влияет на разностный эффект. На «новой» стружке (рис. 5) эффект составил 25–28 мл, а при использовании стружки, ранее находившейся в длительной эксплуатации, он снижался до 15–18 мл (рис. 4).

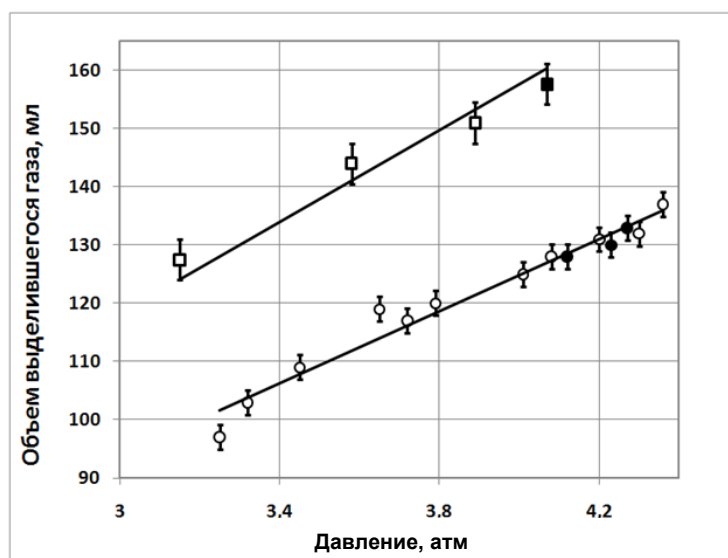


Рис. 5. Сопоставление результатов двух серий опытов на «новой» стружке

Обозначения те же, что и на рис. 4б. Темным цветом показаны измерения второй серии. Погрешности: фон – 2.1% отн., информативные измерения – 3.8% отн.

После усреднения результатов всех экспериментов, выполненных при начальных давлениях  $P_0 = 3.0 \div 4.3$  атм и времени экспозиции 21 час, разностный эффект составил  $\Delta V = 22 \pm 6$  мл. Полагая, что эффект  $\Delta V$  создает газообразный водород, который при атмосферном давлении имеет плотность  $\rho_H = 1 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>, получаем количество образовавшегося водорода  $m_H = \Delta V \cdot \rho_H = (2.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$  г. Учитывая, что доля  $H_2$  в воде равна 11.1%, масса разложившейся воды составляет  $M = m_H / 0.111 = 2.0 \cdot 10^{-2}$  г. В пересчете на общую массу воды в реакторе это дает величину  $M/35 \sim 5.7 \cdot 10^{-4}$ . При этом за 1 час в реакторе в среднем разлагалось  $\sim 2.7 \cdot 10^{-5}$  г/г  $H_2O$ .

### Обсуждение результатов и выводы

Очевидно, что к измеренному значению скорости разложения воды следует относиться как к сугубо ориентировочной оценке. Ибо перенос результатов эксперимента на реальные породы, обладающие несоизмеримо большей площадью поверхности

матрицы, чем железная стружка, и не содержащие в своем составе 100% Fe, является сложным вопросом, который нами не изучался.

Вместе с тем, если принять измеренную в экспериментах скорость разложения воды в качестве первого, хотя и достаточно грубого приближения, то вся свободная вода в земной коре распадется с образованием водорода и УВ за 4.2 года.

Отсюда следует, что в породах земной коры, прежде всего в ее осадочном чехле, ежегодно должна перерабатываться в водород и УВ огромная масса содержащих CO<sub>2</sub> подземных вод. Причем, если возникающие УВ, заполняя ловушки месторождений, могут задерживаться там на длительное время, то H<sub>2</sub> вместе с частью CH<sub>4</sub>, а также CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> дегазируют в атмосферу [26]. Судя по интенсивности современной дегазации из недр H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> [27, 28], полученная в экспериментах скорость разрушения воды не так уж далека от реальности.

Материалы настоящей работы дают веские основания полагать, что в осадочном чехле нефтегазоносных осадочных бассейнов ежегодно может распадаться с образованием H<sub>2</sub> и газонефтяных УВ большая масса подземных вод. При этом, однако, значительное количество водорода и метана, не задерживаясь в породах, дегазируют в атмосферу. В результате, в породах-коллекторах, где происходит разложение воды и откуда дегазируют H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, создается дефицит пластовых давлений, или, другими словами, возникает пьезомиимум гидростатического давления.

Поэтому дегазация водорода и метана играет роль своеобразного насоса, который «засасывает» в очаги генерации углеводородов нефтегазоносных осадочных бассейнов большое количество поверхностных (метеогенных) вод. Очень вероятно, что данный процесс окажется наиболее эффективным из всех предложенных сегодня механизмов, объясняющих нисходящую фильтрацию воды в нефтегазоносных бассейнах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Каракин А.В.* Флюидодинамический режим в зонах повышенной трещиноватости коры // Доклады АН, 1990. Т. 311, № 6. С. 1329-1333.
2. *Жабрев И.П., Каракин А.В., Лобковский Л.И.* Пульсирующее глубинное пустотное пространство и свободная циркуляция метеорных вод в земной коре // Доклады АН, 1995. Т. 345, № 2. С. 231-233.
3. *Яковлев Л.Е.* Инфильтрация воды в базальтовый слой земной коры. М.: Наука, 1999. 200 с.

4. *Поспелов Г.Л.* Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука СО, 1973. 356 с.
5. *Шварцев С.Л.* Разложение и синтез воды в процессе литогенеза // Геология и геофизика. 1975. № 5. С. 60-69.
6. *Молчанов В.И.* Генерация водорода в литогенезе. Новосибирск: Наука, 1981. 142 с.
7. *Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н.* Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988. 208 с.
8. *Черский Н.В., Царев В.П., Сороко Т.И., Кузнецов О.Л.* Влияние тектоно-сейсмических процессов на образование и накопление углеводородов. Новосибирск: Наука, 1985. 224 с.
9. *Молчанов В.И.* Способ получения водорода. А.с. №264360 СССР. Заявл. 06.12.1967, № 1201599/23-26; Оpubл. 03.03.1970, Бюл. № 9.
10. *Swanson R.C.* Catalytic conversion of water and carbon dioxide to low cost energy, hydrogen, carbon monoxide, oxygen and hydrocarbons // U.S. Patent No 5,516,742. Date of Patent 14 May 1996.
11. *Barenbaum A.A., Zakirov S.N., Zakirov E.S., Serebryakov V.A.* Method of hydrocarbon and hydrogen production from water and carbon dioxide // U.S. Patent No 20,120,315,215. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office 13 Dec. 2012.
12. *Семенов Н.Н.* Основные проблемы химической кинетики. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 28 с.
13. *Молчанов В.И., Гонцов А.А.* Моделирование нефтегазообразования. Новосибирск: ОИ ГГМ, 1992. 246 с.
14. *Черский Н.В., Царев В.П.* Механизмы синтеза углеводородов из неорганических соединений в верхних горизонтах земной коры // Доклады АН. 1984. Т. 279, № 3. С. 730-735.
15. *Баренбаум А.А.* Решение проблемы происхождения нефти и газа на основе биосферной концепции нефтегазообразования // Уральский геологический журнал. 2013. № 2(92). С. 3-27.
16. *Баренбаум А.А.* Научная революция в проблеме происхождения нефти и газа. Новая нефтегазовая парадигма // Георесурсы. 2014. № 4(59). С. 3-9.

17. *Баренбаум А.А.* Современное нефтегазообразование как следствие круговорота углерода в биосфере // Георесурсы. 2015. № 1(60). С. 46-53.
18. *Закиров С.Н., Закиров Э.С., Баренбаум А.А., Климов Д.С., Лысенко А.Д., Орешенков А.В.* Природный геосинтез углеводородов и его следствия // Труды IV Междунар. науч. симпозиума «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов». Москва, 18-19 октября 2013 г. М.: ВНИИнефть, 2013. Т. I. С. 130-135.
19. *Семенов А.П., Закиров Э.С., Климов Д.С.* Сравнительные лабораторные исследования процессов геосинтеза на модельных образцах геологических сред // Технологии нефти и газа. 2014. № 4(93). С. 38-44.
20. *Галкин А.А., Лунин В.В.* Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 24-40.
21. *Зыкин Н.Н.* Попутные воды нефтегазоконденсатных месторождений как нетрадиционное сырье для газохимического производства // Газовая промышленность. Спецвыпуск «Нетрадиционные ресурсы нефти и газа». 2012. С. 38-42.
22. *Галимов Э.М.* О новой химической модели процесса нефтегазообразования. // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков: Сб. ст. М.: Наука, 1973. С. 207-227.
23. *Баренбаум А.А., Закиров С.Н., Закиров Э.С., Серебряков В.А.* Способ утилизации диоксида углерода в водоносном пласте: Патент РФ №2514076 С2. Заявл. 02.03.2012, № 2012131826/03; Оpubл. 27.04.2014 Бюл. № 12.
24. *Баренбаум А.А., Закиров С.Н., Закиров Э.С., Серебряков В.А.* Способ доразработки истощенных залежей природных углеводородов: Патент РФ № 2514078 С2. Заявл. 02.03.2012, № 2012131829/03; Оpubл. 27.04.2014. Бюл. № 12.
25. *Баренбаум А.А., Закиров С.Н., Закиров Э.С., Серебряков В.А.* Способ разложения воды с утилизацией диоксида углерода и выделением водорода: Патент РФ №2540313 С2. Заявл. 02.11.2012, № 2012146812/05; Оpubл. 10.02.2015. Бюл. № 13.
26. *Баренбаум А.А.* Об исчерпании углеводородного потенциала недр // Энергетика Татарстана. 2012. № 6. С. 9-12.

27. *Войтов Г.И.* О холодной дегазации метана в тропосферу Земли // Теоретические и региональные проблемы геодинамики: Тр. ГИН РАН. М.: Наука, 1999. Вып. 515. С. 242-251.

28. *Сывороткин В.Л.* Глубинная дегазация Земли и глобальные катастрофы. М.: Геоинформцентр, 2002. 250 с.