

УДК 553.98:543.51:547.912

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ-БИОМАРКЕРОВ В ПРОДУКТАХ ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТЕНОВ РАЗНОГО ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА (НА ПРИМЕРЕ НЕФТЕЙ КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН)

© 2015 г. Г. Н. Гордадзе, М. В. Гируц, В. Н. Кошелев, Т. Н. Юсупова¹

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

¹*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН*

E-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.06.2014 г.

Из образцов нефтей, отобранных из башкирских и верейских отложений карбонатных пластов месторождения Аканское Республики Татарстан методом дробного осаждения были получены асфальтены двух типов – А1 (пропагаторы) и А2 (терминаторы), а также осуществлен их термолиз при 330°С. Для каждого образца проведен сравнительный анализ распределения углеводородов-биомаркеров (*n*-алканов, изопренанов, стеранов и терпанов) в исходной нефти и продуктах термолиза выделенной из нее исходной фракции асфальтенов, а также асфальтенов обоих типов – А1 и А2. Углеводороды-биомаркеры (УВ-биомаркеры) анализировали методом капиллярной газожидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии. Найдено, что степень зрелости органического вещества (ОВ), оцениваемая по величинам распределения регулярных стеранов состава C₂₉, уменьшается в ряду: исходная нефть → термолизаты исходных асфальтенов → термолизаты асфальтенов типа А1 → термолизаты асфальтенов типа А2. Показано, что, за исключением степени зрелости ОВ, геохимические выводы, основанные на биомаркерных показателях продуктов термолиза фракций асфальтенов А1 и А2, совпадают с геохимическими выводами, базирующимися на распределении биомаркеров в продуктах термолиза исходной фракции асфальтенов и в нефтях.

Ключевые слова: асфальтены, термолиз, углеводороды-биомаркеры, нефти Татарстана.

DOI: 10.7868/S0028242115010050

Представленная работа является продолжением исследований по термолизу керогена, асфальтенов и смол нефтей с последующим изучением закономерностей распределения углеводородов (УВ) на молекулярном уровне [1–4]. По нашим данным наблюдается довольно хорошая корреляция углеводородного состава битумоидов, нефтей и термолизатами керогена и асфальтенов [1]. Вместе с тем, в продуктах термолиза асфальтенов некоторых нефтей наблюдается преобладание относительного содержания 24-этилхолестана (C₂₉) среди регулярных стеранов C₂₇–C₂₉. Следует отметить также то, что при сравнении распределения УВ-биомаркеров в продуктах термолиза смол, асфальтенов и нативных нефтях оказалось, что степень зрелости ОВ, оцениваемая по величинам распределения стереоизомеров регулярных стеранов C₂₉, увеличивается в ряду **смола–асфальтены–нефть**. Нами найдено, что не всегда совпадает относительное содержание *n*-алканов и изопренанов в продуктах термолиза асфальтенов с таковыми в

нефтях [3]. По распределению терпанов также наблюдается более высокая зрелость нефтей по сравнению с термолизатами смол и асфальтенов. В нефтях относительное содержание термодинамически более устойчивого изомера 17-метил-18 α (H)-22,29,30-триснорметилгопана (Ts) значительно выше, чем в термолизатах смол и асфальтенов. Величина отношения Ts/Tm в смолах занимает промежуточное положение между величинами этого отношения в нефтях и асфальтенах. Распределение гомогопанов также отличается от такового в нефтях и термолизатах смол и асфальтенов. Их распределение в термолизатах смол свидетельствует о более низкой зрелости последних.

Трудно не согласиться с тем, что в течение геологического времени в коллекторе постоянно происходит термолиз высокомолекулярных соединений (особенно смол и асфальтенов) нефти. Следовательно, УВ нефти постоянно будут подпитываться термодинамически менее устойчивыми УВ-биомаркерами, генерированными в ре-

зультате термолиза смол и асфальтенов при температуре залегания нефти.

Таким образом, затушевывается истинная степень зрелости ОВ. При прочих равных условиях можно предположить и то, что степень зрелости ОВ зависит и от количества смол и асфальтенов в нефтях.

Считается, что асфальтены представляют собой растворимый аналог керогена (нерастворимого ОВ) и могут рассматриваться как нечто среднее между керогеном и нефтью. В последнее время в целях генетической корреляции нафтидов стали широко применять термолиз асфальтенов (особенно биодеградированных нефтей) с последующим изучением распределения углеводородов биомаркеров [1, 5–8].

Из литературы [9,10] известно, что по структуре и способности к агрегации различают две основные модели молекул асфальтенов – молекулы типа А1 (пропагаторы) и молекулы типа А2 (терминаторы). Считается, что молекулы А1 состоят из конденсированного полиароматического ядра с низкой долей алифатических заместителей и характеризуются высокой склонностью к агрегированию. Агрегаты из этих молекул представляют собой стеки ароматических слоев, окруженные алифатическими цепочками. Молекулы типа А2 характеризуются меньшей долей конденсированного ядра и высокой долей алифатических заместителей, выступают в качестве терминатора агрегирования [9–11].

Исходя из вышеуказанных несоответствий в распределении УВ-биомаркеров в нефтях и продуктах термолиза асфальтенов интересно было выяснить, не связано ли это с различным фракционным составом асфальтенов в разных нефтях? В этой связи, интересно было выявить особенности относительного распределения УВ-биомаркеров в продуктах термолиза асфальтенов типа А1 (пропагаторы) и типа А2 (терминаторы). Из литературы не известно, какие УВ-биомаркеры и в каких соотношениях, образуются в результате термолиза асфальтенов типа А1 и А2.

В рамках данного сообщения проведено сравнительное исследование распределения УВ-биомаркеров (*n*-алканов, изопренанов, стеранов и терпанов) в нефтях, продуктах термолиза исходных асфальтенов и в продуктах термолиза асфальтенов типа А1 и А2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – нефти башкирских (скв. 2023) и верейских (скв. 27) отложений карбонатных пластов месторождения Аканское Республики Татарстан. Необходимо отметить, что специально были отобраны пробы нефтей отдельно из нижней и верхней части башкирских

отложений скв. 2023. Дело в том, что, физико-химические свойства нефтей нижней и верхней части башкирского пласта сильно отличаются друг от друга. Исходные асфальтены были разделены на две фракции методом дробного осаждения, который является наиболее распространенным методом фракционирования вследствие его простоты и хорошей воспроизводимости результатов [11–13]. Предполагается, что фракция 1, выпадающая при минимальном добавлении осадителя, представляет собой концентрат молекул типа А1 (пропагаторы), а фракция 2, выпадающая при максимальном добавлении осадителя – асфальтены типа А2 (терминаторы).

Термолиз асфальтенов проводили в запаянной ампуле при 330°C в течение 6 ч.

Анализ УВ-биомаркеров в нефтях и продуктах термолиза асфальтенов проводили методами капиллярной ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС). ГЖХ- анализ выполняли на приборе Bruker 430-GC с ПИД в режиме программирования температуры от 80 до 320°C со скоростью подъема температуры 4°C/мин. Газ-носитель – водород. Разделение УВ осуществляли на капиллярной колонке HP-1 25 м × 0.25 мм. ГХ-МС- анализ осуществляли на приборе HP-6890N/5975C с использованием системы компьютерной обработки данных в режиме SIM с записью ионов с m/z 217, 218, m/z 191, 177 для три-, тетра- и пентациклических терпанов и m/z 71 для алканов и изопренанов. Разделение УВ проводили на аналогичной капиллярной колонке с силиконовой фазой HP-1 25 м × 0.25 мм в режиме линейного программирования температуры от 40°C до 290°C со скоростью подъема температуры 4°C/мин. Запись спектров осуществляли в режиме сканирования с интервалом 2 с. Затем выполняли компьютерную реконструкцию масс-хроматограмм по характерным для различных групп УВ осколочным ионам, указанным выше. Все спектры сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура камеры ионизации 250°C. Идентификацию три-, тетра- и пентациклических терпанов выполняли с использованием литературных данных и эталонных УВ, имеющихся на кафедре органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлен фракционный состав асфальтенов, выделенных из нефтей месторождения Аканское. Видно, что нефти башкирского яруса (скв. 2023) характеризуются более высоким содержанием асфальтенов и повышенным содержанием в них молекул типа А1 (фракция 1), по сравнению с нефтью верейского яруса (скв. 27). Среди нефтей башкирского яруса в пробе нефти из его нижней части увеличено содержание ас-

Таблица 1. Фракционный состав асфальтенов, выделенных из нефтей Аканского месторождения

Образец	Содержание, мас. %		
	исходные асфальтены	фракция 1, тип А1	фракция 2, тип А2
Скв. 2023 (башкирский ярус, нижняя часть)	9.2	64.6	35.4
Скв. 2023 (башкирский ярус, верхняя часть)	6.8	49.5	50.5
Скв. 27 (верейский ярус)	5.3	31.5	68.5

Таблица 2. Геохимическая характеристика образцов нефтей и продуктов термоллиза асфальтенов месторождения Аканское по *n*-алканам и изопренам (по данным ГЖХ)

Образец		пристан	пристан	фитан	пристан + фитан	$\frac{n-C_{12}}{n-C_{20}}$	$\frac{n-C_{15}}{n-C_{25}}$
		фитан	<i>n</i> -C ₁₇	<i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₇ + <i>n</i> -C ₁₈		
Скважина 27 (верейские отложения)							
	Исходная нефть	0.59	0.50	0.88	0.69	1.05	2.05
Термолиз асфальтенов	Исходных	1.00	0.29	0.35	0.32	2.89	0.39
	Типа А1	0.95	0.29	0.31	0.30	1.70	0.42
	Типа А2	0.92	0.44	0.49	0.46	1.85	3.62
Скважина 2023 (башкирские отложения, верхняя часть)							
	Исходная нефть	0.59	0.43	0.76	0.59	0.79	2.86
Термолиз асфальтенов	Исходных	0.82	0.27	0.35	0.31	1.72	2.84
	Типа А1	0.89	0.26	0.20	0.22	1.62	2.66
	Типа А2	0.94	0.30	0.26	0.28	1.10	1.29
Скважина 2023 (башкирские отложения, нижняя часть)							
	Исходная нефть	0.58	0.44	0.81	0.62	0.99	2.84
Термолиз асфальтенов	Исходных	1.10	0.85	0.93	0.88	1.60	4.32
	Типа А1	1.26	0.26	0.23	0.24	2.07	4.27
	Типа А2	1.14	0.25	0.24	0.23	0.99	2.92

фальтенов, а в них больше доля молекул типа А1. В асфальтенах же из нефти верейского яруса преобладает доля молекул типа А2 (фракция 2).

***n*-Алканы и изопрены.** В табл. 2 и на рис. 1–3 представлены характеристики нефтей и продуктов термоллиза исходных асфальтенов и асфальтенов разного фракционного состава (типа А1 и А2) по *n*-алканам и изопренам. Видно, что в изученных нефтях наблюдается мономодальное распределение *n*-алканов и величина отношения пристан/фитан составляет 0.58–0.59.

В продуктах термоллиза исходных асфальтенов нефти из скв. 2023 (башкирский ярус, нижняя часть), и в термоллизатах асфальтенов типа А1 и А2 наблюдается мономодальное нефтяное распределение *n*-алканов (рис. 1); во всех термоллизатах величина отношения пристан/фитан несколько выше единицы (1.10–1.26).

Распределение *n*-алканов в термоллизатах асфальтенов верхней части башкирского яруса отличается от таковых в нижней части башкирского

яруса. Так, в этом образце наблюдается мономодальное распределение *n*-алканов в термоллизатах исходных асфальтенов и асфальтенов типа А1. Причем, в отличие от термоллизатов исходных асфальтенов, в термоллизатах асфальтенов типа А1 наблюдается преобладание четных *n*-алканов (*n*-C₁₆, *n*-C₁₈, *n*-C₂₀ и *n*-C₂₂) (рис. 2). В то же время в термоллизатах асфальтенов типа А2 наблюдается бимодальное распределение *n*-алканов также с преобладанием *n*-алканов с четным числом атомов углерода (*n*-C₁₈, *n*-C₂₀) над таковыми с нечетным. Интересно отметить, что в термоллизатах всех типов асфальтенов этого образца, в отличие от таковых в нижней части башкирского яруса, величина отношения пристан/фитан ниже единицы (0.82–0.94 против 1.10–1.26) (табл. 2).

В продуктах термоллиза исходных асфальтенов нефти из скв. 27 и асфальтенов типа А1, в отличие от продуктов термоллиза асфальтенов типа А2, наблюдается бимодальное распределение *n*-алканов. В термоллизате асфальтенов типа А2 наблю-

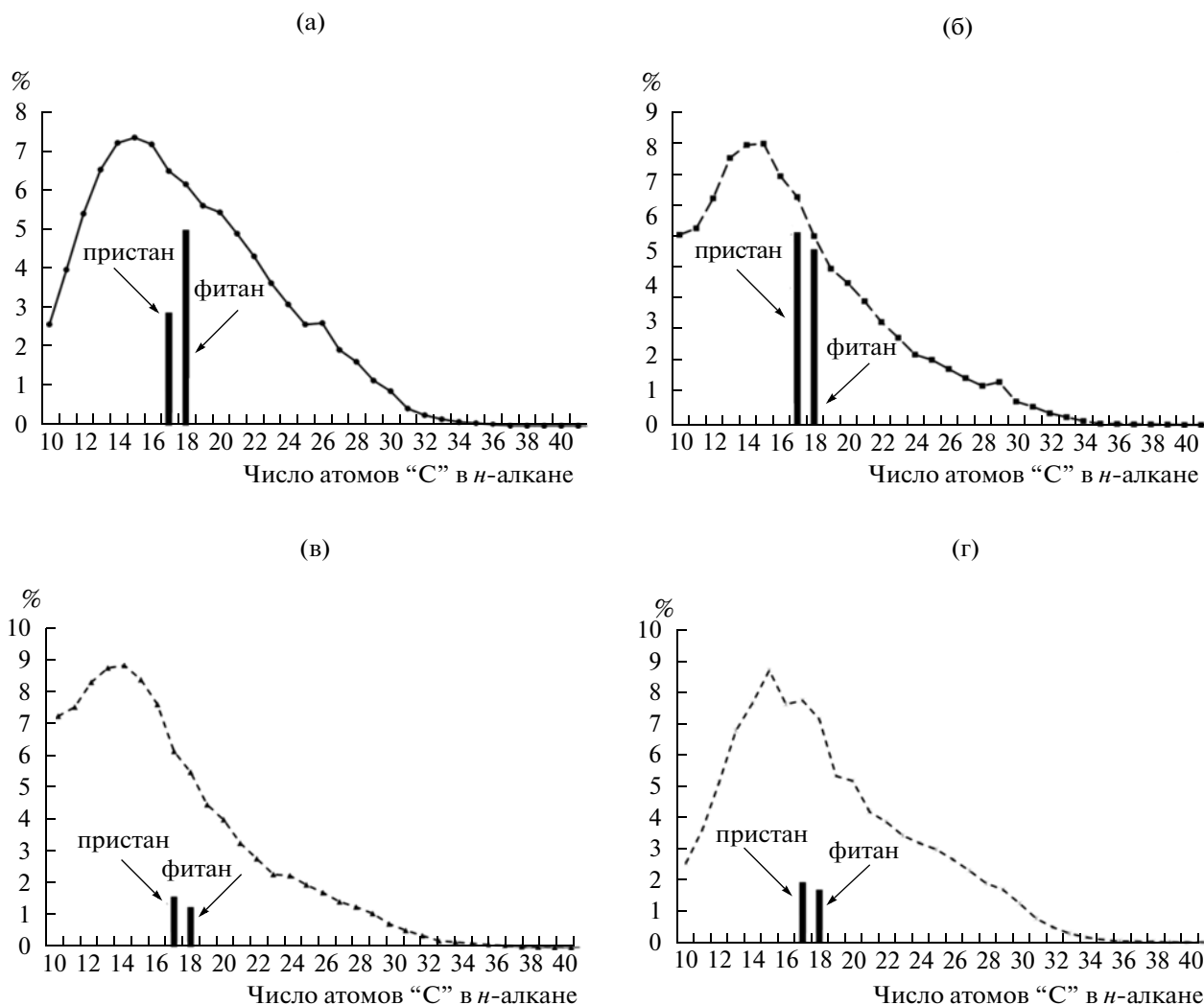


Рис. 1. Распределение *n*-алканов и изопренанов в нефти месторождения Аканское, скв. 2023 (башкирский ярус, нижняя часть) (а) и продуктах термолитза асфальтенов: исходных (б), типа А1 (в) и типа А2 (г).

дается, также, как и в нефти, мономодальное распределение *n*-алканов (рис. 3).

Следует отметить, что увеличение отношения пристан/фитан в термолитзатах асфальтенов, по сравнению с исходными нефтями, имело место и при термолитзе при разных температурах смеси западносибирских нефтей [4].

Однако, вышеуказанные вариации в величинах отношений пристан/фитан в продуктах термолитза асфальтенов всех типов, не противоречит выводу о том, что изученные нефти морского генезиса и осадконакопление происходило в восстановительных условиях.

Стераны. В табл. 3 и на рис. 4 и 5 представлена характеристика нефтей и продуктов термолитза исходных асфальтенов и асфальтенов разного фракционного состава (типа А1 и А2) по стеранам. Как видно из таблицы, наблюдается некоторые несоответствия в распределении стеранов в

продуктах термолитза исходных асфальтенов с термолитзатами асфальтенов типа А1 и А2.

Прежде всего, нужно отметить, что по степени зрелости ($K_{зр}^1$ и $K_{зр}^2$), оцениваемой по величинам распределения регулярных стеранов состава C_{29} , изученные образцы нефтей более зрелые ($K_{зр}^1 = 0.48–0.50$ и $K_{зр}^2 = 0.79–0.81$) (они достигли термодинамически равновесного состояния) [14] по сравнению с продуктами термолитза асфальтенов ($K_{зр}^1 = 0.13–0.43$ и $K_{зр}^2 = 0.33–0.72$). Такой вывод согласуется с предыдущими нашими исследованиями по термолитзу асфальтенов [1,4]. Одновременно по этим показателям асфальтены типа А1 более зрелые, по сравнению с асфальтенами типа А2 (табл. 3).

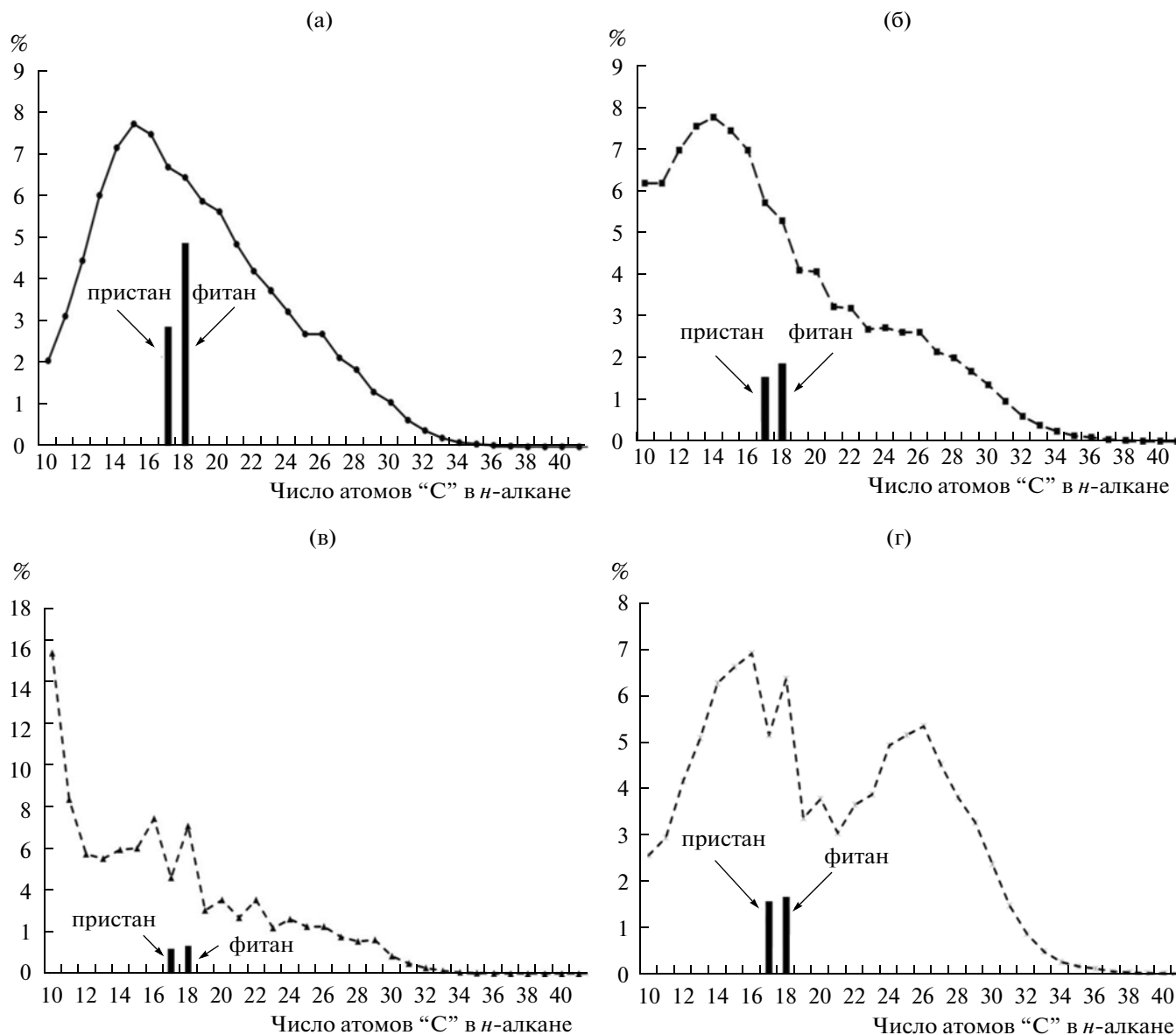


Рис. 2. Распределение *n*-алканов и изопренов в нефти месторождения Аканское, скв. 2023 (башкирский ярус, верхняя часть) (а) и продуктах термоллиза асфальтенов: исходных (б), типа А1 (в) и типа А2 (г).

Степень зрелости по вышеуказанным показателям зрелости ОВ уменьшается в ряду: **исходная нефть** → **термолизаты исходных асфальтенов** → **термолизаты асфальтенов типа А1** → **термолизаты асфальтенов типа А2**.

Величины отношения регулярных стеранов C_{27}/C_{29} и C_{28}/C_{29} в исходных нефтях ниже таковых в продуктах термоллиза асфальтенов. Вместе с тем, в продуктах термоллиза асфальтенов эти показатели незначительно отличаются между собой. Так, в изученных нефтях величины отношения регулярных стеранов C_{28}/C_{29} составляют 0.31–0.32 против величин 0.38–0.48 в продуктах термоллиза асфальтенов. Исключением являются термолизаты

исходных асфальтенов нефти, отобранных в верхней части башкирского яруса скважины 2023 (величина отношения C_{28}/C_{29} составляет 0.34 – примерно такая же, как в исходной нефти).

Величина отношения диа/рег стеранов также несколько ниже в нефтях по сравнению с термолизатами асфальтенов (0.07–0.10 в нефтях, против 0.09–0.15 в термолизатах), но эта разница не влияет на вывод о том, что эти нефти генерировались в карбонатных отложениях.

Терпаны. В табл. 4 и на рис. 4 и 5 представлена характеристика нефтей и продуктов термоллиза асфальтенов разного фракционного состава (тип А1 и А2) по терпанам. Как видно из таблицы, в

Таблица 3. Геохимическая характеристика образцов нефтей и продуктов термоллиза асфальтенов месторождения Аканское по стеранам (по данным ГХ-МС)

Образец	$C_{27} : C_{28} : C_{29}$	$\frac{C_{27}}{C_{29}}$	$\frac{C_{28}}{C_{29}}$	$K_{зр}^1$	$K_{зр}^2$	$\frac{\text{диа}}{\text{рег}}$	
Скважина 27 (верейский ярус)							
Исходная нефть	34 : 16 : 51	0.66	0.31	0.48	0.79	0.07	
Термолиз асфальтенов	Исходных	34 : 21 : 45	0.78	0.48	0.43	0.72	0.15
	Типа А1	32 : 22 : 46	0.68	0.47	0.29	0.60	0.15
	Типа А2	36 : 18 : 46	0.76	0.38	0.17	0.43	0.11
Скважина 2023 (башкирский ярус, верхняя часть)							
Исходная нефть	32 : 17 : 51	0.61	0.32	0.51	0.81	0.09	
Термолиз асфальтенов	Исходных	34 : 17 : 49	0.7	0.34	0.33	0.60	0.09
	Типа А1	33 : 20 : 47	0.71	0.42	0.21	0.50	0.09
	Типа А2	33 : 20 : 47	0.70	0.43	0.17	0.33	0.07
Скважина 2023 (башкирский ярус, нижняя часть)							
Исходная нефть	32 : 17 : 51	0.63	0.32	0.5	0.80	0.10	
Термолиз асфальтенов	Исходных	39 : 18 : 43	0.90	0.41	0.35	0.59	0.10
	Типа А1	41 : 17 : 42	0.95	0.39	0.24	0.48	0.11
	Типа А2	36 : 18 : 46	0.80	0.40	0.13	0.33	0.14

Таблица 4. Геохимическая характеристика образцов нефтей и продуктов термоллиза асфальтенов месторождения Аканское по терпанам (по данным ГХ-МС)

Образец	$\frac{T_s}{T_m}$	$\frac{T_s}{T_s + T_m}$	$\frac{\Gamma_{29}}{\Gamma_{30}}$	$\frac{\text{нео}\Gamma_{29}}{\Gamma_{29}}$	$\Gamma_{27} : \Gamma_{29} : \Gamma_{30} : \Gamma_{31}$	три пента	тетра три	$\frac{\Gamma_{30}}{C_{T_{29}}}$	
Скважина 27 (верейский ярус)									
Исходная нефть	0.14	0.12	1.19	0.07	13 : 32 : 27 : 28	0.37	0.23	1.91	
Термолиз асфальтенов	Исходных	0.23	0.18	0.97	0.12	15 : 30 : 31 : 24	0.16	0.81	1.88
	Типа А1	0.18	0.15	1.07	0.11	17 : 32 : 30 : 21	0.16	0.80	1.62
	Типа А2	0.12	0.10	1.19	0.05	17 : 34 : 29 : 20	0.25	0.57	1.29
Скважина 2023 (башкирский ярус, верхняя часть)									
Исходная нефть	0.15	0.13	1.20	0.06	12 : 32 : 27 : 29	0.36	0.19	1.74	
Термолиз асфальтенов	Типа А1	0.10	0.09	1.20	0.05	19 : 34 : 28 : 19	0.30	0.92	1.68
	Типа А2	0.15	0.13	1.27	0.09	21 : 34 : 27 : 18	0.50	0.75	0.90
	Типа А1	0.10	0.09	1.24	0.06	20 : 35 : 28 : 17	0.36	0.74	0.88
Скважина 2023 (башкирский ярус, нижняя часть)									
Исходная нефть	0.17	0.14	1.13	0.06	13 : 31 : 28 : 28	0.36	0.16	1.79	
Термолиз асфальтенов	Исходных	0.10	0.09	1.24	0.06	22 : 34 : 28 : 16	0.35	1.13	1.37
	Типа А1	0.18	0.15	1.32	0.07	22 : 36 : 27 : 15	0.43	0.91	1.01
	Типа А2	0.18	0.15	1.13	0.10	19 : 33 : 29 : 19	0.38	0.63	0.69

распределении терпанов наблюдается сходство между продуктами термоллиза исходных асфальтенов и термоллизатами асфальтенов типа А1 и А2.

По величинам отношения адиантан/гопан (Γ_{29}/Γ_{30}) в термоллизатах асфальтенов всех типов (0.97–1.32) можно заключить, что ОВ было гене-

рировано в карбонатных толщах. Этот вывод согласуется аналогичным выводом, базирующемся на величинах отношения Γ_{29}/Γ_{30} в нефтях (1.13–1.20). Низкие значения величины отношения T_s/T_m (0.10–0.23) в продуктах термоллиза асфальтенов разного типа, аналогично стеранам, свидетельствуют о

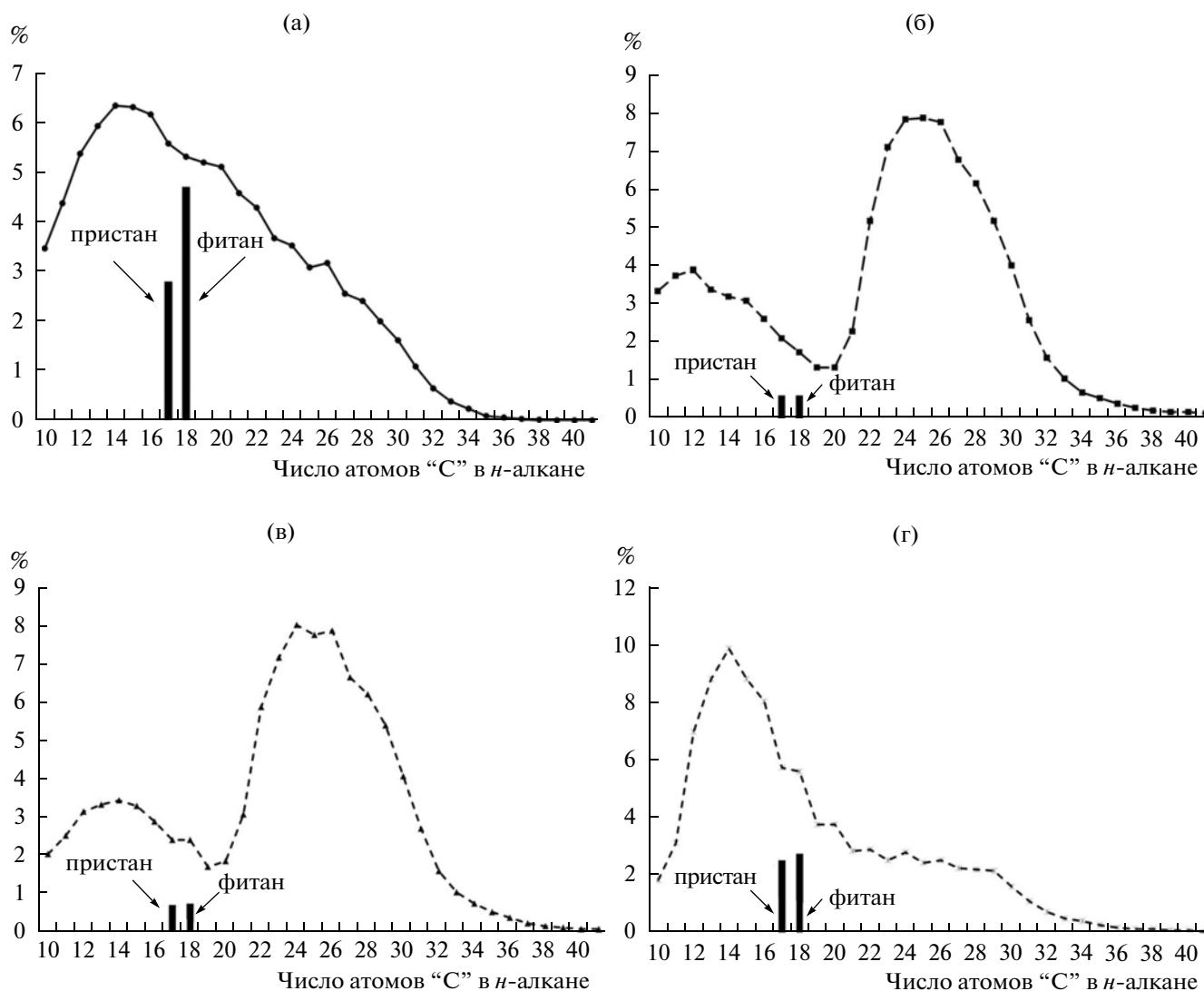


Рис. 3. Распределение *n*-алканов и изопренов в нефти месторождения Аканское, скв. 27 (верейский ярус) (а) и продуктах термоллиза асфальтенов: исходных (б), типа А1 (в) и типа А2 (г).

том, что осадконакопление происходило в карбонатных толщах, и соответствуют значениям этой величины в нефтях (0.14–0.17) [15].

Отношение гопан C_{30} /стеран C_{29} (G_{30}/St_{29}) зависит, главным образом, от фациального состава. Известно, что стераны произошли, главным образом, из водорослей, тогда как тритерпаны произошли их бактерий. Когда отношение (G_{30}/St_{29}) высокое (больше 20), то это может быть использовано для определения высокого микробного вклада. В нашем случае наблюдаются небольшие вариации этого коэффициента (0.69–1.91) как в продуктах термоллиза асфальтенов разного типа, так и в нефтях, что свидетельствует о небольшом микробном вкладе [16].

Таким образом, на основании сравнения распределения углеводородов-биомаркеров в исход-

ных нефтях, продуктах термоллиза, выделенных из них исходных фракций асфальтенов, а также фракций асфальтенов обоих типов — А1 и А2 можно заключить, что, несмотря на некоторые вариации биомаркерного состава, геохимические выводы, основанные на биомаркерных показателях продуктов термоллиза фракций асфальтенов А1 и А2 совпадают с геохимическими выводами, базирующимися на распределении биомаркеров в продуктах термоллиза исходной фракции асфальтенов и в нефтях. Исключением является степень зрелости, оцениваемая по эпимерам регулярных стеранов состава C_{29} : по этим показателям зрелость ОВ уменьшается в ряду: исходная нефть → термоллизаты исходных асфальтенов → термоллизаты асфальтенов типа А1 → термоллизаты асфальтенов типа А2.

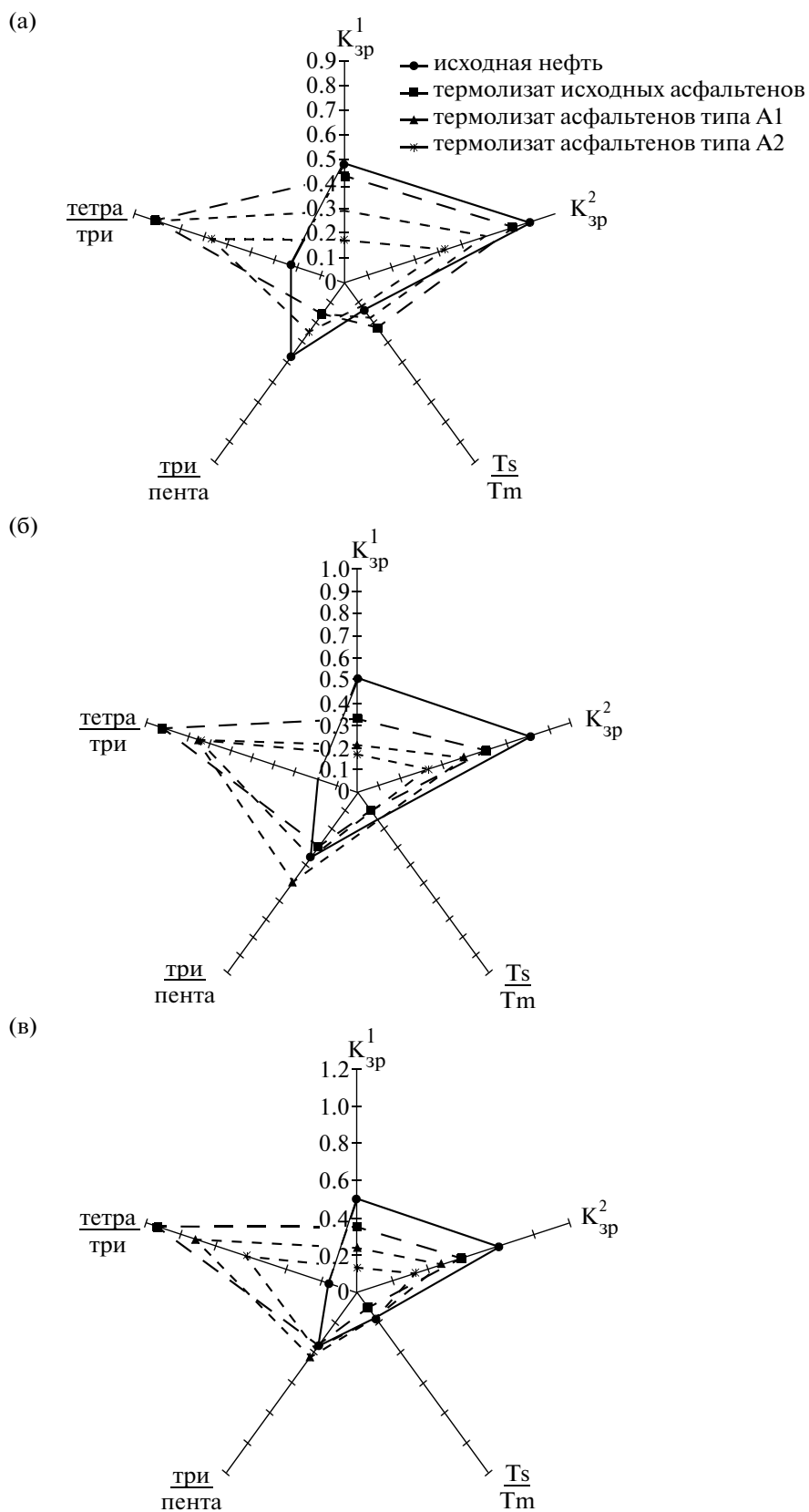


Рис. 4. Сравнительная характеристика нефтей месторождения Аканское и продуктов термолитза асфальтенов по стерановым и терпановым коэффициентам степени зрелости (а – скв. 27, верейский ярус, б – скв. 2023, башкирский ярус, верхняя часть, в – скв. 2023, башкирский ярус, нижняя часть).

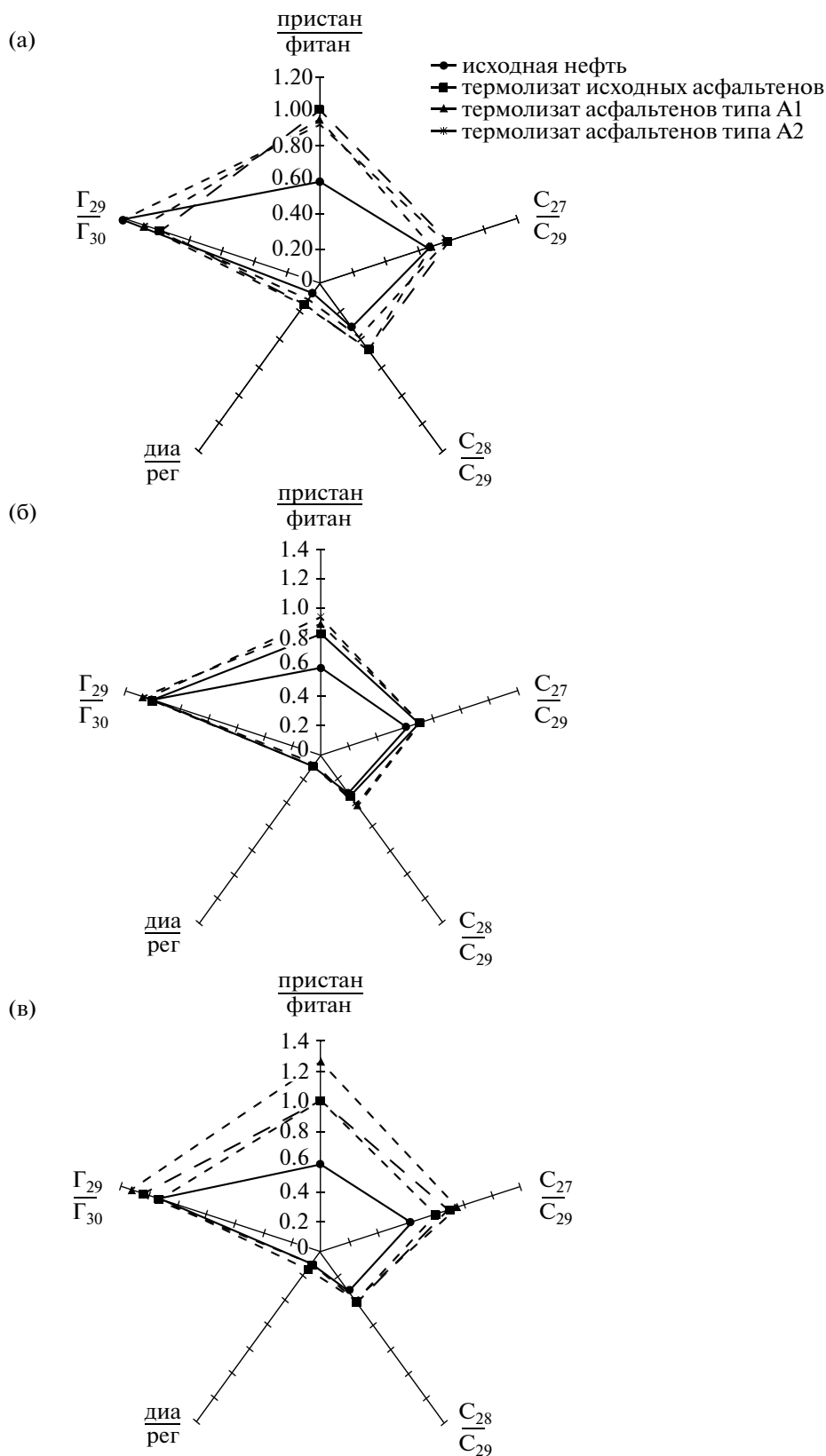


Рис. 5. Сравнительная характеристика нефтей месторождения Аканское и продуктов термолиза асфальтенов по алкановым, стерановым и терпановым генетическим коэффициентам (а – скв. 27, верейский ярус, б – скв. 2023, башкирский ярус, верхняя часть, в – скв. 2023, башкирский ярус, нижняя часть).

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания проект № 2470 “Исследование продуктов мягкого термоллиза, свойств и кинетической устойчивости асфальтенов разного типа”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордадзе Г.Н. Термоллиз органического вещества в нефтегазопроисходительной геохимии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.
2. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. Органическая геохимия углеводородов: Учебн. пособие для вузов: В 2-х кн. М.: Российский гос. Ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина, 2012. Кн. 1. 392 с; 2013. Кн. 2. 303 с.
3. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. / Материалы V Международной конференции “Химия нефти и газа”. Томск, 2003. С. 127.
4. Гордадзе Г.Н., Петров Ал.А. / Геология нефти и газа. 1986. № 3. С. 31.
5. Гринько А.А., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Головки А.К. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 249 // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 4. P. 221.
6. Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: Геохимические и технологические аспекты. Новосибирск: Наука, 2013. 184 с.
7. Арефьев О.А., Макушина В.М., Петров Ал.А. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 4. С. 124.
8. Меленевский В.Н., Конторович А.Э., Каширцев В.А., Ким Н.С. Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 4. С. 292 // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. № 4. P. 274.
9. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романова Г.В. // Усп. химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034.
10. Тухватуллина А.З., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Ситдиков Д.Т., Мамин Г.В., Орлинский С.В., Юсупов Р.В., Романов Г.В. / Материалы VIII Международной конференции “Химия нефти и газа”. Томск, 2012. С. 44.
11. Tojima M., Suhara S., Immura M., Furuta A. // Catalysis today. 1998. V. 43. P. 347.
12. Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Тухватуллина А.З., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Круглов М.П. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 243 // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 4. P. 215.
13. Tikhvatullina A.Z., Barskaya E.E., Kouryakov V.N., Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. // J. Pet. Environ. Biotechnol. 2013. V. 4. № 4. P. 152.
14. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
15. Riva A., Riolo J., Mycke B., Ocampo R., Callot H.J., Albrecht P., Nali M. // 14th International Meeting on Organic Geochemistry. Paris. September 18–22. 1989. Abstracts. Number 335.
16. Connan J., Bourouillec J., Dessort D., Albrecht P. // Advances in Organic Geochemistry 1985: Oxford, Pergamon Press, P. 29–50 / D. Leythaeuser and J. Rullkötter, eds.