Моделирование химических и экологических процессов

УДК 541.15:541.183:620.3 DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23002

Анализ и идентификация биомаркеров в составе нефти: происхождение нефти месторождения Гюнашли в Республике Азербайджан

***М. К. Исмаилова*[1]✉, *И. И. Мустафаев*[1]**

[1]Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, Баку, Республика Азербайджан, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Поступила в редакцию: 01.10.2022 г.; после доработки: 21.11.2022 г.; принята в печать: 24.11.2022 г.

Аннотация – В статье представлены результаты исследования содержания металлопорфиринов в составе сырой нефти из платформ № 8 и № 14 Гюнашлинского месторождения в Республике Азербайджан методами ИК-, УФ-спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса. Этими методами в составе изученных образцов Гюнашлинской нефти не обнаружен металлопорфирин, являющийся биомаркером. Выявлено, что образцы нефти до и после гамма-облучения также не содержат металлопорфиринов. Этот показатель может использоваться при установлении генезиса нефти. Сделан вывод об абиогенном синтезе углеводородов Гюнашлинской нефти.

Ключевые слова: сырая нефть, платформа, электронный парамагнитный резонанс, гамма-облучение, биомаркер.

Simulation of chemical and ecological processes

UDC 541.15:541.183:620.3 DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23002

Analysis and identification of biomarkers in the composition of petroleum: the oil origin of the Gunashli deposit in the Republic of Azerbaijan

***Mehpara K. Ismayilova*[1]✉, *and Islam I. Mustafayev*[1]**

[1]Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Received: October 1, 2022; Revised: November 21, 2022; Accepted: November 24, 2022

Abstract – The article presents the results of a study of the content of metal porphyrins in the composition of crude oil from platforms No 8 and No 14 of the Gunashli oilfield in Republic of Azerbaijan using IR, UV spectroscopy and electron paramagnetic resonance. By means of these methods, it was not detected metal porphyrin, which is a biomarker in the composition of the studied samples of Gunashli crude oil. It was found that oil samples before and after gamma irradiation also do not contain metal porphyrins. This indicator can be used to determine the genesis of oil. A conclusion is made about the abiogenic synthesis of hydrocarbons from the Gunashli oil.

Keywords: crude oil, platform, electron paramagnetic resonance, gamma irradiation, biomarker.

ВВЕДЕНИЕ

Долгое время центральным вопросом в проблеме происхождения нефти и газа являлся выбор между органической и минеральной теорий образования углеводородов (УВ) [1–3]. Согласно учению В.И. Вернадского углерод биосферы имеет космическое происхождение и поступает на Землю из Галактики [3].

Вопрос о происхождении нефти и возраста нефти, а также обнаружением в составе различных образцов нефти нуклида ^{14}C как естественного, так и искусственного образования дискутировался в работах [4, 5]. Изотоп ^{14}C имеет период полураспада 5730 лет и обычно поступает в подземные воды с воздухом атмосферы, где образуется под действием космических нейтронов по реакции $^{14}N(n,p)^{14}C$ [6]. В работе [4] изотоп ^{14}C обнаружен в составе различных образцов нефти морского месторождения Гуаймес в Калифорнийском заливе. Наличие ^{14}C и еще одного радиоактивного нуклида – трития ^{3}H с периодом полураспада 12,43 лет установлено на нефтяных месторождениях [5].

Удовлетворительно объяснить причину наличия в нефти короткоживущих изотопов углерода и водорода современная наука не может. Так что, проблему происхождения нефти считать решенной пока нельзя.

На протяжении прошлого века по вопросу генезиса УВ между «органиками» и «неорганиками» не прекращались споры. Однако к настоящему времени сторонниками неорганической теории накоплено большое число фактов, которые доказывают, что УВ могут образоваться в реакциях абиогенного синтеза. Возникшие УВ поднимаются к поверхности, где, заполняя ловушки в породах-коллекторах, создают залежи нефти и газа. Одной из этих работ является гипотеза Томаса Голда. Автор допускал, что глубинный метан, исходящий из мантии Земли может частично перерабатываться при участии микроорганизмов глубокой горячей биосферы, что, по его мнению, должно объяснять наличие биомаркеров в составе нефти [7].

Факты, полученные на сверхглубоких месторождениях нефти, свидетельствуют в пользу представлений о глубинном происхождении нефти. Поскольку химические потенциалы всех биотических молекул уступают химическому потенциалу метана, то такие углеводороды не могут самообразоваться из любых биотических молекул. [8].

Эксперименты российских, американских, западноевропейских и китайских учёных [7] показали что, присутствие биомаркеров в различных образцах природной нефти может быть связано не с их органическим происхождением, а с накоплением в ходе фильтрации через осадочные слои, содержащие органические вещества [8].

Е.Е. Кожевникова в своих трудах наличие металлопорфирина в качестве биомаркера связывает с органическим происхождением нефти. Наличие металлопорфиринов указывает на связь нефтей с живыми организмами, имеющими в своем составе порфирины, переходящие на стадии диагенеза в металлопорфирины [9].

Порфириновые циклы входят в различные биологические системы [10]. Ряд авторов [11–16] изучали металлопорфирин в составе сырой нефти спектроскопическими методами.

Наиболее распространенными типами металлопорфиринов в нефти являются этио- и дезоксофиллоэритроэтиопорфирины (ДФЭП). В работе [17] для оценки содержания этиопорфиринов использован метод масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией / ионизацией (MC MALDI). Установлено, что порфирины этио-серии состоят из гомологов C_{26} – C_{39} с максимальным содержанием гомолога C_{31}, содержащего 11 атомов углерода в алкильных заместителях. Порфирины ДФЭП-серии состоят из гомологов C_{28} – C_{41}, также с максимальным содержанием гомолога C_{31}, содержащего 9 атомов углерода в алкильных заместителях [17].

Целью этой статьи является анализ и идентификация биомаркера в составе сырой нефти из Гюнашлинского месторождения с помощью инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии и метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) до и после облучения образцов.

В настоящей работе представлены сравнительные результаты, полученные из ИК и УФ спектров Гюнашлинской сырой нефти (ПЛ) № 8 и 14. При помощи ЭПР исследованы парамагнитные радикалы в нефтяных образцах до и после облучений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

УФ-спектры исследованных образцов регистрировали на спектрофотометре CARY 50 UV-VIS *(*Varian*,* USA) в диапазоне волновых чисел (200 – 800 нм). Отнесение полос полученных спектров проводилось, как описано в работе [18].

ИК-спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на Фурье-спектрометре VARIAN 640–FTIR в диапазоне волновых чисел (4000 – 400 $см^{-1}$). Отнесение полос полученных спектров проводилось, как описано в работе [19].

Для повышения точности идентификации данные ИК-спектроскопии комбинируют с данными ЭПР-спектроскопии.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) используется для изучения парамагнитных центров (ионов металлов и радикалов), участвующих в химических процессах. Экспериментальные исследования были получены с помощью ЭПР (“Bruker” EMX micro X) при комнатной температуре. Параметры для измерения сигнала: частота микроволны 9,87 ГГц, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 5 ГГц, ширина развертки 100 ГГц, микроволновая мощность 2,2 мВт.

Образцы сырой нефти по 0,01 – 0,025 г, помещенные в ампулы и запаянные в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике ^{60}Co типа МРХ g-30 при мощности дозы $dD_\gamma/dt = 0{,}12$ Гр/сек. в вакууме.

В качестве сырой нефти использовались образцы сырой нефти из месторождения Гюнашли платформы (ПЛ) № 8 и 14), Азербайджан. Азери-

Чираг-Гюнешли – группа шельфовых нефтегазоконденсатных месторождений Азербайджана в южной акватории Каспийского моря, в 90 км к востоку от Баку. Относится к Южно-Каспийскому нефтегазоносному бассейну.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В различных образцах нефти металлопорфирины присутствуют в основном в форме комплексов с металлами. В условиях седиментогенеза и диагенеза осадков происходит замена в молекулах порфиринов на ионы ванадила с образованием ванадиловых (VOp) или никеля с образованием никелевых порфиринов (Nip). Металлопорфирины имеют особое значение среди нефтяных гетероатомных биомаркеров, несмотря на их относительно низкую долю в составе как исходной биомассы, так и нафтидов. Многие параметры металлопорфириновых нефтей контролируются в основном генетическим типом органических веществ [9].

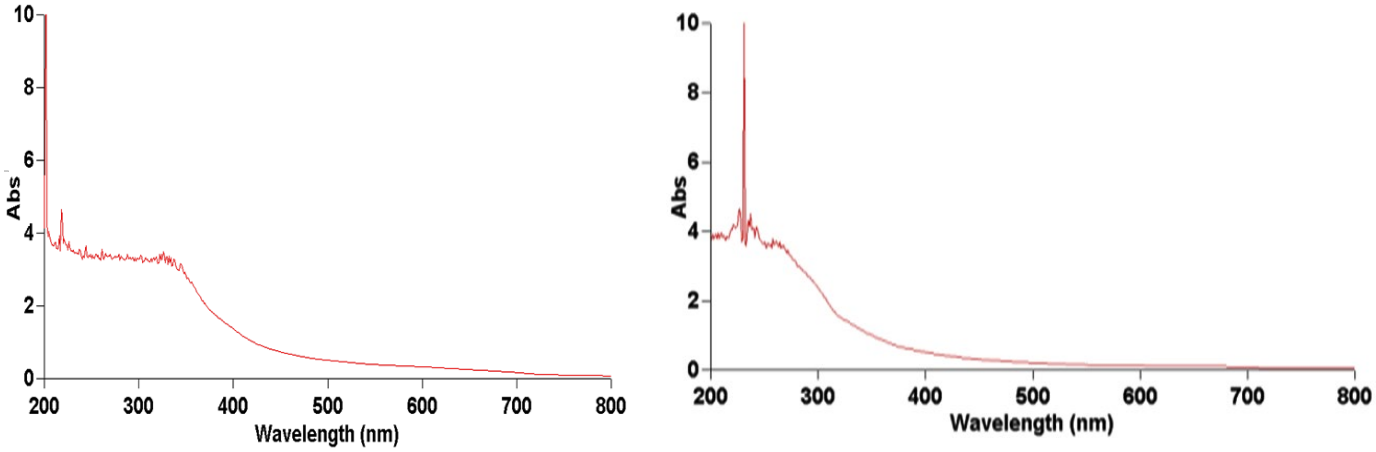
Процессы биодеградации существенно не изменяют первоначальный состав металлопорфиринов и, во всяком случае, не приводят к их новообразованию, что позволяет отнести их к достаточно корректным генетическим показателям.

Исследования нефти методами ИК- и УФ-спектроскопии

В ультрафиолетовой области получены спектры поглощения ароматических углеводородов Гюнашлинских нефтей. УФ-спектры при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 200 – 800 нм представлены на рисунках 1 a и b. Из рисунка 1 видно, что УФ-полосы поглощений относятся к бензолу и его производным [18].

Характерные полосы поглощения для порфирина (λ = 380 – 420 нм) [20] не наблюдались в УФ-спектрах сырой нефти из ПЛ № 8 и 14. В работе [20] показано, что характерные УФ полосы поглощения в областях 515 – 527 нм, 563 – 575 нм и 528 – 537 нм подтверждают наличие координационной связи между металлом и атомами азота в полости порфиринового кольца. В УФ-спектрах исследованных нефтей (рис. 1 a и b) вышеуказанные полосы поглощения, характерные для металлопорфиринов, не наблюдаются.

ИК-спектры поглощения сырых нефтей из ПЛ № 8 и 14 при комнатной температуре в диапазоне частот 4000 – 400см$^{-1}$ представлены на рисунках 2 a и b. В ИК-спектре нефти из ПЛ № 8 (рис. 2a) интенсивные полосы при 2924 и 2849 см$^{-1}$ принадлежат антисимметричным $\nu_{as}(CH_3)$ и симметричным $\nu_s(CH_3)$ колебаниям метильных групп, а полосы при 1376 и 1460 см$^{-1}$ – (CH_2) колебаниям метиленовых звеньев. Полоса при 1460 см$^{-1}$ принадлежит ножничным деформационным колебаниям групп $\delta(CH_2)$. Поглощение в области 3000 – 2800 см$^{-1}$ сохраняется у всех типов алифатических углеводородов. Это означает, что исходный продукт в основном состоит из алифатических углеводородов. Слабая полоса 1605 см$^{-1}$ принадлежит C=C валентным колебаниям ароматического кольца.

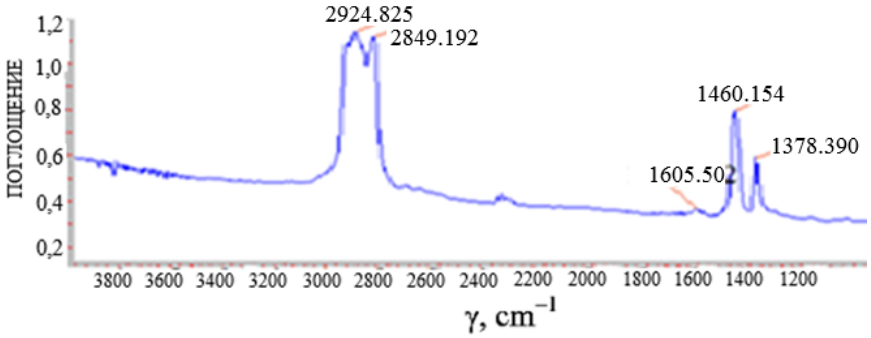


(a) (b)

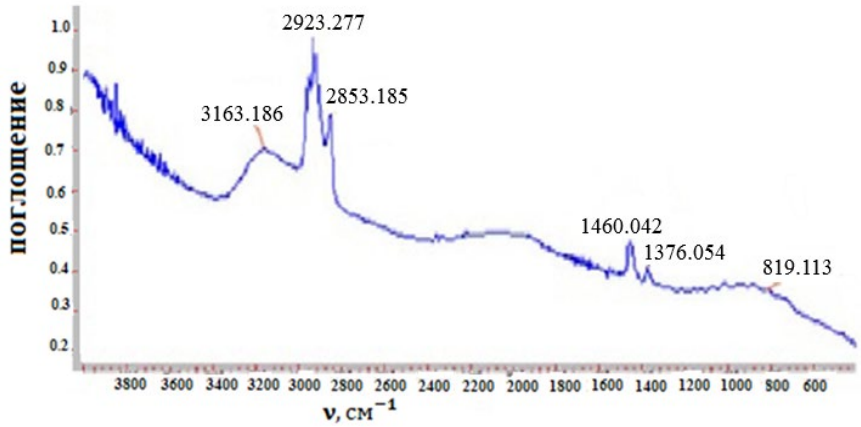
Рис. 1. УФ-спектры сырых нефтей Гюнашлинского месторождения: a) из ПЛ №8; b) из ПЛ №14.

Fig. 1. UV spectra of crude oils from the Gunashli field: a) from platform No. 8; b) from platform No. 14.

В ИК-спектре нефти из ПЛ № 14 (рис. 2b) интенсивные полосы при 2923 и 2853 $см^{-1}$ принадлежат антисимметричным $\nu_{as}(CH_3)$ и симметричным $\nu_s(CH_3)$ колебаниям метильных групп, а полосы при 1376 и 1463 $см^{-1}$ – (CH_2) колебаниям метиленовых звеньев. Полоса при 1463 $см^{-1}$ принадлежит ножничным деформационным колебаниям групп $\delta(CH_2)$.



(a)



(b)

Рис. 2. ИК-спектры поглощения исследованных сырых нефтей Гюнашлинского месторождения: a) из ПЛ № 8; b) из ПЛ № 14.

Fig. 2. IR absorption spectra of the studied crude oils from the Gunashli field: a) from platform No. 8; b) from platform No. 14

В ИК-спектре нефти из ПЛ №14 (рис. 2b) интенсивные полосы при 2923 и 2853 $см^{-1}$ принадлежат антисимметричным $\nu_{as}(CH_3)$ и симметричным $\nu_s(CH_3)$ колебаниям метильных групп, а полосы при 1376 и 1463 $см^{-1}$ – (CH_2) колебаниям метиленовых звеньев. Полоса при 1463 $см^{-1}$ принадлежит ножничным деформационным колебаниям групп $\delta(CH_2)$. В ИК-спектре нефти из ПЛ №14 присутствует полоса 3163 $см^{-1}$, которая принадлежит аренам. Это означает, что в составе нефти из ПЛ № 14 присутствуют как алифатические, так и ароматические углеводороды.

В работе [20] показано, что полосы поглощений, характеризующие наличие полярных групп (C=O, –OH, $–NH_2$, –COOR) в боковых ответвлениях порфириновой молекулы, проявляются в областях соответственно при 1705 $см^{-1}$, 3360 – 3475 $см^{-1}$, 3214 – 3247 $см^{-1}$ и 1729 – 1736 $см^{-1}$. Из рисунков 2 a и b видно, что полосы, принадлежащие металлопорфирину отсутствуют.

Исследование нефти методом ЭПР

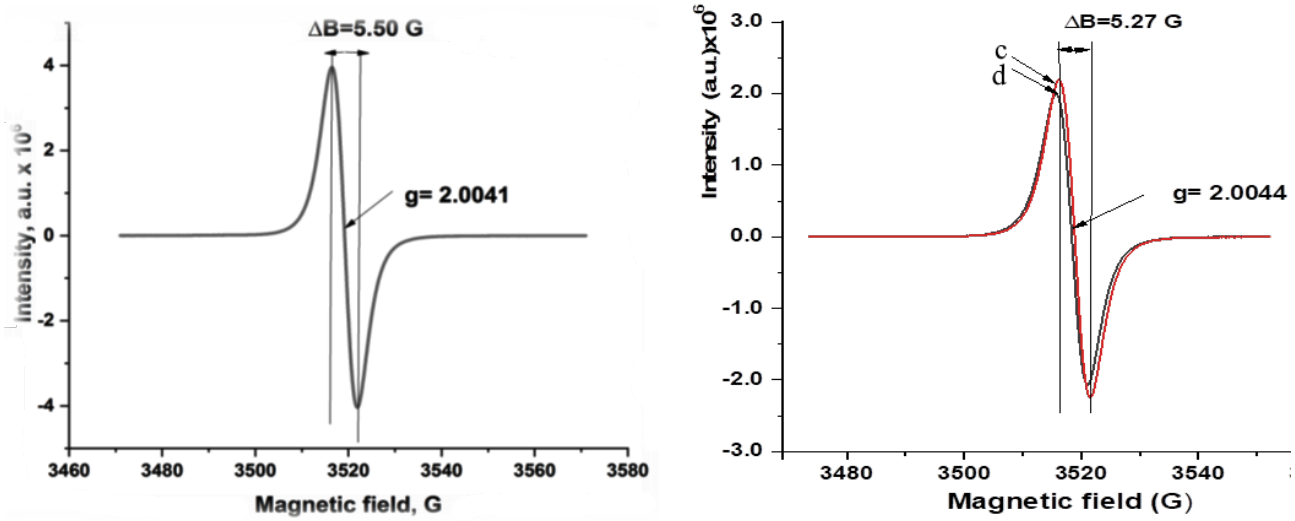
В работах [21–24] авторы обсуждали деградацию нефти различных месторождений (бразильской, колумбийской и аравийской нефти) методом ЭПР. По мнению авторов, процесс фотодиссоциации под действием света ультрафиолетовой и видимой части спектра, начинающийся с образования атомарного кислорода, в дальнейшем приводит к образованию свободных радикалов, их рекомбинации, переорганизации и разрушению ароматических соединений, в частности, порфириновых комплексов. Наблюдение с помощью методов ЭПР за парамагнитными центрами (образовавшимися в нефти свободными радикалами (СР) позволяет прослеживать изменения в молекулярной структуре порфириновых комплексов под действием света, что было подтверждено в работе [24].

Парамагнитные ванадильные комплексы являются чувствительными внутренними зондами для качественного и количественного изучения структурных превращений асфальтенов сырой нефти. Неочищенная нефть с берегов Мексиканского залива в Луизиане и Флориде показала наличие спектров электронного магнитного резонанса, характерных для органических свободных радикалов, а также ионных переходных металлов, преимущественно железа(III) и марганца(II). Были выделены два типа органических радикалов: радикалы асфальтенов, обычно встречающиеся в сырой нефти ($g = 2{,}0035$) и радикалы нового типа, возникающие в результате преобразований нефти в окружающей среде ($g = 2{,}0041$). Чистые асфальтеновые радикалы резонансно стабилизированы над полиароматической структурой, стабильны на воздухе и являются результатом взаимодействия окисленных ароматических углеводородов с ионными центрами металлов [22].

Российскими учеными методом ЭПР было найдено, что при дозе гамма-излучения, равной $3 \cdot 10^5$ Гр, в составе тяжелой нефти концентрация СР возрастает более, чем в 2,5 раза [25]. Найдено, что в процессе облучения асфальтены в нефти подвергаются деалкилированию с образованием активных радикалов, которые могут быть использованы в качестве инициаторов

радикальной полимеризации [26]. Облучение, по-видимому, может активировать первоначальные стабильные радикалы.

В настоящей работе природная нефть из Гюнашлинского месторождения подвергалась гамма-облучению до 260 кГр. Спектры ЭПР регистрировались до и после гамма-облучения. На рисунках 3 a и b представлены спектры ЭПР образцов сырой нефти из ПЛ № 8 и 14, полученные при комнатной температуре. Представленные спектры ЭПР являются характерными для органических свободных радикалов $^{\bullet}$C–H, обычно встречающихся в сырой нефти. Были выделены два типа органических радикалов: с g = 2,0041 (ПЛ № 8) и с g = 2,0044 (ПЛ № 14). Разница, по-видимому, объясняется разным количеством ароматических соединений в составе изученных образцов природной нефти. Сравнение ИК-спектров (рис. 2a и b) показывает наличие аренов в составе природной нефти из ПЛ № 14, что влияет на величину g-фактора.



(a) (b)

Рис. 3. ЭПР спектр a) – сырой нефти из ПЛ № 8; b) – сырой нефти из ПЛ № 14: c) до облучения; d) после облучения.

Fig. 3. EPR spectrum of crude oil from platform No 8.

В таблице представлены вычисленные значения g-фактора и ширины линий (ΔB) ЭПР-спектров образцов нефти в зависимости от дозы облучения.

Таблица. Значения g-фактора и ширины линий (ΔB) в зависимости от дозы облучения

Table. Values of the g-factor and line width (ΔB) depending on the radiation dose

№	Доза облучения, кГр	Значение g-фактора		ΔB (ширина линий)	
		Нефть из ПЛ, №8	Нефть из ПЛ, №14	Нефть из ПЛ, №8	Нефть из ПЛ, №14
1	0	g = 2,0041	g = 2,0044	5,50	5,27
2	50	g = 2,0041	g = 2,0044	5,50	5,27
3	100	g = 2,0041	g = 2,0044	5,50	5,27
4	150	g = 2,0041	g = 2,0044	5,50	5,27
5	200	g = 2,0041	g = 2,0044	5,50	5,27
6	250	g = 2,0041	g = 2,0044	5,50	5,27

Исследования показали, что с увеличением дозы гамма-облучений значение g-фактора и ΔB не изменяется (таблица) в облученных различных образцах нефти ПЛ № 8 и 14 из Гюнашлинского месторождения. Результаты работы свидетельствует о том, что в спектрах ЭПР присутствует линия СР, однако сигналы от ванадил-порфириновых комплексов не наблюдаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По спектрам ЭПР Х-диапазона определены парамагнитные центры в образцах нефти Гюнашлинского месторождения и g-фактор СР.

Показано, что применительно к асфальтенам ЭПР-спектроскопия способна предоставить информацию как о стабильных «свободных» радикалах, связанных с полиароматическим конденсированным ядром молекулы асфальтенов, так и о ванадилпорфириновых парамагнитных комплексах в целом. Метод ЭПР целесообразно применять для обнаружения свободных органических радикалов и металлопорфирина в составе сырой и облученных нефтей.

Методами УФ-, ИК-Фурье-спектроскопии и ЭПР показано, что в исследованных образцах Гюнашлинской нефти как из ПЛ № 8, так и из ПЛ № 14 биомаркер металлопорфирин не обнаружен.

Проведенные исследования позволяют сделать общий вывод, что происхождение Гюнашлинской нефти относится к абиогенному синтезу. Кроме того, современная наука пока не знает ни одной бактерии, которая действительно способна генерировать алканы: n-C_{11} – n-C_{22}, фитан, пристан и ароматические углеводороды [27–34].

Изучение соединений такого типа важно как для более детальной характеристики состава углеводородов нефти, так и для понимания процессов нефтеобразования в разных условиях.

Абиогенные гипотезы можно разделить на слабые и сильные. В слабых абиогенных гипотезах утверждается, что скорость создания и накопления углеводородов соответствует скоростям накопления в биогенных теориях образования нефти. Сильные абиогенные гипотезы предполагают, что нефть формируется со значительно бóльшими скоростями (в десятки тысяч раз быстрее, чем в биогенных теориях) [35]. Повышенный уровень радиоактивности пород земной коры, а также появление мощных геохимических аномалий во время бомбардировки кометами обусловили формирование нефти [36]. В более ранних работах показано образование ароматических углеводородов под влиянием гамма-кванта, в присутствии наноструктурированной бентонитовой глины [37–43]. На основе исследований предполагается, что Гюнашлинская нефть формировалась со значительно бóльшими скоростями за счет ионизирующих излучений.

Проведенные исследования могут способствовать созданию теоретических основ абиогенной концепции формирования скоплений углеводородного сырья, позволяющей объяснить изменчивость состава добываемой нефти, а также факты присутствия в нефтях радиоактивного изотопа ^{14}C.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests

Список литературы:

1. Баренбаум А.А.(2010) . *Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии.* М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ».
2. Баренбаум А.А. (2014). Научная революция в проблеме происхождения нефти и газа. Новая нефтегазовая парадигма. *Георесурсы*. *59*(4), 3–9.
3. Вернадский В.И. (2001). *Химическое строение биосферы Земли и ее окружения.* М: Наука.
4. Kalmytkov St.N., Sapozhnikov Yu.A., Golubov B.N.(1999). Artificial radionuclides in oils from the underground nuclear test site (Perm's region, Russia), *Czech. J. of Phys. 49*(1), 91–95.
5. Peter J. M., Peltonen P., Scott S.D. et al.(1991) .On possible relationship between gas-hydrates and submarine groundwater. *Geology,* 19, 253–256.
6. Ферронский В.И., Поляков В.А., Романов В.В.(1984). *Космогенные изотопы гидросферы.* М: Наука.
7. Glasby G.P. Geoffrey P. (2006). Abiogenic Origin of Hydrocarbons: An Historical Overview, *Resource Geology, 56*(1), 83–96.
8. Иванов К.С. (2018). О возможной максимальной глубине нахождения месторождений нефти. *Известия Уральского государственного горного университета : научный журнал. 52*(4), 41–49.
9. Кожевникова Е.Е.(2020) . *Геология и геохимия нефти и газа*. Пермь: ПГНУ
10. Хьюи Дж. (1987). *Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность.* М.: Химия.
11. Gourier D., Delpoux O., Bonduelle A. et al. (2010). EPR, ENDOR, and HYSCORE Study of the Structure and the Stability of Vanadyl-Porphyrin Complexes Encapsulated in Silica: Potential Paramagnetic Biomarkers for the Origin of Life. *J Phys Chem B. 114*(10), 3714–3725.
12. Zheng F., Zhang Y., Zhang Y. et al. (2021).Aggregation of petroporphyrins and fragmentation of porphyrin ions: Characterized by TIMS-TOF MS and FT-ICR MS , *Fuel* , *289*, 119889.
13. Makinen M.W., Mustafi D. (1995).The vanadyl ion: molecular structure of coordinating ligands by electron paramagnetic resonance and electron nuclear double resonance spectroscopy. *Met Ions Biol Syst., 31*, 89–127.
14. Liu H. , Mu J., Wang Z.et al. (2015).Characterization of Vanadyl and Nickel Porphyrins Enriched from Heavy Residues by Positive-Ion Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* , *29*(8) , 4803–4813. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00763.
15. Tayeb K., Delpoux O., Barbier J. et al.(2015). Applications of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy to the Identification of Vanadyl Complexes in Asphaltene Molecules. Part 1: Influence of the Origin of the Feed. *Energy & Fuels, 29*(7), 4608–4615.
16. Mamin G.V., Gafurov M.R., Yusupov R.V. et al. (2016). Toward the asphaltene structure by electron paramagnetic resonance relaxation studies at high fields. *Energy & Fuels*. *30*(9), 6942–6946. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00983.
17. Миникаева С.Н., Якубов М.Р., Харлампиди Х.Э. (2010). Особенности концентрирования и экстракции природных порфиринов из смол и асфальтенов тяжелой нефти. *Вестник Казанского Технологического Университета*, 9, 568–578.
18. Свердлова О.В. (1985). *Электронные спектры в органической химии.* Л.: Химия.

19. Mayers R.A. (2007). *Encyclopedia of analytical chemistry*. Chichester: John Wiley&Sons, P. 23.
20. Агагусейнова М.М., Амануллаева Г.И., Байрамова Э.Э. (2018). Нефтяные металлопорфирины – катализаторы селективного оксигенирования непредельных углеводородов. *Кинетика и катализ,* 1, 29–32. https://doi.org/10.24411/2310-8266-2018-10105.
21. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Mangrich A. S., et al. (2001). Study of the Photodegradation of Oil by Electronic Paramagnetic Resonance, In: *Série Ciência-Técnica-Petróleo, Seção Química,* CD-*R*3 145–154. http://www.uel.br/grupopesquisa/meioambiente/fotopetro/arquivos/artigos/0011.pdf.
22. Dechaine G.P.,Cray M.R. (2010).Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal. *Energy fuels,* 24, 2795–2808.
23. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Antunes V. (2003). Photochemical Weathering Study of Brazilian Petroleum by EPR Spectroscopy. *Marine Chemistry,* 84(1),105-112.
24. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Campos A. et.al. (2006). EPR and Fluorescence Spectroscopy in the Photodegradation Study of Arabian and Colombian Crude Oils. *International journal of Photoenergy,* 1,1–6.
25. Поконова Ю.В., Полькин Г.Б., Олейник М.С. (1980). *Проблемы переработки тяжелых нефтей.* Алма-Ата: Наука .
26. Andersson P.O.D., Worden R.H., Hodgson D.M. et al. (2004). Provenance evolution and chemostratigraphy of a palaeozoic submarine fan-complex: tanqua karoo basin, South Africa. *Mar Petrol Geol*., *21*, 555–577. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2004.01.004.
27. Kutcherov V.G. (2013). Hydrocarbons. Abiogenic deep origin of hydrocarbons and oil and gas deposits formation. *IntechOpen.,* https://doi.org/10.5772/2722.
28. Zheng Y, Zhou W, Meyers P.A. et al. (2007). Lipid biomarkers in the Zoigê- Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China. *Org. Geochem., 38*, 1927–1940.
29. Zumberge J.E. (1987).Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils. *Org. Geochem*., *11*, 479–496.
30. Volkman J.K. (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem*., *9*, 83–89.
31. López-Días V., Urbanczyk J., Blanco C.G., et al. (2013). Biomarhers as paleoclimat proxices in peatlands in coastal high plains in Austrias, N Spain. *Int.J Coal Geol*., 116–*117*, 270–280.
32. Marynowsky L., Narkiewicz M., Grelowski C. (2000) . Biomarkers as environmental indicators in a carbonate complex, example from the Middle to Upper Devonian, Holy Cross Mountains, Poland. *Sediment Geol*., *137*, 187–212.
33. El Diasty WSh., El Beialy Y., Mahdi A.Q., et al. (2016). Geochemical characterization of source rocks and oils from northern Iraq: Insights from biomarker and stable carbon isotope investigations. *Mar. Pet.Geol., 207*, 1140–1162. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.07.019.
34. Andersson R.A., Kuhry P., Meyers P. et al. 2011). Impacts of paleohydrological changes on n-alkane biomarker compositions of a holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic. *Org. Geochem., 42*, 1065–1107.
35. Höök M. , Bardi U., Feng L. et al. (2010). Development of oil formation theories and their importance for peak oil. *Marine and Petroleum Geology,* 27(9), 1995–2004.
36. Юдович Я. Э., Кертис М. П.(1988) . *Геохимия чёрных сланцев*. Л.: Наука.
37. Onojake, M.C., Osuji, L.C., Oforka N.C. (2013). Preliminary hydrocarbon analysis of crude oils from Umutu/Bomu fields, south west Niger Delta, Nigeria. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22, 217–224.

38. Исмаилова М.К. (2019). Радиолиз углеводородов сырой нефти. Материалы XIX Международной научно-практической конференции *"Advances in Science and Technology*". М.: Актуальность. РФ. С. 23–24.
39. Hernández M.S., Silva P.J.(2020). Electron paramagnetic resonance study of the fractions and trapped compounds in asphaltenes of merey heavy crude oils and its vacuum residue. *Energy Fuels,* 34, 5641–5651 .
40. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Mammedov S.G. (2021).Catalysts of radio-chemical reactions, connection with the concepts of the origin of petroleum on earth. Proceedings of LXXI International conference "*NUCLEUS–2021*". Saint Petersbureg.P.167.
41. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Mammedov S.G. et al. (2022). Relation of gamma-irradiated Na-bentonite clay mineralogy to origin of Gunashli petroleum. Proceedings of LXXII International Conference "*Nucleus- 2022*". M.: Amirit Saratov. P. 298.
42. Ismayilova M.K., Mustafayev I.I., Nurmammadova F.N. (2022). Evidence of radiocatalitic action in generation of Gunashli petroleum. Proceedings of LXXII International Conference "*Nucleus - 2022*". M.: Amirit Saratov. P.299.
43. Ismayilova, M.K. *(*2020). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids, 175*(5–6), 472–481. https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622

References:

1. Barenbaum, A.A. (2010). *Galactocentric paradigm in geology and astronomy*. M.: Book house "LIBROKOM".
2. Barenbaum, A.A. (2014*).* Scientific revolution in the problem of the origin of oil and gas. New oil and gas paradigm. *Georesursi=Georesourses*, 59(4), 3–9 (in Russ.).
3. Vernadsky, V.I. (2001) . *Chemical structure of the Earth's biosphere and its circling.* M.: Nauka (in Russ.).
4. Kalmytkov, St.N., Sapozhnikov V.V., Yu.A., & Golubov, B.N.(1999). Artificial radionuclides in oils from the underground nuclear test site (Perm's region, Russia), Czech. *J. of Phys. 49*(1), 91–95.
5. Peter, J. M., Peltonen, P., Scott, S.D. et al. (1991) .On possible relationship between gas-hydrates and submarine groundwater. *Geology*, 19, 253–256.
6. Ferronsky, V.I., Polyakov, V.A. & Romanov, V.V. (1984). *Cosmogenic isotopes of the hydrosphere*. M.: Nauka (in Russ.) .
7. Glasby, G.P. Geoffrey, P. (2006). Abiogenic Origin of Hydrocarbons: An Historical Overview, *Resource Geology*, *56*(1), 83–96.
8. Ivanov K.S. (2018). About the possible maximum depth of oil deposits. *Izvestiya Uralskogo gosudarstvennogo universiteta: nauchniy jurnal = News of the Ural State Mining University: scientific journal.* 52(4), 41–49 (in Russ.).
9. Kozhevnikova E.E. (2020).*Geology and geochemistry of oil and gas.* Perm.: Perm. Gos. nats. issled. univ-t. (in Russ.).
10. Huheey, J.E.(1983). *Inorganic Chemistry*: *Principles of Structure* and *Reactivity* .N.Y.: Harper Collins Publishers .
11. Gourier, D., Delpoux, O., Bonduelle, A. et al. (2010). EPR, ENDOR, and HYSCORE Study of the Structure and the Stability of Vanadyl-Porphyrin Complexes Encapsulated in Silica: Potential Paramagnetic Biomarkers for the Origin of Life. *J Phys Chem B. 114*(10), 3714–3725.
12. Zheng, F., Zhang, Y., Zhang, Y.et al. (2021).Aggregation of petroporphyrins and fragmentation of porphyrin ions: Characterized by TIMS-TOF MS and FT-ICR MS , *Fuel, 289*, 119889.
13. Makinen M.W., & Mustafi D. (1995).The vanadyl ion: molecular structure of coordinating ligands by electron paramagnetic resonance and electron nuclear double resonance spectroscopy. *Met Ions Biol Syst*., *3*, 189–127.

14. Liu H., Mu J., Wang Z.et al. (2015).Characterization of Vanadyl and Nickel Porphyrins Enriched from Heavy Residues by Positive-Ion Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, *29*(8), 4803–4813. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00763.
15. Tayeb, K., Delpoux, O., Barbier, J. et al. (2015). Applications of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy to the Identification of Vanadyl Complexes in Asphaltene Molecules. Part 1: Influence of the Origin of the Feed. *Energy & Fuels*, *29*(7), 4608–4615.
16. Mamin G. V., Gafurov M. R., Yusupov R. V. et al.(2016).Toward the asphaltene structure by electron paramagnetic resonance relaxation studies at high fields. *Energy & Fuels, 30*(9), 6942–6946. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00983.
17. Minikaeva, S.N., Yakubov, M.R., & Kharlampidi, Kh. E. (2010). Peculiarities of concentration and extraction of natural porphyrins from heavy oil resins and asphaltenes. Vestnik Kazanskogo Texnologicheskogo Universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University, 9, 568–578(in Russ.).
18. Sverdlova O.V. (1985) *Electronic spectra in organic chemistry*. L.:Khimiya (in Russ.).
19. Mayers, R.A. (2007). *Encyclopedia of analytical chemistry*. Chichester: John Wiley&Sons, P. 23.
20. Agaguseinova M.M., Amanullaeva G.I., & Bayramova E.E. (2018). Petroleum metalloporphyrins - catalysts for the selective oxygenation of unsaturated hydrocarbons. Kinetika i kataliz = *Kinetics and Catalysis,* 1, 29–32((in Russ.). https://doi.org/10.24411/2310-8266-2018-10105.
21. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Mangrich A. S., et al. (2001). Study of the Photodegradation of Oil by Electronic Paramagnetic Resonance, *In: Série Ciência-Técnica-Petróleo, Seção Química,* CD-R3 145-154. http://www.uel.br/grupo-pesquisa/meioambiente/fotopetro/arquivos/artigos/0011.pdf.
22. Dechaine G.P.,Cray M.R. (2010).Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal. *Energy fuels,* 24, 2795-2808.
23. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Antunes V. (2003). Photochemical Weathering Study of Brazilian Petroleum by EPR Spectroscopy. *Marine Chemistry*, 84(1),105–112.
24. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Campos A. et.al. (2006). EPR and Fluorescence Spectroscopy in the Photodegradation Study of Arabian and Colombian Crude Oils. *International journal of Photoenergy*, 1,1–6.
25. Pokonova, Yu.V., Polkin, G.B., & Oleinik, M.S. (1980). *Problems of processing heavy oils.* Alma-Ata: Nauka (in Russ.)
26. Andersson, P.O.D., Worden, R.H., Hodgson et al. (2004). Provenance evolution and chemostratigraphy of a palaeozoic submarine fan-complex: tanqua karoo basin, South Africa. *Mar Petrol Geol*., 21:555–577. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2004.01.004.
27. Kutcherov, V.G. (2013). Hydrocarbons. Abiogenic deep origin of hydrocarbons and oil and gas deposits formation. *IntechOpen*., https://doi.org/10.5772/2722.
28. Zheng, Y., Zhou, W., Meyers, P.A.. et al. (2007). Lipid biomarkers in the Zoigê-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China. *Org. Geochem.*, 38:1927–1940.
29. Zumberge, J.E. (1987).Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils. *Org. Geochem.,* 11:479–496.
30. Volkman, J.K. (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem*., 9:83–89.
31. López-Días, V., Urbanczyk, J., Blanco, C.G., et al. (2013). Biomarkers as paleoclimat proxices in peatlands in coastal high plains in Austrias, N Spain. *Int.J Coal Geol*., 116–117, 270–280.
32. Marynowsky, L., Narkiewicz, M., & Grelowski, C. (2000). Biomarkers as environmental indicators in a carbonate complex, example from the Middle to Upper Devonian, Holy Cross Mountains, Poland. *Sediment Geol*., *137*, 187–212.

33. El Diasty, WSh., El Beialy, Y., Mahdi, A.Q., et al. (2016). Geochemical characterization of source rocks and oils from northern Iraq: Insights from biomarker and stable carbon isotope investigations. *Mar. Pet.Geol., 207*, 1140–1162. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.07.019.
34. Andersson, R.A., Kuhry ,P., Meyers, P. et al. (2011). Impacts of paleohydrological changes on n-alkane biomarker compositions of a holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic. *Org. Geochem*., *42*, 1065–1107.
35. Höök, M. , Bardi, U., Feng, L. et al. (2010). Development of oil formation theories and their importance for peak oil. *Marine and Petroleum Geology*, *27*(9), 1995–2004.
36. Yudivich, Ya.E., & Kertis, M. P.(1988) . *Geochemistry of black shales.* L.: Nauka.
37. Onojake, M.C., Osuji, L.C., & Oforka N.C. (2013). Preliminary hydrocarbon analysis of crude oils from Umutu/Bomu fields, south west Niger Delta, Nigeria. *Egyptian Journal of Petroleum,* 22, 217–224.
38. Ismayilova M.K. (2019). Radiolysis of crude oil hydrocarbons. Proceedings of XIX International Scientific and Practical Conference "*Advances in Science and Technology*". M.: Aktualnost. RF. P. 23–24.
39. Hernández, M.S., & Silva P.J.(2020). Electron paramagnetic resonance study of the fractions and trapped compounds in asphaltenes of merey heavy crude oils and its vacuum residue. *Energy Fuels*, 34, 5641–5651 .
40. Mustafayev, I.I., Ismayilova, M.K., & Mammedov, S.G. (2021).Catalysts of radio-chemical reactions, connection with the concepts of the origin of petroleum on earth*. Proceedings of LXXI International conference "NUCLEUS–2021"*. Saint Petersburg, P.167.
41. Mustafayev, I.I., Ismayilova ,M.K., Mammedov, S.G. et al. (2022). Relation of gamma-irradiated Na-bentonite clay mineralogy to origin of Gunashli petroleum. *Proceedings of LXXII International Conference "Nucleus- 2022"*. M.: Amirit Saratov. P.298.
42. Ismayilova, M.K., Mustafayev, I.I., & Nurmammadova, F.N. (2022). Evidence of radiocatalitic action in generation of Gunashli petroleum. *Proceedings of LXXII International Conference "Nucleus - 2022"*. M.: Amirit Saratov. P.299.
43. Ismayilova, M.K. (2020). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids, 175*(5–6), 472–481. https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622.