

DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/27_2018

УДК 550.4:553.985(470.13)

Валяева О.В., Рябинкина Н.Н., Рябинкин С.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии имени академика Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (ИГ Коми НЦ УрО РАН), Сыктывкар, Россия, valyaeva@geo.komisc.ru, ryabinkina@geo.komisc.ru

ВОЙСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ ТВЕРДЫХ БИТУМОВ

Приведены результаты литологических и детальных геохимических исследований твердых битумов Войского месторождения Тимано-Печорской провинции, локализованные в нижненевизейских песчаниках дельтового генезиса. Установлено, что по элементному и групповому составу битумы относятся к классу асфальтитов. Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии доказано, что битумы претерпели интенсивную бактериальную деградацию. Изучен изотопный состав углерода как битумов, так и их отдельных фракций.

Ключевые слова: природные битумы, углеводороды-биомаркеры, нижненевизейские отложения, изотопия углерода, Войское месторождение, Тимано-Печорская провинция.

Введение

В настоящее время в связи с постепенным истощением ранее разведанных нефтяных месторождений появляется потребность вовлечения в добычу и переработку высоковязких нефтей и природных битумов.

В России геологические запасы тяжелой нефти и природных битумов (около 12 млрд. т) сосредоточены в Тимано-Печорской (Коми, Ненецкий автономный округ), Западно-Сибирской (Тюменская область, Ямало-Ненецкий автономный округ) и Волго-Уральской (Татарстан, Башкортостан, Пермский край, Удмуртия) нефтегазовых провинциях [Бахтизина, 2013].

В Республике Коми перспективные месторождения и проявления природных битумов выявлены в пределах западного борта Ижма-Печорской впадины – Аким-Ельское, проявления Нижне-Омринской и Вой-Вожской площадей, месторождения Ухтинской антиклинали в пределах Ярегской площади, проявления битуминозных пород Печорской гряды и Средне-Печорского поперечного поднятия – Кожвинско-Кыртаельской, Воя-Сопляской, Югидской площадей [Основные направления..., 2011].

В качестве объектов исследования выбраны образцы битумосодержащих пород Воя-Сопляской площади. Месторождение «точильного камня» известно давно и разрабатывалось, начиная с 16 в. вплоть до 1963 г. Первое описание «брусяных гор Войской и Печорской» Т.С. Борноволокова, с приведением планов горных выработок и данных о размере добычи, датируется 1809 г. Наиболее полно история изученности и описание этого

месторождения освещены в статье Я.Э. Юдовича с соавторами [Юдович, Чермных, Пучков, 1972]. Изучению данного месторождения также посвящены работы А.А. Чернова, Н.И. Марковского, И.С. Гольдберга, В.М. Безрукова, Н.Н. Рябинкиной, Н.К. Черевко, Д.А. Бушнева, О.В. Ковалевой, Р.П. Готтих и многих других исследователей.

Разрез нижневизейских отложений, вскрытый карьером бывшей фабрики точильного камня на р. Воя (левый приток р. Печора), тектонически приурочен к Воя-Соплясской антиклинали Среднепечорского поперечного поднятия севера Предуральского краевого прогиба (рис. 1).

В карьере Войской точильной фабрики непосредственному изучению доступна лишь верхняя часть разреза нижневизейского комплекса (около 40 м), представленная битуминозными кварцевыми мелкозернистыми песчаниками (рис. 2). Общая же мощность этих отложений по данным бурения составляет более 80 м [Рябинкина, 2006; Юдович, Чермных, Пучков, 1972], а перекрываются они позднепермскими полимиктовыми песчаниками. В терригенном разрезе авторами выделяется семь пачек [Рябинкина, 2006]:

1. Мелкозернистые косослоистые песчаники мономинерального кварцевого состава. Характерной особенностью этих песчаников является однонаправленная взаимосрезающаяся косая слоистость. Внутри крупных (мощностью до 2 м) серий слоев выделяются микросерии с тонкой разнонаправленной косой слоистостью. Между ними отмечаются слои мелкозернистых песчаников примерно той же мощности с горизонтально-волнистой слоистостью. Кровля слоев представляет собой бугорчатую поверхность, обогащенную каолинитом. Общая мощность пачки составляет 20-25 м.

2. Кварцевые мелкозернистые песчаники с пологой волнистой слоистостью, подчеркнутой скоплениями каолинита, сильно трещиноватые и нефтенасыщенные. Мощность пачки достигает 10 м.

3. Пачка карбонатизированных тонкозернистых песчаников. В карбонатную составляющую входят сидерит и кальцит. Выделяются оолитовые и лепешковидные сидеритовые конкреции со скорлуповидной отдельностью. Размер конкреций - от 5 до 10 см в диаметре. Мощность пачки - 0,2-0,3 м.

4. Пачка пестроцветных глинистых алевролитов. В составе обломочной фракции преобладает кварц. Глинистая фракция представлена иллит-каолинитовой ассоциацией минералов. Из аксессуарных минералов отмечаются чешуйки мусковита, зерна циркона и турмалина, а также лейкоксен и пирит, развивающийся по органическим остаткам. Мощность пачки - 2-3 м.

5. Темно-серые и черные углистые аргиллиты с комковатой текстурой, мощностью до 1 м.

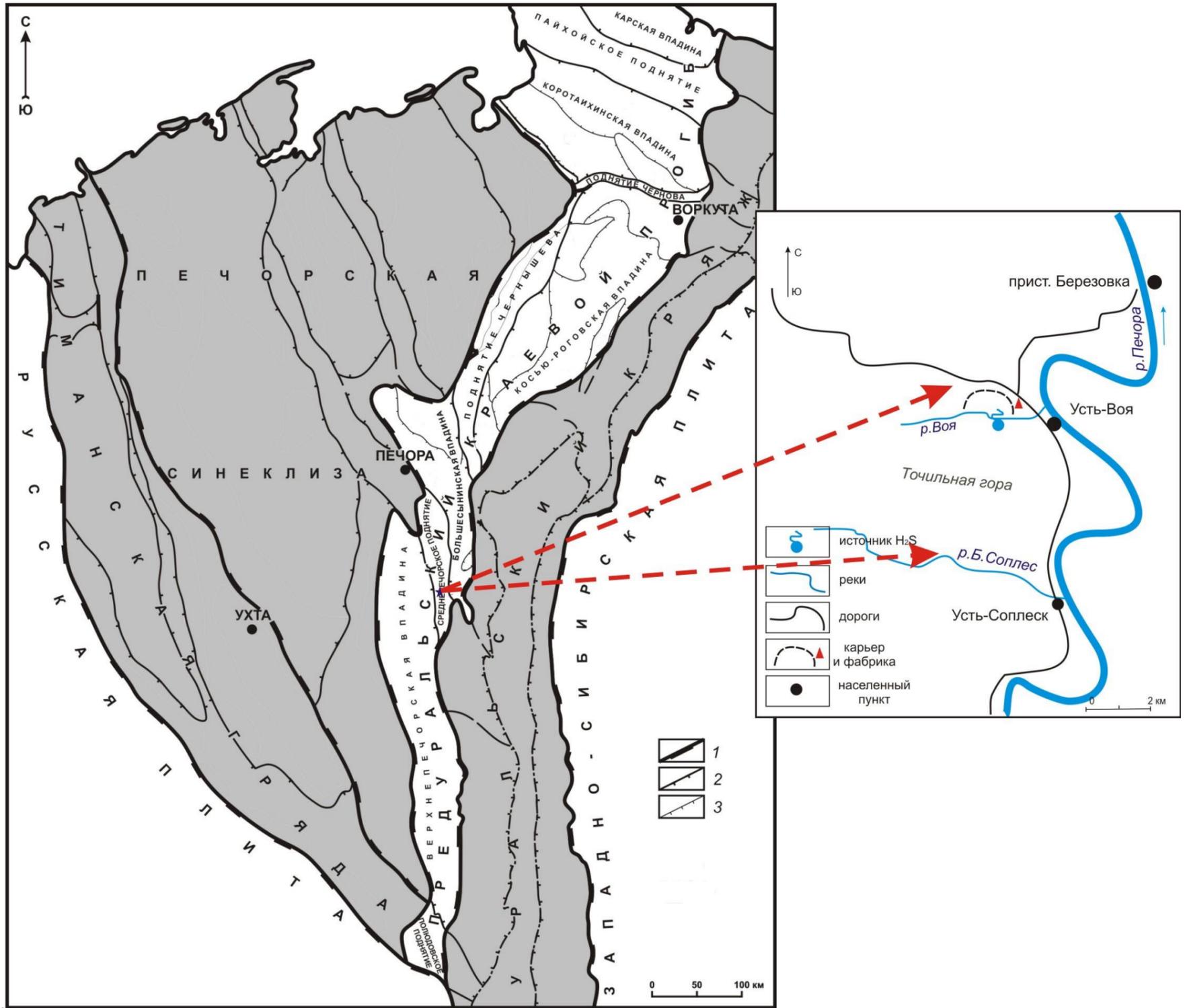


Рис. 1. Схема расположения объектов исследования

1 – границы тектонических элементов I порядка, 2 – границы тектонических элементов II порядка, 3 – границы тектонических элементов III порядка.

7. Завершается разрез пачкой желто-серых глин, мощностью до 1 м.

Вскрытие горных пород «Точильной горы» карьером (1936-1963 гг.) способствовало активизации процессов их выветривания. Проникновение обогащенных кислородом атмосферных и грунтовых вод явилось причиной трансформации химического состава подземных вод и вмещающих толщ, минералогических изменений пород. В настоящее время окисление органического вещества (ОВ) и рассеянных сульфидов в породах сопровождается заметным повышением концентрации сульфатов в водах, снижением величины pH с 2,9 до 3,2, что приводит к формированию купоросных сульфатно-кальциевых вод с высокими значениями Eh (+397...+399 мВ) [Рябинкина, Митюшева, Симакова, 2012].

Экспериментальная часть

Извлечение битума из пород проводилось по стандартной методике методом горячей экстракции [Задачи и методические..., 1986]. Раздробленная и растертая порода подвергалась экстракции хлороформом в аппарате Сокслета в течение 40 часов. Удаление элементной серы из битумоида достигалось в процессе экстракции добавлением в приемник губчатой меди.

Элементный состав битумов определяли на элементном анализаторе EA 1110 (CHNS-O): – массовой доли углерода и азота в твердых материалах в соответствии с **№ 88-17641-004-2016 (ФР.1.31.2016.23502)** «Почвы, грунты, донные отложения, торф и продукты его переработки, твердые материалы растительного, животного, природного и производственного происхождения, химические соединения. Методика измерений массовой доли азота, углерода, ОВ на элементном анализаторе EA 1110 (CHNS-O)»;

– массовой доли водорода – в соответствии с **методикой измерений № 88-17641-116-2011 (ФР.1.31.2011.10016)** «Методика измерений содержания водорода в твердых объектах методом газовой хроматографии на элементном анализаторе EA 1110 (CHNS-O)»;

– массовой доли кислорода – в соответствии с **методикой измерений № 88-17641-123-2011 (ФР.1.31.2011.10424)** «Методика измерений массовой доли кислорода в твердых объектах методом газовой хроматографии на элементном анализаторе EA 1110 (CHNS-O)».

Хлороформный экстракт (ХБА) разделен на асфальтены, смолы, углеводородную насыщенную и ароматическую фракции. Выделение углеводородной фракции осуществлялось на колонке с силикагелем размером 60*6 мм, в нижней части колонки дополнительно добавлялся 20% AgNO₃ на силикагеле. Элюент – *n*-гексан (5 мл).

Газохроматографический анализ (ГХ) выполнялся на приборе Кристалл-2000М. Колонка НР-5, 30 м*0,5 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0,25 мкм. Температура программировалась от 110 до 300°C, со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора и

детектора 300°C.

Хромато-масс-спектрометрические исследования насыщенных углеводородов проводились на приборе Shimadzu 2010 Ultra. Колонка HP-5, 30 м x 0,25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0,25 мкм. Температура программировалась от 110 до 300°C со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора 300°C, детектора – 250°C. Хроматограммы углеводородов получены по селективным ионам m/z 191 – гопанов; m/z 217 – для стеранов.

Исследования изотопного состава углерода (ИСУ, $\delta^{13}C_{орг}$, ‰) битумоидов, а также его отдельных фракций, производились с использованием масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermo), сопряжённого с элементным анализатором Flash EA. Погрешность измерений ИСУ составила 0,15‰. Значения $\delta^{13}C_{орг}$ даны в промилле относительно стандарта PDB при ошибке измерения $\pm 0,15\%$.

Результаты и их обсуждение

Содержание битума в породе составляет от 2,31 до 9,36% (табл. 1). Все изученные битумы полностью растворимы в хлороформе и представляют собой вязкое вещество от темно-коричневого до черного цвета, быстро затвердевающее на воздухе. По данным элементного анализа содержание С изменяется от 75,4 до 82%. Причем, образец с пониженным содержанием С отличается пониженной концентрацией Н (8,8 против 10,6%) и повышенным содержанием О (9,4 против 4,2–4,4%). В групповом составе битумов преобладают смолы и асфальтены. На долю асфальтенов приходится от 33,78 до 60,01%, на насыщенную фракцию - от 3 до 7,8%. Битумы относятся к классу асфальтитов.

Таблица 1

Литолого-геохимическая характеристика битумов Войского месторождения

| Образец | р. Б. Соплеск, обр. 12-1 | р. Б. Соплеск, обр. 10-5 | р. Воя, обр. 7-2 | р. Воя, т.н. 1 | |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|----------------|--------|
| Литология | песчаник | песчаник н/н | песчаник | песчаник н/н | |
| ХБА, % | 2,231 | 1,95 | 9,36 | 7,62 | |
| УВ, % | 4,88 | 6,12 | 5,10 | 6,19 | |
| Аг, % | 5,85 | 9,30 | 7,37 | 18,56 | |
| Асфальтены, % | 60,01 | 58,62 | 48,40 | 33,78 | |
| Элементный анализ | С, % | 74,5 | - | 81,6 | 82,7 |
| | Н, % | 8,80 | - | 10,60 | 10,60 |
| | О, % | 9,10 | - | 4,40 | 4,20 |
| | Н, % | 0,82 | - | 0,68 | 0,92 |
| $\delta^{13}C$, ‰ PDB | Битумоид | -28,61 | -28,84 | -28,83 | -28,95 |
| | УВ | -28,37 | -28,52 | -29,42 | -29,56 |
| | Аг | -27,88 | -27,89 | -28,12 | -27,98 |
| | асфальтены | -27,85 | -27,88 | -28,22 | -28,69 |

Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ битумоидов изменяются от -28,61 до -28,95‰, составляя в среднем -28,81‰. Полученные значения ИСУ битумов характерны для ОВ сапропелевого генезиса [Конторович, Богородская, Гольшев, 1985; Galimov, 2006]. По данным С.И. Гольшева, содержание C^{13} в битумах, широко распространенных на Сибирской платформе, изменяется в достаточно узком интервале (29,5-32‰) независимо от возраста и места отбора образцов [Гольшев, 2010]. Изотопный состав битумов из песков Атабаски равен 29,6-31,6‰. ИСУ отдельных фракций (углеводородной, ароматической, смол и асфальтенов) для всех исследованных образцов так же практически идентичен. Ароматическая фракция и асфальтены изотопно тяжелее, чем углеводородная часть и непосредственно сам битумоид.

К настоящему времени имеются данные об ИСУ нефтей и ОВ из отложений доманика Тимано-Печорской провинции [Бушнев, Бурдельная, Смолева, 2012; Бушнев, Бурдельная, Журавлев, 2017]; войские битумы обладают вполне сопоставимыми параметрами.

Анализ алифатической фракции методом ГХ показал высокую степень биодegradации, о чем свидетельствует полное отсутствие н-алканов и изопреноидов – соединений, разрушающихся в первую очередь в процессе биодegradации нефти (рис. 3). Данная картина характерна и для битумов Оклахома из бассейнов Ардмор и Анадарко [Lin et al., 1989] Сюкеевского месторождения (западная часть Татарии; P₂kz₂) [Курбский и др., 1991], и битумов пермского возраста Оленекского поднятия северо-востока Западной Сибири [Каширцев и др., 2010], и битумов месторождения Пасар Важдо (Индонезия) [Охотникова и др., 2016]. Известно, что биогенное окисление с участием микроорганизмов оказывает существенное влияние на распределение индивидуальных углеводородных компонентов.

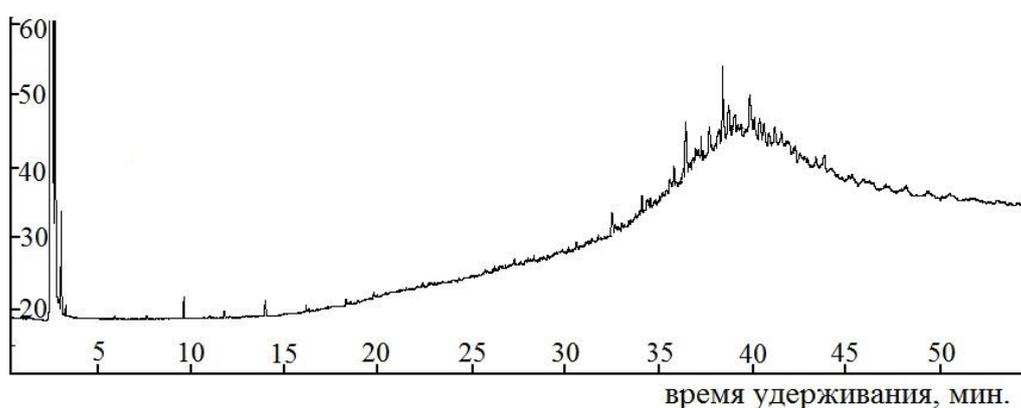


Рис. 3. Хроматограмма фракции насыщенных углеводородов битума Войского месторождения

Степень биодegradации настолько высока, что затронула даже стераны и гопаны. Построение масс-фрагментограмм (рис. 4) по характерным для стеранов и гопанов ионам показало отсутствие определяемых концентраций этих соединений.

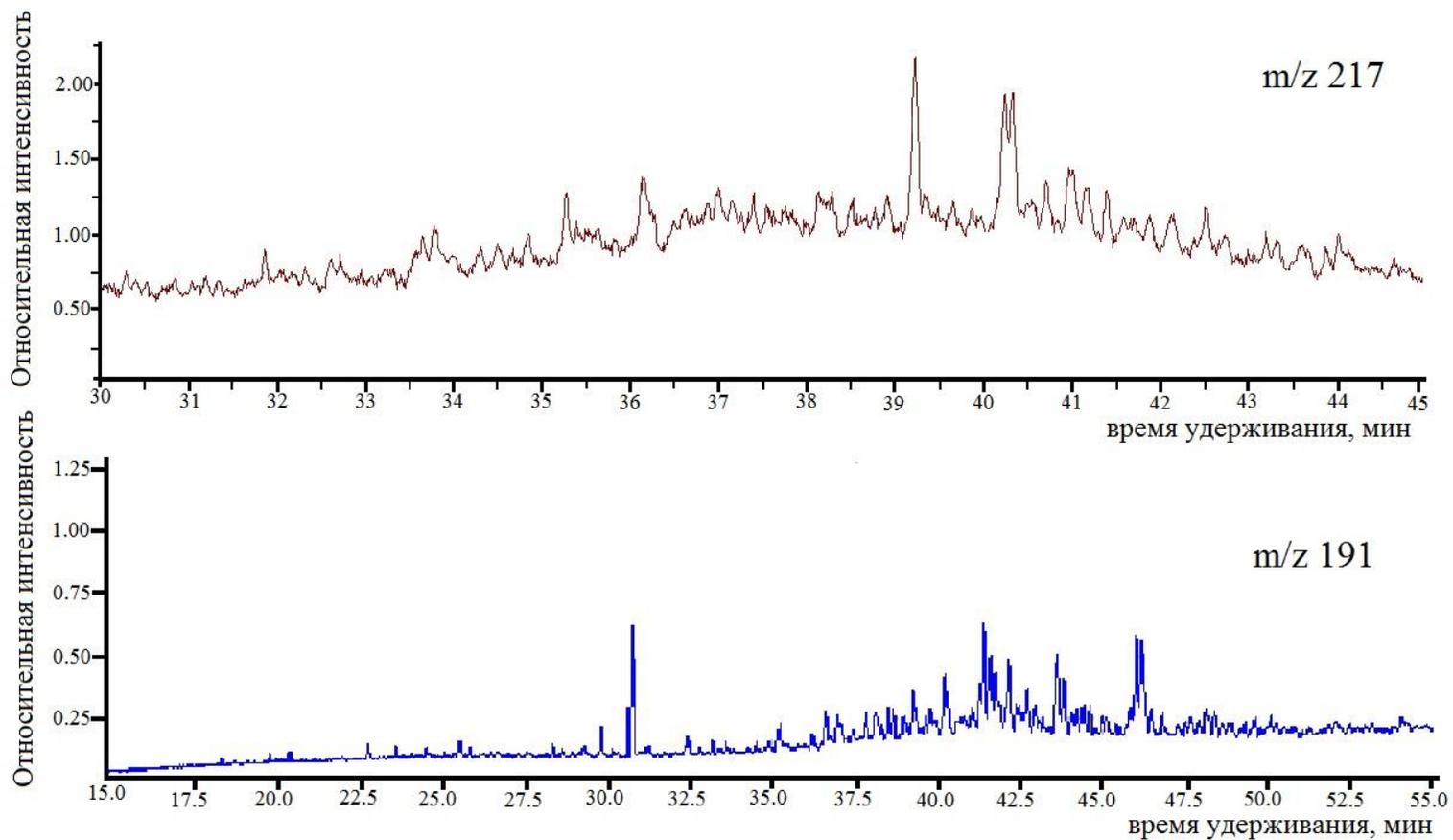


Рис. 4. Масс-хроматограммы фракции насыщенных углеводородов по селективным ионам m/z 217 (стераны) и m/z 191 (гопаны), обр. Б. Соплеск 12-1

Авторы, как и их предшественники [Марковский, 1966, 1967; Юдович, Чермных, Пучков, 1972; Гольдберг, 1981; Безруков, 1993; Бушнев, Черевко, Бурцев, 2000], считают войские битумы продуктом гипергенного преобразования нефтяной залежи. В раннем визе на стадиях седименто- и диагенеза из отложений *дельтового* комплекса сформировалось линзовидное песчаное тело, послужившее ловушкой для углеводородов, которая заполнилась очевидно на стадии диагенеза в раннем-среднем карбоне с образованием нефтяного месторождения. На границе позднего карбона и ранней перми при формировании Воя-Сопляской антиклинали произошли разрушение залежи и её вывод на дневную поверхность, что привело к окислению нефтей и формированию Войского месторождения твердых битумов. Отдельные исследователи считают, что битумы «Войского поля нельзя отнести к гипергенно измененным нефтям..., геохимический состав углеводородных систем войских битумов сформировался в специфических условиях глубоких горизонтов геологического разреза, а последующий прорыв к поверхности газоконденсатов с нарушением равновесного состояния при отделении летучих фракций привел уже к конденсированию асфальтово-смолистых компонентов в каменноугольных отложениях» [Готтих, Писоцкий, Мохов, 2014]. Однако, другие исследователи не исключают «поступления в коллектор дополнительных порций нефти в последующей геологической истории, например, в триасе», то есть как минимум две генерации битумов [Бушнев, Черевко, Бурцев, 2000]. Этой же точки зрения придерживаются и авторы, учитывая, что в результате структуроформирующих движений покрывка месторождения практически полностью размыва [Рябинкина, 2018]. В настоящее время нефтенасыщенные песчаники нижнего визе перекрываются полимиктовыми песчаниками пермского возраста.

Заключение

Таким образом, опираясь на полученные данные, можно заключить, что войские битумы относятся к классу асфальтитов. С момента выхода в зону гипергенеза битумы исследуемых пород претерпели сильнейшее микробиологическое окисление, приведшее к полному исчезновению алканов нормального и разветвленного строения и затронувшее углеводороды стеранового и гопанового рядов. По ИСУ битумы близки к ОВ и нефтям Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции.

Аналитические исследования проведены в ЦКП «Геонаука». Определение элементного состава битумов выполнено в экоаналитической лаборатории ИБ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар ведущим инженером-химиком Е.А. Тумановой на оборудовании ЦКП «Хроматография».

Исследования выполнены в рамках программы НИР «Геология, условия формирования и нефтегазоносность осадочных комплексов северо-востока Европейской части России, органическая геохимия нефтей и доманикитов», ГР № АААА-А17-117121270033-6.

Литература

Бахтизина Н.В. Освоение мировых ресурсов нетрадиционной нефти: вызовы для России // Стратегия развития экономики. – 2013. – №35 (224). – С. 30–35.

Безруков В.М. Твердые битумы и их связь с нефтегазоносностью и металлогеней // Диссертация ... кандидата геолого-минералогических наук. – Санкт-Петербург, 1993. – 141 с.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Журавлев А.В. Органическое вещество верхнедевонских отложений гряды Чернышева // Геохимия. – 2017. – №6. – С. 527–538. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0016752517060024>

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Смолева И.В. Фракционирование изотопов углерода при искусственном созревании органического вещества горючих сланцев в автоклаве в присутствии воды // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2012. – №5. – С. 15–18.

Бушнев Д.А., Черевко Н.К., Бурцев И.Н. Твердые битумы Войского месторождения // Химия твердого топлива. – 2000. – №4. – С. 64–70.

Гольшев С.И. Стабильные изотопы в нефтегазовой и рудной геологии: Избранные труды. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 2010. – 293 с.

Гольдберг И.С. Природные битумы СССР: (закономерности формирования и размещения). – Л.: Недра, 1981. – 195 с.

Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Мохов А.В. Условия формирования битумов Тимано-Печорской провинции (по результатам геохимических исследований) // Доклады академии наук. – 2014. – Т. 456. - №3. – С. 326–331. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0016752517060024>

Задачи и методические приемы битуминологических исследований / В.А. Успенский, О.А. Радченко, Л.С. Беляева, Л.И. Богородская, Т.Э. Баранова, П.А. Трушков, Е.С. Ларская, А.Р. Беликов. Н.Т. Кунаева. – Л.: Недра, 1986. – 223 с.

Каширцев В.А., Конторович А.Э., Иванов В.Л., Сафронов А.Ф. Месторождения природных битумов на северо-востоке Сибирской платформы (Российский сектор Арктики) // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. - №1. – С. 93–105.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Гольшев С.И. Закономерности фракционирования изотопов углерода в седикахитах // Геология и геофизика. –1985. – №9. – С. 34–42.

Курбский Г.П., Каюкова Г.П., Габитова Р.К., Нигмедзянова Л.З., Муталапова Р.И., Романов Г.В. Состав битумов западных районов Татарии // Геология нефти и газа. – 1991. – №10. – С. 31–34.

Марковский В.Н. О разрушающемся месторождении нефти в районе Средней Печоры // Вестник МГУ. Серия: Геология. – 1967. – №3. – С. 100–106.

Марковский Н.И. Окисленная нефть в отложениях палеодельты (История образования и разрушения) // Природа. – 1966. – № 10. – С. 106–109.

Основные направления развития угольной и горнорудной промышленности Республики Коми до 2020 года. – Министерство развития промышленности, транспорта и связи Республики Коми, 2011. – 64 с.

Охотникова Е.С., Ганеева Ю.М., Барская Е.Е., Романов Г.В., Юсупова Т.Н., Хусаинов В.Р., Башкирцева Н.Ю. Состав и физико-химические свойства природных битумов месторождения Пасар Ваджо (Индонезия) // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. - №5. – С. 448–453. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0028242116050142>

Рябинкина Н.Н. Роль газово-флюидных процессов в формировании залежей углеводородов в Печорском бассейне // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2018. – № 6.

Рябинкина Н.Н. Условия формирования и перспективы нефтегазоносности визейского терригенного комплекса Печорского бассейна. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 104 с.

Рябинкина Н.Н., Митюшева Т.П., Симакова Ю.С. Изменение глинистых пород в процессе выветривания (на примере нижнекаменноугольных пород Войского карьера) // Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества. Минералогическая кристаллография: материалы Международного семинара. – Сыктывкар: Геопринт, 2012. – С. 316–318.

Юдович Я.Э., Чермных В.А., Пучков В.Н. Геохимические особенности нижнекаменноугольных отложений Усть-Войского месторождения точильного камня // Геохимия осадочных формаций и поземных вод Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Труды Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. – Сыктывкар: Коми книжное издательство. – 1972. – Вып. 12. – С. 3–23.

Galimov E.M. Isotope organic geochemistry // Organic Geochemistry. – 2006. – Vol. 37. – P. 1200–1262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.009>

Lin L.H., Michael G.E., Kovachev G., Zhu H., Philp R.P., Lewis C.A. Biodegradation of tar-sand bitumens from the Ardmore and Anadarko Basins, Carter County, Oklahoma // Organic Geochemistry. – 1989. – Vol. 14. – №5. – P. 511-523. DOI: [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(89\)90031-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(89)90031-4)

Valyaeva O.V., Ryabinkina N.N., Ryabinkin S.V.

Institute of Geology of the Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IG Komi SC UB RAS), Syktyvkar, Russia, valyaeva@geo.komisc.ru, ryabinkina@geo.komisc.ru

VOYSK SOLID BITUMEN FIELD

We presented the results of detailed lithological and geochemical researches of the Voysk solid bitumen field of the Timan-Pechora Province, localized in Lower Visean sandstones of deltaic genesis. We considered the bitumens to the class of asphaltites by their elemental and group composition. By the methods of gas chromatography and chromato-mass spectrometry we confirmed that the bitumens had undergone intensive bacterial degradation. We studied the isotopic composition of carbon of both the bitumens and their individual fractions.

Keywords: natural bitumen, hydrocarbons-biomarkers, Lower Visean, carbon isotopy, Voysk bitumen field, Timan-Pechora Province.

References

Bakhtizina N.V. *Osvoenie mirovykh resursov netraditsionnoy nefti: vyzovy dlya Rossii* [Development of world resources of nonconventional oil: calls for Russia]. *Strategiya razvitiya ekonomiki*, 2013, no. 35 (224), p. 30-35.

Bezrukov V.M. *Tverdye bitумы i ikh svyaz' s neftegazonosnost'yu i metallogeniye* [Solid bitumens and their interrelation with oil-and-gas content and metallogeny]. *Dissertatsiya ... kandidata geologo-mineralogicheskikh nauk*. St. Petersburg, 1993, 141 p.

Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Smoleva I.V. *Fraktsionirovanie izotopov ugleroda pri iskusstvennom sozrevanii organicheskogo veshchestva goryuchikh slantsev v avtoklave v prisutstvii vody* [Fractionation of carbon isotopes at artificial organic substance maturing of combustible slates in the autoclave in the presence of water]. *Vestnik IG Komi NTS UrO RAN*, 2012, no 5, p. 15–18.

Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Zhuravlev A.V. *Organicheskoe veshchestvo verkhnedevonskikh otlozheniy gryady Chernysheva* [Organic matter content in Upper Devonian section of the Chernyshev Ridge]. *Geokhimiya*, 2017, no. 6, p. 527–538. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0016752517060024>

Bushnev D.A., Cherevko N.K., Burtsev I.N. *Tverdye bitумы Voyskogo mestorozhdeniya* [Solid bitumens of the Voysk field]. *Khimiya tverdogo topliva*, 2000, no. 4, p. 64–70.

Galimov E.M. *Isotope organic geochemistry // Organic Geochemistry*, 2006, vol. 37, p. 1200-1262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.009>

Gol'dberg I.S. *Prirodnye bitумы SSSR: (zakonomernosti formirovaniya p razmeshcheniya)* [Natural bitumens of the USSR: (constancy of formation and location)]. Leningrad: Nedra, 1981, 195 p.

Golyshev S.I. *Stabil'nye izotopy v neftegazovoy i rudnoy geologii* [Stable isotopes in oil and gas and ore geology]. *Izbrannyye trudy*. Novosibirsk: SNIIGGiMS, 2010, 293 p.

Gottikh R.P., Pisotskiy B.I., Mokhov A.V. *Usloviya formirovaniya bitumov Timano-Pechorskoy provintsii (po rezul'tatam geokhimicheskikh issledovaniy)* [Conditions of the bitumen formation in the Timan-Pechora Province: evidence from geochemical studies]. *Doklady akademii nauk*, 2014, vol. 456, no. 3, p. 326–331. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0016752517060024>

Kashirtsev V.A., Kontorovich A.E., Ivanov V.L., Safronov A.F. *Mestorozhdeniya prirodnykh bitumov na severo-vostoke Sibirskoy platformy (Rossiyskiy sektor Arktiki)* [Bitumen fields in the northeastern of the Siberian Platform (Russian Arctic area)]. *Geologiya i geofizika*, 2010, vol. 51, no. 1, p. 93–105.

Kontorovich A.E., Bogorodskaya L.I., Golyshev S.I. *Zakonomernosti fraktsionirovaniya izotopov ugleroda v sedikakhitakh* [Constancy of fractionation of carbon isotopes in sedikakhits]. *Geologiya i geofizika*, 1985, no. 9, p. 34–42.

Kurbanskiy G.P., Kayukova G.P., Gabitova R.K., Nigmedzyanova L.Z., Mutalapova R.I.,

Romanov G.V. *Sostav bitumov zapadnykh rayonov Tatarii* [Bitumens composition of the western regions of Tataria]. *Geologiya nefi i gaza*, 1991, no. 10, p. 31–34.

Lin L.H., Michael G.E., Kovachev G., Zhu H., Philp R.P., Lewis C.A. Biodegradation of tar-sand bitumens from the Ardmore and Anadarko Basins, Carter County, Oklahoma. *Organic Geochemistry*, 1989. vol. 14, no. 5, p. 511–523. DOI: [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(89\)90031-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(89)90031-4)

Markovskiy N.I. *Okislennaya nef' v otlozheniyakh paleodel'ty (Istoriya obrazovaniya i razrusheniya)* [The oxidized oil in deposits of a paleodelta (History of formation and destruction)] *Priroda*, 1966, no. 10, p. 106–109.

Markovskiy V.N. *O razrushayushchemsya mestorozhdenii nefi v rayone Sredney Pechory* [About the collapsing oil field near Middle Pechora]. *Vestnik MGU. Seriya: Geologiya*, 1967, no. 3, p. 100–106.

Okhotnikova E.S., Ganeeva Yu.M., Barskaya E.E., Romanov G.V., Yusupova T.N., Khusainov V.R., Bashkirtseva N.Yu. *Sostav i fiziko-khimicheskie svoystva prirodnykh bitumov mestorozhdeniya Pasar Vadzho (Indoneziya)* [Composition and physicochemical properties of bitumen from the Pasar Wajo field (Indonesia)]. *Neftekhimiya*, vol. 56, no. 5, p. 448–453. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0028242116050142>

Osnovnye napravleniya razvitiya ugol'noy i gornorudnoy promyshlennosti Respubliki Komi do 2020 goda [The main directions of development of coal and ore mining industry of the Komi Republic till 2020]. *Ministerstvo razvitiya promyshlennosti, transporta i svyazi Respubliki Komi*, 2011, 64 p.

Ryabinkina N.N. *Rol' gazovo-flyuidnykh protsessov v formirovani zalezhey uglevodorodov v Pechorskoy basseynе* [The role of gas-fluid processes in the formation of hydrocarbon deposits in the Pechora Basin]. *Vestnik IG Komi NTS UrO RAN*, 2018, no. 6,

Ryabinkina N.N. *Usloviya formirovaniya i perspektivy neftegazonosnosti vizeyskogo terrigenogo kompleksa Pechorskogo basseyna* [Conditions of formation and prospect of oil-and-gas content of a Visean terrigenous section of the Pechora Basin]. *Ekaterinburg: UrO RAN*, 2006, 104 p.

Ryabinkina N.N., Mityusheva T.P., Simakova Yu.S. *Izmenenie glinistyykh porod v protsesse vyvetrivaniya (na primere nizhnecamennougol'nykh porod Voyskogo kar'era)* [Change of clay breeds in the course of aeration (on the example of Lower Carboniferous species of the Voysk pit)]. *Kristallichesкое i tverdoe nekristallichesкое sostoyanie mineral'nogo veshchestva. Mineralogicheskaya kristallografiya: materialy Mezhdunarodnogo seminara, Syktyvkar: Geoprint*, 2012, p. 316–318.

Yudovich Ya.E., Chermnykh V.A., Puchkov V.N. *Geokhimicheskie osobennosti nizhnecamennougol'nykh otlozheniy Ust'-Voyskogo mestorozhdeniya tochil'nogo kamnya* [Geochemical features of the Lower Carbon deposits of the Ust-Voi field of the grinding stone]. *Geokhimiya osadochnyykh formatsiy i pozemnykh vod Timano-Pechorskoy neftegazonosnoy provintsii. Trudy In-ta geologii Komi filiala AN SSSR, Syktyvkar: Komi knizhnoe izdatel'stvo*, 1972, no. 12, p. 3–23.

Yudovich Ya.E., Chermnykh V.A., Puchkov V.N. *Geokhimiya osadochnyykh formatsiy i pozemnykh vod Timano-Pechorskoy neftegazonosnoy provintsii* [Geochemistry of sedimentary sections and shallow waters of the Timan-Pechora oil-and-gas Province]. *Trudy In-ta geologii Komi filiala AN SSSR, Syktyvkar: Komi knizhnoye izdatel'stvo*, 1972, no. 12, p. 3–23.

Zadachi i metodicheskie priemy bituminologicheskikh issledovaniy [Tasks and methodical approach of bitumen researches]. V.A. Uspenskiy, O.A. Radchenko, L.S. Belyaeva, L.I. Bogorodskaya, T.E. Baranova, P.A. Trushkov, E.S. Larskaya, A.R. Belikov, N.T. Kunaeva, *Leningrad: Nedra*, 1986, 223 p.