

Методика ступенчатой экстракции пород высокоуглеродистых формаций для изучения компонентного распределения битумоидов и изменчивости их основных геохимических параметров

М.С. Тихонова^{1*}, Д.А. Иванова¹, А.Г. Калмыков², Р.С. Борисов³, Г.А. Калмыков²

¹Фонд «Национальное интеллектуальное развитие», Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

В данной статье рассматривается методика ступенчатой экстракции пород для высокоуглеродистых формаций с целью изучения компонентного распределения битумоидов. Данная методика позволяет с помощью трёх растворителей, отличающихся друг от друга по степени полярности, последовательно экстрагировать битумоиды из образца породы сначала из открытых пор, а затем из закрытых пор. Выделяющиеся по результатам экстракции битумоиды отличаются по соотношению мальтенов и асфальтенов, распределению n-алканов, содержанию терпанов и стеранов и, соответственно, по значениям параметров биомаркеров. Данные различия отражают разницу в степени термической зрелости органического вещества, которое приурочено к разным типам порового пространства. При этом набор выбранных параметров характеризует разное соотношение в зрелости битумоидов в зависимости от типа порового пространства. Изменчивость состава битумоидов в образцах позволяет оценивать миграцию углеводородных соединений по разрезу формации, изучать влияние обстановок осадконакопления на формирование порового пространства и распределение в нём битумоидов. Полученные результаты показывают, что одновременное исследование всех экстрактов при одностадийной экстракции из порошка может привести к неверной трактовке получаемых результатов.

Ключевые слова: ступенчатая экстракция, высокоуглеродистая формация, поровое пространство, битумоиды, биомаркерные параметры, хромато-масс-спектрометрия

Для цитирования: Тихонова М.С., Иванова Д.А., Калмыков А.Г., Борисов Р.С., Калмыков Г.А. (2019). Методика ступенчатой экстракции пород высокоуглеродистых формаций для изучения компонентного распределения битумоидов и изменчивости их основных геохимических параметров. *Георесурсы*, 21(2), с. 172-182. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.2.172-182>

Введение

Высокоуглеродистые формации – один из ключевых объектов для геологического и бассейнового моделирования. Являясь источником формирования углеводородов, такие отложения обеспечивают наполнение коллекторов нефтью. При этом, в результате протекания вторичных преобразований в данных породах локально могут образовываться коллекторские прослои, из которых можно получать притоки углеводородов с достаточно высоким дебитом (Ступакова и др., 2015). Появление новых технологий существенно повысило эффективность добычи из нетрадиционных коллекторов в высокоуглеродистых формациях, в первую очередь, благодаря технологии многостадийного гидроразрыва пласта, позволяя вовлекать в разработку нефть не только из открытых, но и из закрытых пор (Казбулатов и др., 2014), а также увеличивая проницаемость отложений.

Характеристики данных отложений закладываются в геологические и бассейновые модели. Получаемые модели позволяют оценить количество сформировав-

шихся углеводородных соединений (УВС), возможность миграции их внутри пласта и по разрезу, выделить и распространить резервуары по площади, оценить количество мигрировавших и оставшихся в породах УВС, в частности, в сорбированном состоянии. При этом процессы генерации и миграции УВС протекают неравномерно, на них могут влиять как условия осадконакопления и свойства породы, так и вторичные процессы и геологические нарушения, такие как разломы, деформации породы, гидротермальное воздействие.

Чаще всего для определения геохимических характеристик пород используют пиролиз до и после экстракции образцов, позволяющий установить количество органического вещества (ОВ) и сорбированных соединений в породах, тип ОВ и степень его преобразованности, генерационный потенциал (Козлова и др., 2015). В тоже время для изучения характеристик уже сформировавшихся УВС проводят экстракцию пород со сбором экстракта, который в дальнейшем исследуют различными методами, в том числе с помощью хроматографии. Для извлечения битумоидов из породы образец дробят до порошкообразного состояния и однократно экстрагируют хлороформом или другим полярным растворителем до частичного или полного удаления УВС из породы (Murphy, 1969; Mueller

* Ответственный автор: Маргарита Станиславовна Тихонова
E-mail: m.tikhonova@oilmsu.ru

et al., 1998). Стоит отметить, что в таком случае нарушается структура породы, и извлекаются все присутствующие углеводородные соединения, распределённые в разных областях породы.

Ранее Г.А. Калмыковым было выдвинуто предположение, что породы высокоуглеродистых формаций имеют сложную структуру пор, которая заполнена битумоидами (Калмыков, 2016). Согласно данному предположению, поры в породах делятся на открытые, в которых часть УВС может свободно перемещаться и извлекается без создания дополнительного перепада давления, и закрытые, которые находятся внутри минеральной матрицы породы, и из которых УВС не может свободно мигрировать. При этом, как в открытых, так и в закрытых порах высокоуглеродистых формаций присутствуют различные по составу битумоиды, среди которых смолисто-асфальтеновые соединения, способные со временем блокировать поровое пространство, разделяя его на части и образуя так называемые запечатанные поры. Запечатанные поры могут блокировать подвижные углеводороды, мешая их передвижению в открытом поровом пространстве, и отделять друг от друга части образованных углеводородов в закрытых порах.

Наличие различных типов пор позволяет предположить, что битумоиды, заполняющие их, могут иметь различия в составе и свойствах. В первую очередь, это может быть связано с возможностью миграции части УВС, приуроченных к открытым порам, по пласту и разрезу. Образование запечатанных пор происходит во время процесса катагенетического преобразования органического вещества, в них могут блокироваться лёгкие УВС, которые могут отличаться по составу от лёгких УВС в других типах пор.

Понимание структуры порового пространства нефтематеринских пород и распределения в нем различных УВС, сравнение их состава и характеристик может повысить качество геологического моделирования. Различия в свойствах нефти, добываемой из открытых и закрытых пор, необходимо учитывать при выборе программы разработки месторождений. Такая информация позволит оценить целесообразность вовлечения закрытых пор с точки зрения экономических затрат на гидроразрыв пласта и последующую переработку добываемой нефти, в случае если характеристики нефтей из закрытых и открытых пор существенно различаются.

В данной статье описывается разработанная методика ступенчатой экстракции, позволяющая последовательно извлечь и изучить битумоиды из открытых, запечатанных и закрытых пор. В более ранних исследованиях описывается последовательная (или постадийная) экстракция, которая выполняет последовательное извлечение разных компонентов растворимых органических веществ из исходных пород с использованием набора растворителей с увеличивающейся полярностью или при применении того же растворителя в течение разных периодов времени (Sajgó et al., 1983; Spiro, 1984; Love et al., 1991; Price and Clayton, 1992; Wilhelms, 1993; Schwark et al., 1997; Arouri et al., 2009; Mohnhoff et al., 2016). Идея такой экстракции была разработана на основе концептуальной модели накопления углеводородов в пористых средах, известной как модель «луковой кожи» (Wilhelms et al.,

1996). При этом зачастую образец был раздроблен до порошка для обеспечения доступа растворителя ко всем участкам породы.

Вышеприведенные исследования показали значительные различия в составе как алифатических, так и ароматических углеводородов в экстрактах, полученных с применением разных растворителей. Данные различия указывают на неравномерное распределение битумоидов по всему объёму породы. Кроме того, во время последовательной экстракции наблюдается относительное увеличение в экстрактах доли полярных материалов, особенно асфальтенов. Предполагается, что это обусловлено адсорбцией полярных соединений на различных поверхностях в поровом пространстве породы и даже плёнках воды (Wilhelms et al., 1993). Кроме того, исследователями обнаружено снижение относительной зрелости органического вещества, определяемой по соотношению биомаркеров. Price и Clayton (1992) показали значительные изменения в коэффициентах биомаркеров, особенно для стеранов, моно- и триароматических стероидов, что указывает на разницу в зрелости и фациальных обстановках. Это может вызвать ошибки при интерпретации результатов, если они были бы в таком виде использованы при выявлении корреляции источников нефти. Однако в некоторых исследованиях установлено, что между различными экстрактами нет существенных различий по композиционному составу (Reber, 1988). При этом сравнение составов экстрактов в открытых и закрытых порах, а также оценка влияния на их характеристики петрофизических параметров и литологического состава пород практически не проводилась.

В данной работе сделан акцент на изучении компонентного состава полученных битумоидов и выявлении их различий как внутри образца, так и по разрезу. Стояла задача оценить возможность применения данной методики и анализа получаемых характеристик экстрактов для изучения процесса формирования отложений и их структуры, оценки наличия миграции по разрезу, скопления УВС в пористых прослоях, а также выявления различий в разных видах порового пространства.

Материалы и методы

Для исследования были выбраны образцы из высокоуглеродистых пород одной скважины Западной Сибири. В работе исследовались образцы, различающиеся по основным характеристикам: составу, пористости и пиролитическим параметрам (табл. 1). Минеральный состав пород определяли расчётным методом на основании результатов рентгено-флуоресцентного анализа, выполненного на приборе AxiosmAXAdvanced. Количество органического вещества рассчитывали пересчётом параметра TOC, измеренного на пиролизаторе Rock-Eval-6, с учётом зрелости OB, определённой по параметру T_{max} .

Образец А находится на границе высокоуглеродистой формации и нижележащих отложений, образец Г – на границе с вышележащими отложениями. Образец Б располагается в нижней части разреза, тогда как образец В расположен в верхней части формации. При этом по пористым характеристикам образец Б является коллектором (пористость 6,5%), пористость образца А составляет 1,5%, тогда как образцы В и Г демонстрируют низкие значения пористости (<1%). По составу существенно выделяются

Образец	Состав образцов					Пиролитические параметры				Пористость
	Кремнезем, мас. %	Глинистые минералы, мас. %	Карбонаты, мас. %	Другие минералы, мас. %	ОВ, мас. %	S1, мг УВ/г породы	S2, мг УВ/г породы	ТОС, мас. %	Н1, мг УВ/г ТОС	Кп, %
Образец А	36.42	41.64	7.09	10.85	4.00	4.20	6.29	3.11	202	1.56
Образец Б	76.58	10.55	4.71	3.75	4.40	7.60	9.27	3.41	272	6.54
Образец В	15.83	40.66	3.82	12.81	10.62	4.98	27.00	9.83	275	0.67
Образец Г	5.38	72.15	2.46	7.21	12.79	2.32	90.60	11.2	809	0.16

Табл. 1. Основные параметры исследуемых образцов

образец Б, содержащий более 75 мас. % кремнезёма, и образец Г, в котором более 70 мас. % глинистых минералов. По пиролитическим параметрам образцы А и Б являются нефтенасыщенными ($S1 > TOC$ по абсолютному значению), образец В относится к нефтематеринским породам с умеренным нефтегенерационным потенциалом, а образец Г обладает существенно более высоким значением параметра S2 (90,6 мг УВ/г породы). Также стоит отметить, что по типу органического вещества образцы А-В относятся ко II типу, а ОВ образца Г – к I типу. Переход к первому типу ОВ, наблюдаемый в данной части разреза, связан с изменениями условий осадконакопления, уменьшением глубины моря и возможным сносом органического вещества с континентальной части. Тем не менее высокое содержание ОВ позволяет отнести данные отложения к высокоуглеродистым. При этом, при переходе от одного типа ОВ к другому количество ОВ существенно не изменяется, отложения можно отнести к единой формации.

Методика ступенчатой экстракции была разработана с учетом предполагаемых особенностей структуры порового пространства высокоуглеродистых формаций (Калмыков, 2016). В рамках исследования стояла задача сначала извлечь лёгкие углеводородные соединения из открытых пор, затем выделить более тяжёлые битумоиды, которые также могут формировать запечатанные поры и блокировать в них более лёгкие битумоиды, а на последнем этапе изучить компонентное распределение УВС в закрытых порах.

Для извлечения различных битумоидов из разных участков порового пространства использовались следующие растворители, отличающиеся различной полярностью: гексан, хлороформ и спиртобензол (соотношение 1:1). Для извлечения битумоидов, располагающихся в открытых и запечатанных порах, цилиндрические образцы размером 30x30 мм запаковывали в предварительно проэкстрагированную хлороформом фильтровальную бумагу, затем помещали в прибор Сокслета и выполняли горячую экстракцию согласно международному стандарту D5369-93 (рис. 1). Экстракция оканчивалась при достижении в растворе охлажденного аппарата Сокслета концентрации битумоида в растворе менее 0,000625%.

Поскольку гексан неполярный растворитель, он растворяет только лёгкие УВС, не затрагивая полярные смолисто-асфальтеновые соединения, которые могут блокировать поровое пространство, образуя запечатанные поры. По завершении экстракции гексаном, экстракт собирается, а цилиндрический образец повторно помещается в прибор Сокслета, и выполняется экстракция полярным хлороформом. Затем проводится экстракция спиртобензолом. В результате извлекаются практически все битумоиды из открытых пор. После завершения экстракции из цилиндра проэкстрагированный образец измельчали до размеров частиц, сопоставимых с размерами пор (200 меш, соответствует предварительной оценке размеров пор методом растровой электронной микроскопии на приборе JEOL 6610 LV), запаковывали в фильтровальную бумагу и



Рис. 1. Схема последовательной экстракции с указанием выполняемых действий на каждом этапе

повторно экстрагировали гексаном, хлороформом и спиртобензолом, чтобы извлечь битумоиды из закрытых пор.

Полученные экстракты упаривали до постоянной массы в роторном испарителе и взвешивали. Хлороформенные и спиртобензолные экстракты разделяли на мальтены и асфальтены с помощью *n*-гексана 99%. Полученные фракции упаривали до постоянной массы и взвешивали. В результате для каждого образца были получены 6 экстрактов: 3 из открытых и 3 из закрытых пор.

Состав основных алкановых и полициклических биомаркеров метаново-нафтеновой фракции (мальтенов) определяли методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Хромато-масс-спектрометрический анализ выполняли на газовом хроматографе ThermoQuest Trace GC, соединенном со спектрометром Finnigan MAT900, и хромато-масс-спектрометре YL 6900 GC/MS. Условия газохроматографического анализа: газ-носитель – гелий. Капиллярная кварцевая колонка 30 м × 0,25 мм × 0,25 мм. Температурная программа – нагрев с 50°C до 320°C со скоростью 3°C/мин и последующим удержанием 30 минут. Условия масс-спектрометрического анализа: электронная ионизация 70 eV (EI), диапазон масс 50-800 AMU, скорость сканирования – до 2000 AMU/сек, температура ионного источника 250°C. Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы Xcalibur и специального программного обеспечения YL-clarity.

Обсуждение результатов

Для изучения компонентного распределения битумоидов и изменчивости их основных геохимических параметров в разных типах порового пространства для полученных экстрактов из открытых пор (цилиндрические образцы) и закрытых пор (порошки после экстракции цилиндров) определяли соотношение мальтенов и асфальтенов, а также относительное содержание УВС в экстрактах и рассчитывали основные биомаркерные параметры.

Соотношение мальтенов и асфальтенов в хлороформенных и спиртобензолных экстрактах из разных типов

пор приведено на рисунке 2. Как видно из приведенных графиков, отношение мальтенов и асфальтенов изменяется на разных этапах экстракции. При этом, для большинства образцов доля мальтенов уменьшается в ряду: хлороформенный экстракт из открытых пор – спиртобензолный экстракт из открытых пор – хлороформенный экстракт из закрытых пор – спиртобензолный экстракт из закрытых пор. Так, если доля мальтенов в экстрактах после хлороформа из открытых пор лежит в пределах 77-95% (рис. 2а), то в спиртобензолных экстрактах из закрытых пор уже доля асфальтенов составляет 70-95% (рис. 2г). При этом от нижней к верхней границе высокоуглеродистых отложений доля мальтенов в большинстве экстрактов уменьшается. Разница также может объясняться различными пористыми характеристиками образцов, показывая, что в коллекторе (образец Б) содержится больше мальтенов во всех экстрактах, чем в нефтематеринской породе (образец В). Это может быть следствием миграции лёгких углеводородных соединений по разрезу к пористым прослоям. Стоит отметить, что большое количество асфальтенов может свидетельствовать не только о миграции лёгкой фракции мальтенов, но и о более низкой степени преобразованности органического вещества, вторичные преобразования УВС не привели к разложению асфальтенов. Таким образом, можно сказать, что в закрытых порах органическое вещество менее зрелое, как и в нефтематеринских породах по сравнению с нетрадиционным коллектором.

Исключением из общего ряда является образец Г, где доля мальтенов в хлороформенном экстракте из закрытых пор выше, чем в спиртобензолном из открытых пор. Вероятно, это является результатом другой фациальной обстановки осадконакопления, при которой во время формирования породы закрытие пор происходит на более позднем этапе. Ещё одной причиной может быть различие в процессе генерации УВС из ОВ другого типа (I тип для образца Г), при котором в закрытых порах протекает вторичное преобразование высокомолекулярных

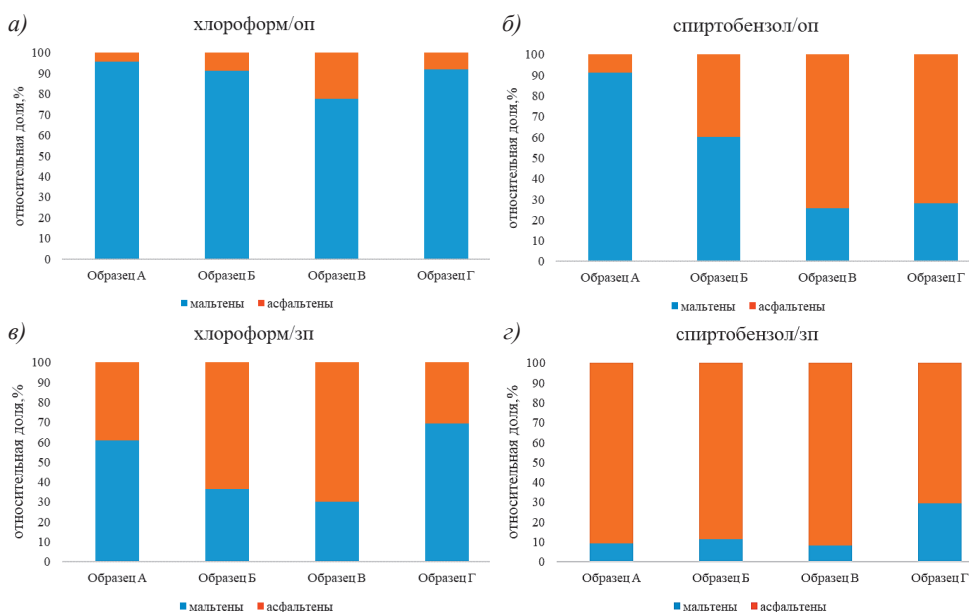


Рис. 2. Соотношение мальтенов и асфальтенов в битумоидах, экстрагируемых по методике ступенчатой экстракции: а) хлороформенный экстракт из открытых пор; б) спиртобензолный экстракт из открытых пор; в) хлороформенный экстракт из закрытых пор; г) спиртобензолный экстракт из закрытых пор.

соединений и формирование большего количества мальтенов. Дополнительно стоит учитывать, что глинистые минералы могут катализировать процессы вторичного преобразования УВС (Stennikov et al., 2018).

На основании анализа данных о распределении мальтенов и асфальтенов в различных экстрактах можно сделать вывод, что битумоиды в разных типах порового пространства могут различаться по зрелости и составу. Различия могут быть обусловлены не только пористыми характеристиками образца, но и составом пород и типом ОБ.

Алканы

В ходе исследования установлено, что распределение нормальных алканов в битумоидах, полученных из одного и того же образца при использовании различных растворителей, существенно различается. На рисунке 3 представлен сравнительный график соединений ряда н-алканов для образца В. В полученных экстрактах варьирует длина цепи н-алканов и характер их распределения. Так, начиная со спиртобензольного экстракта из открытых пор отмечается преобладание четных н-алканов над нечетными, что является характерным признаком низкого уровня зрелости органического вещества (Peters et al., 2005). В хлороформенном экстракте из закрытых пор также присутствуют н-алканы, но их концентрация мала по сравнению с другими УВС, что делает невозможным их количественное определение.

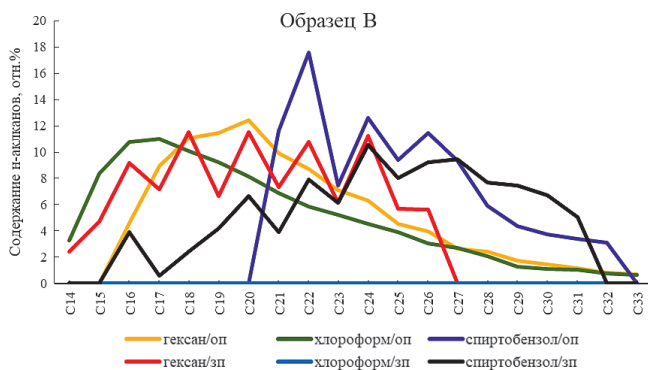


Рис. 3. Процентное распределение содержания алканов в битумоидах из образца В, где оп – экстракт из открытых пор, зп – экстракт из закрытых пор

Важно отметить, что максимум распределения н-алканов, извлечённых из открытых пор гексаном, приходится на C20, тогда как максимум в ряду хлороформенного экстракта из тех же пор находится в области C16-C17. Такое различие может являться признаком миграции лёгких УВС нефтематеринских пород, к которым относится образец В, по разрезу в коллекторские интервалы. Асфальтены и тяжёлые высокомолекулярные соединения скорее всего запечатали часть нормальных алканов на момент их генерации, а соотношение в открытых порах в последствии изменилось за счёт миграции.

Корреляция полученных результатов с данными по соотношению мальтенов и асфальтенов в экстрактах подтверждает, что преобразованность битумоидов в открытых и закрытых порах различается. Н-алканы, находящиеся в запечатанных растворимыми в спиртобензоле битумоидами, по распределению и зрелости ближе к н-алканам

закрытых пор и характеризуют экстракт как незрелый.

Различие в зрелости экстрактов из открытых и закрытых пор, вероятнее всего, объясняется возможностью продуктов реакции крекинга керогена и формирования углеводов уходить из зоны реакции в открытых порах. Согласно принципу Ле Шателье-Брауна, если компонент уходит из зоны реакции, система стремится компенсировать его концентрацию, в результате чего возможность миграции углеводов способствует их генерации. В закрытых порах углеводороды не могут перемещаться, в порах создаётся повышенное поровое давление, что приводит к замедлению или остановке реакции крекинга керогена. Зрелость в закрытых порах будет ниже.

Распределение н-алканов по разрезу в зависимости от нахождения в открытых, запечатанных или закрытых порах также изменяется. При этом на данный параметр существенное влияние оказывают как пористость образца, так и литологический состав пород. Распределение н-алканов в экстрактах, извлечённых разными растворителями из открытых и закрытых пор, приведено на рисунке 4.

Как видно из графиков, распределение н-алканов в лёгких битумоидах, экстрагируемых гексаном из открытых пор, отличается в образцах как по длине цепи, так и по форме распределения (рис. 4а). Образец Б, который представляет собой коллектор, характеризуется самым широким, «плоским» максимумом. Образец А по характеру распределения находится между образцом Б, который является коллектором, и образцом В, относящимся к нефтематеринской породе с низким значением пористости. Распределение н-алканов не содержит ярко выраженного максимума, но наибольшее количество н-алканов приходится на более узкий интервал с длиной цепи C17-C22. Распределение н-алканов с большей длиной цепи для образцов А и В идентично. Такое распределение в целом хорошо согласуется с пористыми и пиролитическими характеристиками образца, согласно которым он находится между образцами А и В. Для образцов верхней части разреза (образцы В и Г), в которых содержится большое количество ОБ, максимум распределения является чётко выраженным, в то время как формы распределения заметно отличаются друг от друга. Такие различия могут быть вызваны различиями в фациальных обстановках осадконакопления, или связаны с различиями в типах ОБ. В то же время нельзя исключать и процесс миграции лёгких УВС вверх по разрезу.

В отличие от гексановых экстрактов, в хлороформенных экстрактах из открытых пор распределение н-алканов практически идентично (рис. 4б). Стоит отметить, что для всех образцов, кроме образца А, присутствует локальный пик в C28. В образцах А и Б максимум, как и в случае гексановых экстрактов, достаточно широкий и менее ярко выражен, образцы В и Г по распределению практически полностью повторяют друг друга. Идентичность распределения скорее всего свидетельствует, что на момент запечатывания части открытых пор процесс генерации н-алканов в верхней части разреза (а, возможно, и на всём интервале высокоуглеродистых отложений) проходил одинаково.

Распределение н-алканов в спиртобензольных экстрактах из открытых пор характерно преобладанием

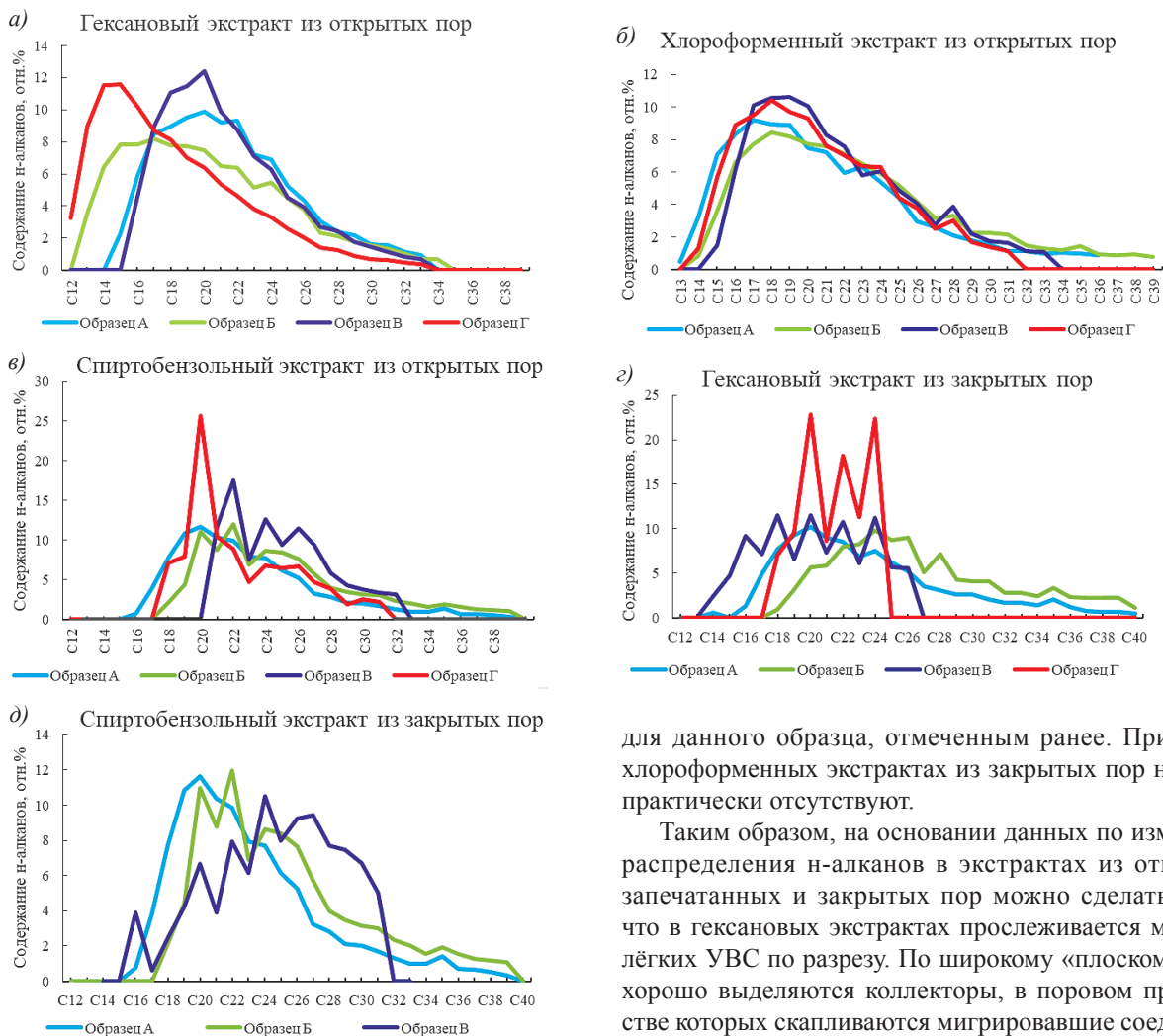


Рис. 4. Относительное процентное распределение соединений ряда алканов в экстрагированных битумоидах исследуемых образцов.

н-алканов с большей длиной цепи ($\geq C18$) по сравнению с двумя другими экстрактами из открытых пор (рис. 4в). При этом, в образцах Б, В и Г наблюдается преобладание чётных н-алканов над нечётными, степень преобладания увеличивается от коллектора к нефтематеринским породам. Распределение н-алканов в данных образцах демонстрирует низкую зрелость органического вещества в порах, запечатанных растворимыми в спиртобензоле высокомолекулярными УВС. Лишь в образце А картина отличается, что может быть связано с его расположением в разрезе, влиянием вторичных процессов на процесс генерации УВС или другими фациальными обстановками, что повлияло на исходный состав органического вещества.

Аналогичная картина, как в спиртобензольных экстрактах из открытых пор, наблюдается во всех экстрактах из закрытых пор (рис. 4г, 4д). И в гексановых, и в спиртобензольных экстрактах для образцов Б, В и Г распределение демонстрирует преобладание чётных н-алканов над нечётными. Для образца А распределение достаточно равномерное, максимум приходится на н-алканы с длиной цепи C18-C22. Это подтверждает предположение об отличии процесса генерации УВС в нижней части разреза, а также позволяет предположить в целом большую преобразованность органического вещества, что хорошо согласуется с соотношением мальтенов и асфальтенов

для данного образца, отмеченным ранее. При этом в хлороформенных экстрактах из закрытых пор н-алканы практически отсутствуют.

Таким образом, на основании данных по изменению распределения н-алканов в экстрактах из открытых, запечатанных и закрытых пор можно сделать вывод, что в гексановых экстрактах прослеживается миграция лёгких УВС по разрезу. По широкому «плоскому» пику хорошо выделяются коллекторы, в поровом пространстве которых скапливаются мигрировавшие соединения. Хлороформенные экстракты из открытых пор характеризуют запечатанные УВС на определённой стадии генерации, позволяя в целом сравнивать разрез и выявлять основные, общие для формации на данном участке характеристики преобразования ОВ. Запечатанные растворимыми в спиртобензоле битумоидами н-алканы в открытых порах по составу и преобразованности близки к н-алканам закрытых пор, процесс генерации и накопления лёгких УВС в этих порах одинаков.

Высокомолекулярные соединения

Помимо распределения нормальных алканов проанализированы некоторые высокомолекулярные соединения. В качестве сравнения были взяты наиболее распространенные высокомолекулярные соединения, встречающиеся в экстрактах исследуемых образцов. К таким соединениям относятся соединения группы терпанов (трисноргопаны, моретан C29, гопан C30, гомогопаны C31-C35), а также соединения группы стеранов (диастераны C27, C29, стераны C27-C29).

Анализ содержания высокомолекулярных соединений в экстрактах показал, что их присутствие и количество могут изменяться от экстракта к экстракту в открытых и закрытых порах. В качестве сравнения приведены процентные отношения терпанов и стеранов в различных экстрактах из открытых, запечатанных и закрытых пор образца Г (рис. 5). Как видно из графиков, для одного и того же образца содержание компонентов может варьировать в широком диапазоне от практически 0 до 40%.

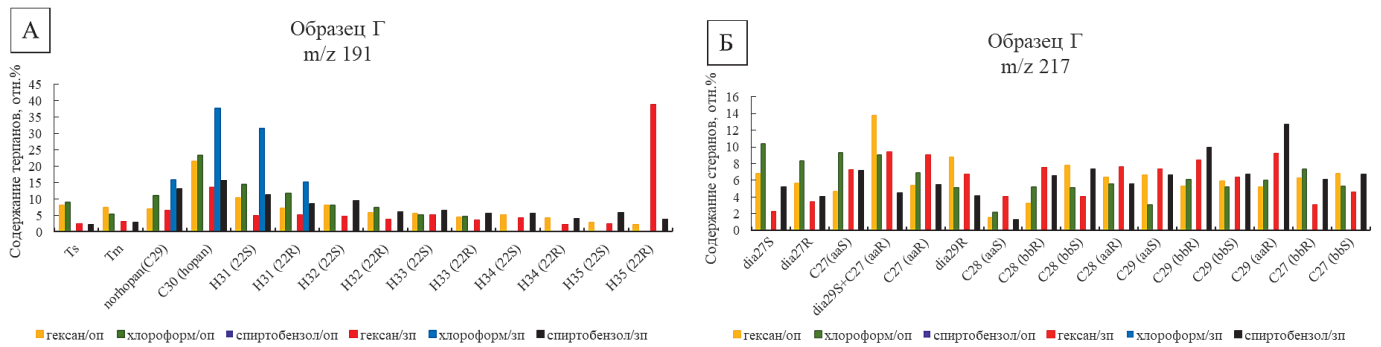


Рис. 5. Относительное содержание соединений групп терпанов(а) и стеранов(б) в образце Г, где оп – экстракт из открытых пор, зп – экстракт из закрытых пор

Такое различие является достаточно существенным и свидетельствует об отличиях в составе экстрактов из разных типов пор.

Анализ результатов не позволил выявить закономерности в изменении количества отдельных высокомолекулярных соединений в экстрактах из открытых, запечатанных и закрытых пор. Например, можно увидеть, что Ts и Tm для данного образца присутствует только в гексановом и хлороформном экстрактах из открытых пор и гексановом и спиртобензольном экстрактах из закрытых пор. Соотношение Ts к Tm меняется в различных экстрактах. В открытых порах от гексанового к хлороформному экстракту отношение растет, а в закрытых порах – снижается (рис. 5а). В спиртобензольном экстракте из открытых пор искомые терпаны отсутствуют. В хлороформном экстракте из закрытых пор присутствуют H31, тогда как остальные гомогпаны отсутствуют. Такое различие в составе показывает, что при экстракции одним растворителем из порошка было бы получено распределение гопанов H31-H35, которое будет указывать на отличные от фактических условия формирования отложений.

Если проследить изменение содержания отдельных компонентов на каждом этапе экстракции в разных образцах, то следует отметить, что закономерности между

типом растворителя и характером данного изменения не наблюдается (рис. 6). Наибольшие различия в содержании биомаркеров в экстрактах характерны для H35R-изомера гомогпана, а также для изомеров C29 стерана. Данные соединения характеризуют зрелость органического вещества. R-изомеры появляются на начальных стадиях формирования соединения, поэтому их высокое содержание говорит о низкой зрелости органического вещества (Peters et al., 2005). Содержание C29R и H35R заметно увеличивается в экстрактах из закрытых пор. Особенно высокое относительное содержание данных изомеров характерно для спиртобензольного экстракта из закрытых пор, что коррелирует с распределением n-алканов и указывает на незрелость органического вещества. На рисунках 6в, 6г видно, что R-изомер преобладает над S-изомером в спиртобензольном экстракте из закрытых пор для всех образцов и в хлороформных экстрактах из открытых пор для образцов Б и Г. При этом для образцов А и В в хлороформных экстрактах из открытых пор наблюдается обратное соотношение. В остальных случаях содержание S и R изомеров сопоставимо. Такое различие может свидетельствовать об индивидуальном характере накопления и запечатывания УВС в порах в зависимости от образца.

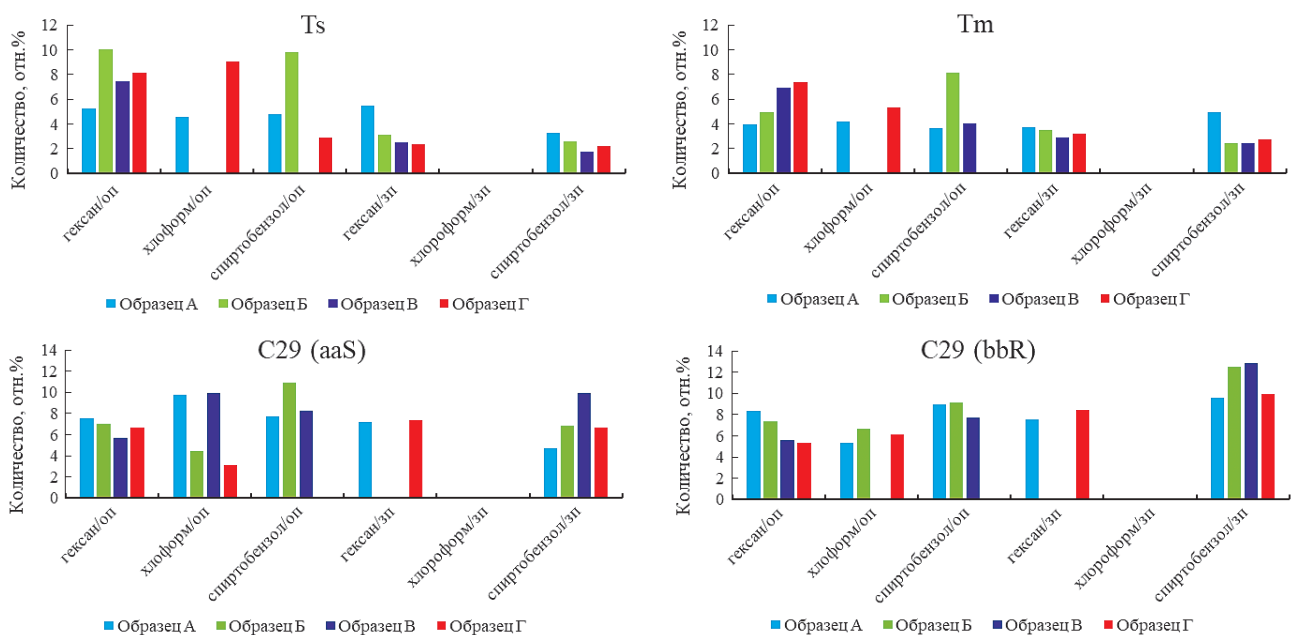


Рис. 6. Изменение относительного содержания отдельных компонентов битумоидов в зависимости от этапа экстракции, где оп – экстракт из открытых пор, зп – экстракт из закрытых пор

Тем не менее, полученные результаты показывают, что зрелость ОВ, определённая на основании относительного содержания высокомолекулярных соединений, будет различаться в зависимости от типа порового пространства, в котором оно располагается. Таким образом, единичная экстракция из порошкообразного образца с последующим определением состава и зрелости экстракта будет давать неточную информацию об образовании и свойствах пород. На результаты в различной степени будут влиять дифференциация экстрактов, соотношение открытых и закрытых пор, а также миграция и вторичные преобразования.

Биомаркерные параметры

На основании полученных значений содержания различных УВС в экстрактах, рассчитаны основные биомаркерные параметры, которые приведены в таблице 2. Для анализа различий между экстрактами из открытых и закрытых пор на основании показанных выше различий в компонентном составе были выбраны основные биомаркерные параметры: соотношение измеров стерана C29, отношение $aa20S/20(S+R)-bb/(aa+bb)$ и $Ts/(Ts+Tm)$ к $Ts/C30$. Сравнение этих параметров позволит оценить возможные закономерности в характеристиках различных экстрактов и взаимосвязанность процессов, протекающих в открытых и закрытых порах. В качестве образца для анализа был выбран образец А, в котором во всех экстрактах в достаточном количестве присутствуют указанные биомаркерные параметры.

Стерановый треугольник C27-C28-C29 характеризует обстановку осадконакопления. На рисунке 7 видно, что экстракты из разных типов пор одного образца схожи между собой. Фактически, можно говорить, что миграция некоторых биомаркеров между разными типами пор не происходила, различие между закрытой и открытой системами не оказывает влияния на конкретные биомаркеры, в следствие чего оценка обстановок осадконакопления корректна даже по суммарному экстракту.

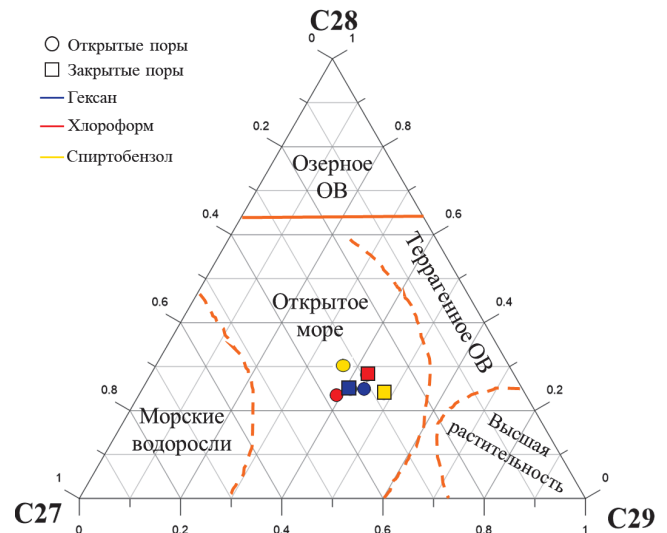


Рис. 7. Стерановый треугольник для экстрактов образца А

Стоит отметить, что и более чувствительные параметры Pr/Ph и диа/рег C27 стераны, которые отвечают в том числе за окислительную обстановку и привнос вещества, в рамках одного образца меняются незначительно (табл. 2). Это подтверждает высказанные ранее предположения о возможности анализа каждого экстракта как отдельного объекта, предполагая отсутствие обмена некоторыми УВС между отдельными битумоидами.

В отличие от предыдущих двух параметров, показавших схожие результаты по обстановкам осадконакопления для каждого из экстрактов, соотношение $aa20S/20(S+R)-bb/(aa+bb)$ изомеров стерана C29, отвечающее за зрелость органического вещества, различается в экстрактах из разных типов пор (рис. 8). Установлено, что наиболее зрелый битумоид экстрагирован гексаном из закрытых пор и хлороформом из открытых пор, а наименее зрелый битумоид находится в спиртобензольном экстракте из закрытых пор. Стоит отметить, что на данном графике

Образец	Растворитель / тип порового пространства	C27	C28	C29	Pr/Ph	диа/рег, C27	H31	H32	H33	H34	H35	C35/C34	C ₂₉ /C ₃₀	Ts/Tm	bb/(aa+bb)	aa20S/20(S+R)
Образец А	гексан/оп	31	25	44	0.39	0.35	37	28	17	10	8	0.77	0.58	0.54	0.46	0.42
	хлороформ/оп	34	25	41	0.33	0.32	37	28	17	10	8	0.71	0.61	0.54	0.54	0.52
	спиртобензол/оп	37	23	39	0.40	0.30	36	23	18	11	12	1.01	0.52	0.52	0.53	0.50
	гексан/зп	29	28	43	0.47	0.32	39	25	15	11	10	0.87	0.66	0.63	0.47	0.41
	хлороформ/зп	32	31	37	0.29	0.36	44	28	16	8	4	0.45	0.54	0.64	0.66	0.33
	спиртобензол/зп	28	24	48	-	0.16	36	25	18	10	12	0.92	0.76	0.44	0.46	0.37
Образец Б	гексан/оп	41	25	35	0.37	0.32	23	25	21	15	16	1.10	0.51	0.67	0.50	0.43
	хлороформ/оп	41	28	31	0.39	0.38	26	23	17	15	18	1.19	0.43	-	0.64	0.44
	спиртобензол/оп	39	10	52	0.00	1.83	26	23	17	15	19	1.26	0.65	0.55	0.54	0.45
	гексан/зп	-	-	-	0.00	-	22	14	15	11	38	3.41	0.48	0.47	-	-
	хлороформ/зп	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	спиртобензол/зп	31	24	45	-	-	15	13	12	7	53	7.99	0.71	0.52	0.57	0.58
Образец В	гексан/оп	41	26	33	0.29	0.43	-	-	-	0	0	0.00	0.54	0.52	0.54	0.47
	хлороформ/оп	-	-	-	0.37	-	37	34	29	0	0	-	0.54	-	-	-
	спиртобензол/оп	-	-	-	-	-	22	17	17	14	29	2.07	0.52	0.41	-	-
	гексан/зп	-	-	-	0.39	-	15	9	9	9	58	6.72	0.61	0.47	-	-
	хлороформ/зп	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.76	-	-	-
	спиртобензол/зп	30	25	45	-	0.23	-	-	-	-	-	1.80	0.67	0.42	0.56	0.50
Образец Г	гексан/оп	35	29	35	0.36	0.31	31	25	18	17	9	0.54	0.32	0.53	0.49	0.44
	хлороформ/оп	-	-	-	0.36	-	51	30	19	0	0	-	0.47	0.63	-	-
	спиртобензол/оп	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	гексан/зп	31	30	40	0	0.12	13	11	11	9	55	6.46	0.48	0.43	0.47	0.55
	хлороформ/зп	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.42	-	-	-
	спиртобензол/зп	31	25	44	-	0.33	42	33	26	20	20	1.01	0.84	0.45	0.66	0.46

Табл. 2. Основные биомаркерные параметры экстрагированных битумоидов исследуемых образцов

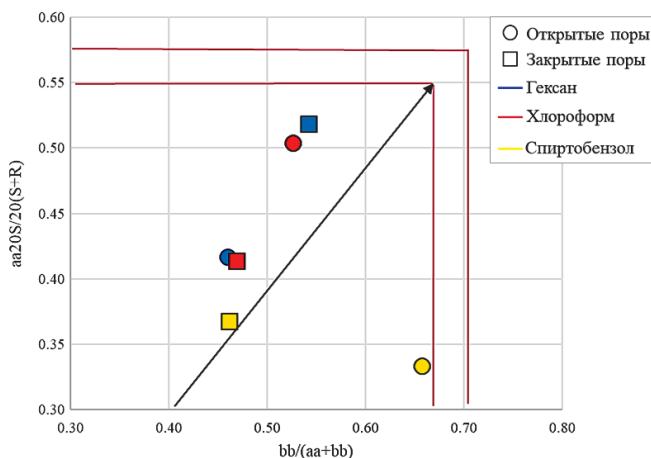


Рис. 8. Диаграмма отношения параметров зрелости $bb/(aa+bb)C_{29}$ и $aa_{20}S/20(S+R)C_{29}$ стеранов для экстрактов образца А

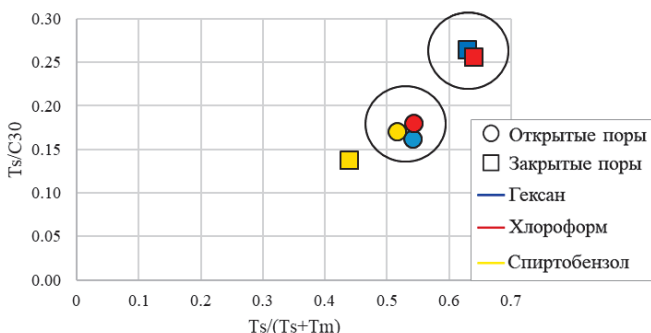


Рис. 9. Диаграмма отношения параметров зрелости Ts/C_{30} и $Ts/(Ts+Tm)$ терпанов для экстрактов образца А

закономерность изменения зрелости между различными экстрактами не прослеживается.

График зависимости параметра Ts/C_{30} от $Ts/(Ts+Tm)$, наоборот, показывает наличие двух групп зрелости (рис. 9). В одну входят все битумоиды из открытых пор, к другой, с более высокой степенью зрелости, относятся гексановый и хлороформенный экстракты из закрытых пор. Отдельно располагается точка спиртобензольного экстракта из закрытых пор, характеризующаяся самой низкой зрелостью. Такую разницу между параметрами зрелости можно объяснить тем, что терпаны, в отличие от стеранов, легче преобразуются и мигрируют по разрезу, а также раньше подвергаются влиянию вторичных процессов. Однако необходимо дополнительно обосновать выбор параметров зрелости для различных экстрактов в породах, находящихся на других стадиях катагенеза.

Таким образом, биомаркерные параметры подтверждают различия в составе экстрактов, установленные по распределению *n*-алканов и высокомолекулярных соединений. При этом если различия в обстановках и условиях формирования согласно биомаркерному анализу несущественны, то по зрелости экстракты из разных пор заметно различаются между собой.

По данным биомаркерного анализа следует, что генерирующиеся УВС имели один и тот же источник, условия осадконакопления ОБ были идентичны, но при этом процессы первичного и вторичного преобразования и миграции УВС протекали по-разному в открытых и закрытых порах.

Выводы

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1. Ступенчатая экстракция является эффективным методом для изучения особенностей распределения битумоидов и их изменчивости в разных типах порового пространства (открытые, запечатанные и закрытые поры) в породах высокоуглеродистой формации. В результате можно определить количество экстракта в различных порах и содержание в нём мальтенов и асфальтенов, что в свою очередь может позволить выбрать наиболее эффективные технологии разработки месторождения и подобрать оптимальную технологию переработки нефти.

2. Экстракты из различных пор отличаются по зрелости. Соотношение мальтенов и асфальтенов, распределение *n*-алканов и биомаркерные параметры показали различные результаты относительно зрелости органического вещества в открытых, запечатанных и закрытых порах. В дальнейшем необходимо уточнить влияние различных процессов формирования пород на отдельные биомаркерные параметры и выработать единую систему критериев, позволяющих оценить зрелость органического вещества в породах высокоуглеродистой формации в зависимости от вида пор.

3. Распределение *n*-алканов и некоторые биомаркерные параметры могут свидетельствовать о протекании процессов миграции УВ по разрезу, а также показывать вклад миграции в состав захваченных углеводородов. Также по распределению нормальных алканов можно выделять коллектор и учитывать отличие состава УВС в нём относительно состава УВС в порах нефтематеринских пород.

4. Данные результаты, вероятно, могут внести вклад в повышение точности геологического моделирования, позволят корректировать программу разработки формаций для повышения её эффективности. В тоже время необходимы дальнейшие исследования пород разного состава, находящихся на разных стадиях катагенетической зрелости, чтобы выявить основные факторы, влияющие на процессы генерации, миграции и распределения УВС в породах. Необходимо подобрать параметры, которые будут давать более полную информацию о протекавших процессах.

Благодарности

Результаты данной работы получены с помощью оборудования Программы развития МГУ.

Авторы выражают благодарность компании «Остек-АртТул», эксклюзивному дистрибьютору YL Instruments на территории РФ, за предоставленный в пользование хромато-масс-спектрометр YL6900 GC/MS и за методическую поддержку Марине Григорьевне Балакиной.

Авторы выражают благодарность рецензенту за замечания, которые позволили существенно улучшить статью и более полно объяснить полученные результаты.

Литература

Казбулатов И.Г., Рубцова А.В., Юнусов Р.Р. и др. (2014) Многостадийный гидроразрыв пласта в горизонтальных скважинах в комплексе с микросейсмическим мониторингом и кросс-дипольным акустическим каротажем. *Нефтяное хозяйство*, 9, с. 93-95.

Калмыков Г.А. (2016). Строение баженовского нефтегазонасного комплекса как основа прогноза дифференцированной нефтепродуктивности. *Дис. д. геол.-мин. н.* Москва: МГУ. 391 с.

Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А. и др. (2015). Технология исследования геохимических параметров органического вещества керогенонасыщенных отложений (на примере баженовской свиты, Западная Сибирь). *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*, 5, с. 44-53. <https://doi.org/10.3103/S0145875215050075>

Ступакова А.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А. и др. (2015). Поисковые критерии нефти и газа в доманиковых отложениях Волго-Уральского бассейна. *Георесурсы*, 2(61), с. 77-86. <https://doi.org/10.18599/grs.61.2.7>

Love G.D., Snape C.E., Carr A.D., Law G. (1991). A sequential extraction procedure to help differentiate physically trapped and covalently bound alkenes in oil shales. *Eastern Oil Shale Symposium*, Nov. 13-15, Institute for Mining and Minerals Research, University of Kentucky.

Mohnhoff D., Littke R., Krooss B.M., Weniger P. (2016). Flow-through extraction of oil and gas shales under controlled stress using organic solvents: Implications for organic matter-related porosity and permeability changes with thermal maturity. *International Journal of Coal Geology*, 157, pp. 84-99. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.09.010>

Mueller E., Philp R.P. (1998). Extraction of high molecular weight hydrocarbons from source rocks: an example from the Green River Formation, Uinta Basin, Utah. *Organic Geochemistry*, 28(9-10), pp. 625-631. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00031-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00031-X)

Murphy M. T.J. (1969) Analytical methods. *Organic Geochemistry*, pp. 74-88. https://doi.org/10.1007/978-3-642-87734-6_3

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005). The biomarker guide Cambridge University Press, 1155 p. <https://doi.org/10.1017/S09780511524868>

Price L.C., Clayton J.L. (1992). Extraction of whole versus ground source rocks: Fundamental petroleum geochemical implications including oil-source rock correlation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3), pp. 1213-1222. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90057-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90057-P)

Reber J.J. (1988). Correlation and biomarker characterization of Woodford-type oil and source rock, Aylesworth Field, Marshall County, Oklahoma University of Tulsa.

Sajgó C.S., Maxwell J.R., Mackenzie A.S. (1983). Evaluation of fractionation effects during the early stages of primary migration. *Organic Geochemistry*, 5(2), pp. 65-73. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(83\)90004-9](https://doi.org/10.1016/0146-6380(83)90004-9)

Schwark L., Stoddart D., Keuser C., et al. (1997). A novel sequential extraction system for whole core plug extraction in a solvent flow-through cell-application to extraction of residual petroleum from an intact pore-system in secondary migration studies. *Organic Geochemistry*, 26(1-2), pp. 19-31. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00163-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00163-5)

Spiro B. (1984). Effects of the Mineral Matrix on the Distribution of Geochemical Markers in Thermally Affected Sedimentary Sequences. *Organic Geochemistry*, 6, pp. 543-559. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90077-9](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90077-9)

Stennikov A.V., Bugaev I.A., Kalmykov A.G., et al. (2018). An experimental study of the oil production from Domanik formation rocks under hydrothermal conditions. *Moscow University Geology Bulletin*, 73(1), pp. 60-65. <https://doi.org/10.3103/S0145875218010106>

Wilhelms A., Horstad I., Karlsen D. (1996). Sequential extraction – a useful tool for reservoir geochemistry? *Organic Geochemistry*, 24, pp. 1157-1172. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00100-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00100-3)

Сведения об авторах

Маргарита Станиславовна Тихонова – ведущий специалист по геохимическим исследованиям

Фонд «Национальное интеллектуальное развитие»
Россия, 119234, Москва, Ломоносовский пр., д. 27, к. 1
E-mail: m.tikhonova@oilmsu.ru

Дарья Андреевна Иванова – ведущий специалист по геохимическим исследованиям

Фонд «Национальное интеллектуальное развитие»
Россия, 119234, Москва, Ломоносовский пр., д. 27, к. 1

Антон Георгиевич Калмыков – кандидат хим. наук, старший научный сотрудник кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1

Роман Сергеевич Борисов – кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник,

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., д. 29

Георгий Александрович Калмыков – доктор геол.-мин. наук, профессор кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1

Статья поступила в редакцию 19.03.2019;

Принята к публикации 23.04.2019; Опубликована 20.05.2019

IN ENGLISH

Methods of step extraction of rocks of high-carbon formations for the study of the component distribution of bitumen and variability of their basic geochemical parameters

M.S. Tikhonova^{1*}, D.A. Ivanova¹, A.G. Kalmykov², R.S. Borisov³, G.A. Kalmykov²

¹National Intelligence Foundation, Moscow, Russian Federation

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

³Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

*Corresponding author: Margarita S. Tikhonova, e-mail: m.tikhonova@oilmsu.ru

Abstract. The article describes organic-rich rocks sequential extraction method for the bitumen composition difference. The method step-by-step extracts bitumen first from open and then from closed pores using three organic solvents with increasing polarity. The released bitumen differs in malthenes/asphaltenes ratio, the distribution of n-alkanes, the content of terpanes and steranes, and, thus, the values of the biomarker parameters. These parameters show difference in the degree of organic matter thermal maturity,

which is relates to different types of rock pore space. At the same time different parameters show different maturity ratio between bitumen from open and closed pores. Changes in the composition of bitumen allow to estimate the migration of hydrocarbon compounds through the well, to investigate the effect of sedimentation conditions on the pore space and the distribution of bitumen. The results show that investigation of bitumen received by one-step extraction from powder can lead to incorrect interpret of obtained results.

Keywords: sequential extraction, organic-rich rocks, pore structure, bitumen, biomarker parameters, gas chromatography-mass spectrometry

Recommended citation: Tikhonova M.S., Ivanova D.A., Kalmykov A.G., Borisov R.S., Kalmykov G.A. (2019). Methods of step extraction of rocks of high-carbon formations for the study of the component distribution of bitumen and variability of their basic geochemical parameters. *Georesursy = Georesources*, 21(2), pp. 172-182. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.2.172-182>

References

- Kazbulatov I.G., Rubtsova A.V., Yunusov R.R. et al. (2014). Multistage horizontal wells treatment in combination with microseismic monitoring and cross-dipole acoustic logging. *Neftyanoe khozyaystvo = Oil Industry*, 9, pp. 93-95. (In Russ.)
- Kalmykov G.A. (2016). The structure of the Bazhenov oil and gas complex as a basis for predicting differentiated petroleum productivity. *Dis. d. geol.-min. n.* [Dr. geol. and min. sci. diss.]. Moscow: MSU, 391 p. (In Russ.)
- Kozlova, E. V., Fadeeva, N. P., Kalmykov, G. A., et al., (2015). Geochemical technique of organic matter research in deposits enrich in kerogene (the Bazhenov Formation, West Siberia). *Moscow University Geology Bulletin*, 70(6), 409-418. (In Russ.) <https://doi.org/10.3103/S0145875215050075>
- Love G.D., Snape C.E., Carr A.D., Law G. (1991). A sequential extraction procedure to help differentiate physically trapped and covalently bound alkenes in oil shales. *Eastern Oil Shale Symposium*, Nov. 13-15, Institute for Mining and Minerals Research, University of Kentucky.
- Mohnhoff D., Littke R., Krooss B.M., Weniger P. (2016). Flow-through extraction of oil and gas shales under controlled stress using organic solvents: Implications for organic matter-related porosity and permeability changes with thermal maturity. *International Journal of Coal Geology*, 157, pp. 84-99. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.09.010>
- Mueller E., Philp R.P. (1998). Extraction of high molecular weight hydrocarbons from source rocks: an example from the Green River Formation, Uinta Basin, Utah. *Organic Geochemistry*, 28(9-10), pp. 625-631. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00031-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00031-X)
- Murphy M. T.J. (1969) Analytical methods. *Organic Geochemistry*, pp. 74-88. https://doi.org/10.1007/978-3-642-87734-6_3
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005). The biomarker guide Cambridge University Press, 1155 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524868>
- Price L.C., Clayton J.L. (1992). Extraction of whole versus ground source rocks: Fundamental petroleum geochemical implications including oil-source rock correlation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3), pp. 1213-1222. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90057-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90057-P)
- Reber J.J. (1988). Correlation and biomarker characterization of Woodford-type oil and source rock, Aylesworth Field, Marshall County, Oklahoma University of Tulsa.
- Sajgó C.S., Maxwell J.R., Mackenzie A.S. (1983). Evaluation of fractionation effects during the early stages of primary migration. *Organic Geochemistry*, 5(2), pp. 65-73. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(83\)90004-9](https://doi.org/10.1016/0146-6380(83)90004-9)
- Schwark L., Stoddart D., Keuser C., et al. (1997). A novel sequential extraction system for whole core plug extraction in a solvent flow-through cell-application to extraction of residual petroleum from an intact pore-system in secondary migration studies. *Organic Geochemistry*, 26(1-2), pp. 19-31. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00163-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00163-5)
- Spiro B. (1984). Effects of the Mineral Matrix on the Distribution of Geochemical Markers in Thermally Affected Sedimentary Sequences. *Organic Geochemistry*, 6, pp. 543-559. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90077-9](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90077-9)
- Stennikov A.V., Bugaev I.A., Kalmykov A.G., et al. (2018). An experimental study of the oil production from Domanik formation rocks under hydrothermal conditions. *Moscow University Geology Bulletin*, 73(1), pp. 60-65. <https://doi.org/10.3103/S0145875218010106>
- Stoupakova A.V., Fadeeva N.P., Kalmykov G.A., Bogomolov A.Kh., Kiryukhina T.A., Korobova N.I., Shardanova T.A., Suslova A.A., Sautkin R.S., Poludetkina E.N., Kozlova E.V., Mitronov D.V., Korkots F.V. (2015). Criteria for oil and gas search in domanic deposits of the Volga-Ural basin. *Georesursy = Georesources*, 2(61), pp. 77-86. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.61.2.7>
- Wilhelms A., Horstad I., Karlsen D. (1996). Sequential extraction – a useful tool for reservoir geochemistry? *Organic Geochemistry*, 24, pp. 1157-1172. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00100-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00100-3)

About the Authors

Margarita S. Tikhonova – Leading Geochemical Research Specialist, National Intelligence Foundation

27, build. 1, Lomonosovsky ave., Moscow, 119234, Russian Federation

E-mail: m.tikhonova@oilmsu.ru

Daria A. Ivanova – Leading Geochemical Research Specialist, National Intelligence Foundation

27, build. 1, Lomonosovsky ave., Moscow, 119234, Russian Federation

Anton G. Kalmykov – PhD (Chemistry), Senior Researcher of the Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University

1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation

Tel: +7(977)709 08 57, e-mail: a.g.kalmykov@gmail.com

Roman S. Borisov – PhD (Chemistry), Leading Researcher, Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences

29, Leninskiy ave., Moscow, 119991, Russian Federation

Georgii A. Kalmykov – DSc (Geology and Mineralogy), Professor, Petroleum Geology Department

Lomonosov Moscow State University

1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation

Manuscript received 19 March 2019;

Accepted 23 April 2019; Published 20 May 2019