

УДК 665.61:543.51

НОВЫЙ ТИП АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ: ТРИ- И ТЕТРАЦИКЛОАРОМАТИЧЕСКИЕ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

© 2020 г. М. Б. Смирнов^{1, *}, Е. С. Бродский^{2, **}, Н. А. Ванюкова¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

²Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Москва, 119071 Россия

*E-mail: m1952s@yandex.ru,

**E-mail: efbr@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2017 г.

После доработки 01.11.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Анализ состава нефтей четырех нефтегазоносных бассейнов (НГБ) методом хромато-масс-спектрометрии показал, что ароматические соединения с фенильным заместителем столь же типичны для нефтей, как и общеизвестные фенантроны и хризены. Таким образом, бифенилы являются первым членом ряда соединений этого типа строения. Идентифицированы голоядерные и алкилзамещенные фенилнафталины, терфенилы, фенилфенантроны и нафтилнафталины; самый бедный набор компонентов этого типа (только фенилнафталины) – в нефтях Волго-Урала. В отличие от рассеянного органического вещества (ОВ) в нефтях основные компоненты – алкилзамещенные соединения, которые прослеживаются в некоторых случаях до C₁₀-алкилзамещенных. Доля голоядерных соединений невелика. Во всех нефтях преобладают термодинамически более устойчивые изомеры. Содержание фенилнафталинов близко к содержанию хризенов, доля которых примерно на порядок меньше, чем фенантронов. В одной из проб фенилнафталинов примерно столько же, сколько и фенантронов. Общая концентрация терфенилов, фенилфенантронов и нафтилнафталинов как правило значительно меньше, чем фенилнафталинов. На сегодня использование фенилзамещенных ароматических соединений в геохимии ограничено корреляциями нефть–нефть, нефть–ОВ. Изучение соединений такого типа важно как для более детальной характеристики состава ароматических соединений нефти, так и для понимания процессов нефтеобразования в разных условиях.

Ключевые слова: ароматические углеводороды нефти, фенилнафталины, терфенилы, фенилфенантроны, нафтилнафталины

DOI: 10.31857/S002824212003020X

Общие закономерности строения ароматических углеводородов (УВ) нефтей были установлены в 1960–80-х гг. [1]. С тех пор представления об этих соединениях практически не изменились. Главной их особенностью является то, что все ароматические циклы включены в единую конденсированную систему и могут иметь алкильные заместители (алкилароматические соединения: алкилбензолы, алкилнафталины, алкилфенантроны, алкилхризены, алкилпирены и т.д.), либо включать сконденсированные с ней насыщенные циклы (такие соединения часто называют УВ смешанного строения; простейшие из них – инданы и тетралины). Общераспространенные исключения из этого правила – бифенилы и флюорены. Иногда встречаются бензфлюорены, но систематического изучения распространения этого класса соединений в нефтях не проводили. В 1990-е гг. были обнаружены весьма специфиче-

ские по строению неконденсированные би-, три- и тетрациклоароматические УВ – свидетели аноксии в фотическом слое бассейна седиментации, образующиеся из ароматических каротиноидов и составляющие иногда заметную долю ароматических компонентов нефтей [2–5]. Насколько часто они встречаются в нефти, неизвестно; имеются лишь единичные публикации [4–8].

Вместе с тем во фракциях ароматических соединений, выделенных из битумоидов рассеянного ОВ отдельных регионов Польши, Хакасии и Китая, были найдены УВ иного типа строения [9–14]. В них в качестве заместителей в ранее известных ароматических систем (нафталины, фенантроны, бифенилы) выступают фенилы и, в отдельных структурах – нафтилы. Набор идентифицированных голоядерных соединений этого типа представлен на рис. 1. Содержание тех из

Таблица 1. Изученные образцы нефтей*

НГБ	Код	Месторождение	Фракция	Скв.	Глубина	Возраст
Днепрово-Донецкий	Д-1	Краснозаярское	Би + ароматика	468	4782–4810	D ₃
	Д-2	Степовое	Би + ароматика	61	5181–5567	C _{1v}
Волго-Уральский	В-1	Ромашкинское	Ароматика	29206	1801–1803	D _{2vr}
	В-2	Ромашкинское	Ароматика	19949	1698–1699	D _{3psh}
	В-3	Ромашкинское	Ароматика	4560	1605–1611	D _{3dm}
	В-4	Актанышское	Ароматика	122	1273–1274	C _{1bb}
	В-5	Нурлатское	Ароматика	9447	н.д.	C _{2b}
Западно-сибирский	З-1	Южно-Табаганское	Нефть	130	2931–3013	Pz
	З-2	Верхне-Салымское	Ароматика	н.д.	2812–2832	J _{3tt}
	З-3	Салымское	Ароматика	6984	н.д.	J _{3tt}
	З-4	Верхне-Салымское	Ароматика	н.д.*	2191–2210	K _{1g-br}
Северо-кавказский	С-1	Червленое	Нефть	9	5291–5391	K ₂
	С-2	Анастасьевско-Троицкое	Нефть	н.д.	н.д.	N _{1m}

* Нет данных.

них, для которых имеются данные, того же порядка, что концентрации “стандартных” соединений – фенантрена и хризена [9, 14]. При этом среди подобных алкилзамещенных структур найдены лишь единичные монометилзамещенные изомеры в очень малых концентрациях. В нефтях на сегодняшний день найдены только фенилзамещенные фенантрены и антрацены, а также нафтилнафталины. Все они обнаружены в единственном нефтегазоносном бассейне (Тарим, северо-запад Китая), причем почти во всех пробах их содержание составляло сотые доли от содержания монометилзамещенных фенантронов [14]. Кроме того, сообщалось об обнаружении некоторых фенилнафталинов и голоядерных терфенилов в низкомолекулярной фракции асфальтенов, выделенных из Усинской нефти [15]. Естественно возникает вопрос: действительно ли при трансформации ОВ в нефть образование подобных структур практически не происходит? Настоящая работа представляет собой первую попытку выяснить на материале из разных НГБ России и ближнего зарубежья, насколько соединения данного типа могут быть распространены в нефтях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разделение нефтей на фракции проводили на силикагеле (Merck), импрегнированном AgNO₃. Насыщенные УВ элюировали гексаном, ароматические соединения – бензолом. Полноту разделения контролировали по данным ГХ/МС.

Анализ осуществляли на хромато-масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II. Использована капиллярная колонка HP-5, длина 15 м, внутренний

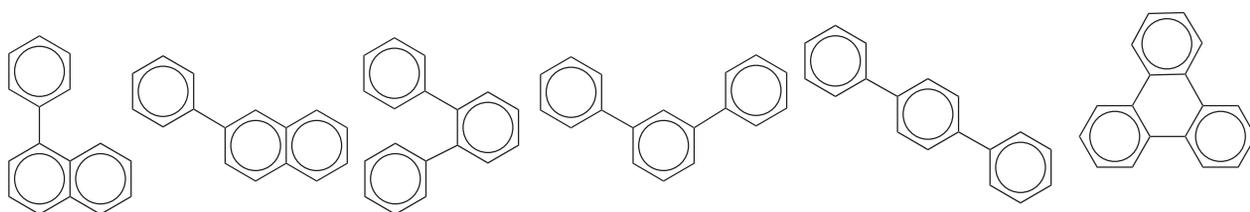
диаметр 0.25 мм, толщина неподвижной фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий. Режим работы: температура инжектора 300°C, начальная температура термостата – 70°C, нагрев со скоростью 2°C/мин до 310°C, выдержка при этой температуре в течении 20 мин; режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника ионов 250°C, сканирование в диапазоне 10–650 Да со скоростью 1.0 скан/с, разрешение единичное во всем диапазоне масс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

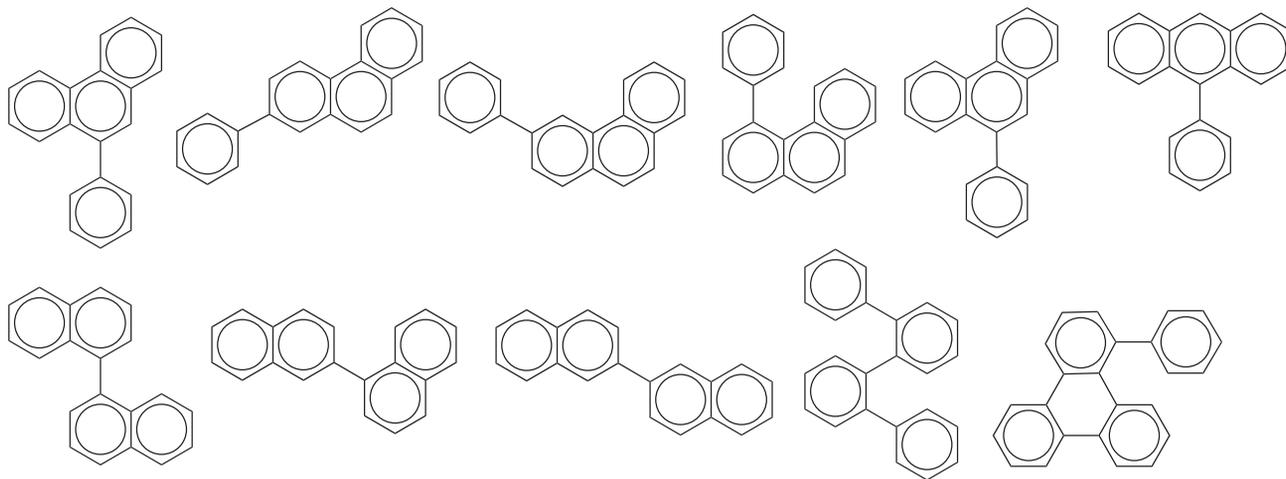
В качестве объектов изучения выбраны нефти из четырех НГБ: Волго-Уральского, Западно-Сибирского, Северо-Предкавказского (Россия) и Днепрово-Донецкого (Украина). Как известно, эти бассейны радикально различаются по своей геологической истории и условиям формирования нефтяных залежей (общий обзор и список литературы см., например, [16]). Список изученных нефтей приведен в табл. 1. Эта выборка включает нефти из разновозрастных коллекторов (от среднего девона до неогена) залегающих в широком интервале глубин. Современные пластовые температуры (в табл. не приведены) – от 185°C (Червленое) до 25°C (Актанышское).

Идентификацию осуществляли по масс-спектрам и характеристикам удерживания. Библиотечный поиск по масс-спектрам в базе данных NIST'08 подкреплялся анализом масс молекулярных ионов, изотопных соотношений и основных процессов распада, характеризующихся осколочными ионами. При идентификации голоядерных структур использовали данные [9–11]. Характе-

Трициклоароматические



Тетрациклоароматические



Прочие

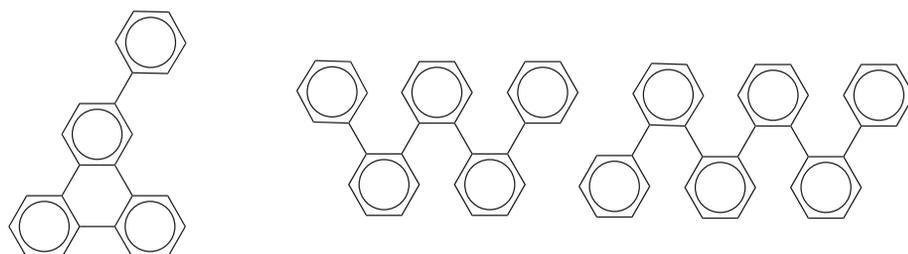


Рис. 1. Фенил- и нафтилзамещенные голаядерные ароматические соединения, идентифицированные в рассеянном органическом веществе.

ристики удерживания (линейные индексы при программировании температуры (RI)) позволяют различать изомеры с одинаковыми или близкими масс-спектрами. Простая аддитивная схема расчета характеристик удерживания позволяет подтвердить идентификацию многих соединений. Наконец, при идентификации алкилзамещенных компонентов нефти целесообразно учитывать гомологичность строения основных типов соединений: попадание компонентов в определенный гомологический ряд и инкременты индексов удерживания соединений в разных рядах [17].

Соответствующие хроматограммы, построенные по молекулярным ионам, приведены на рис. 2 и 3. Распределение по RI (рис. 3, 4) позволяет найти границы элюирования гомологов 1- и

2-фенил-нафталинов. На хроматограммах (рис. 3) четко видны две группы пиков, соответствующих гомологам 1- и 2-фенилнафталинов, сливающихся друг с другом по мере увеличения молекулярной массы. Аналогично устанавливали границы элюирования гомологов терфенилов и фенилфенатренов/бинафтилов.

Количественную оценку осуществляли по площади хроматографических пиков компонентов на хроматограмме по полному ионному току (ПИТ), нормированной к площади ПИТ всей хроматограммы. Поскольку пики на хроматограмме по ПИТ не всегда могут быть разделены, использовали селективные масс-хроматограммы по пикам ионов M , $(M-1)$, $(M-15)$, суммарная интенсивность которых пересчитывалась на ПИТ.

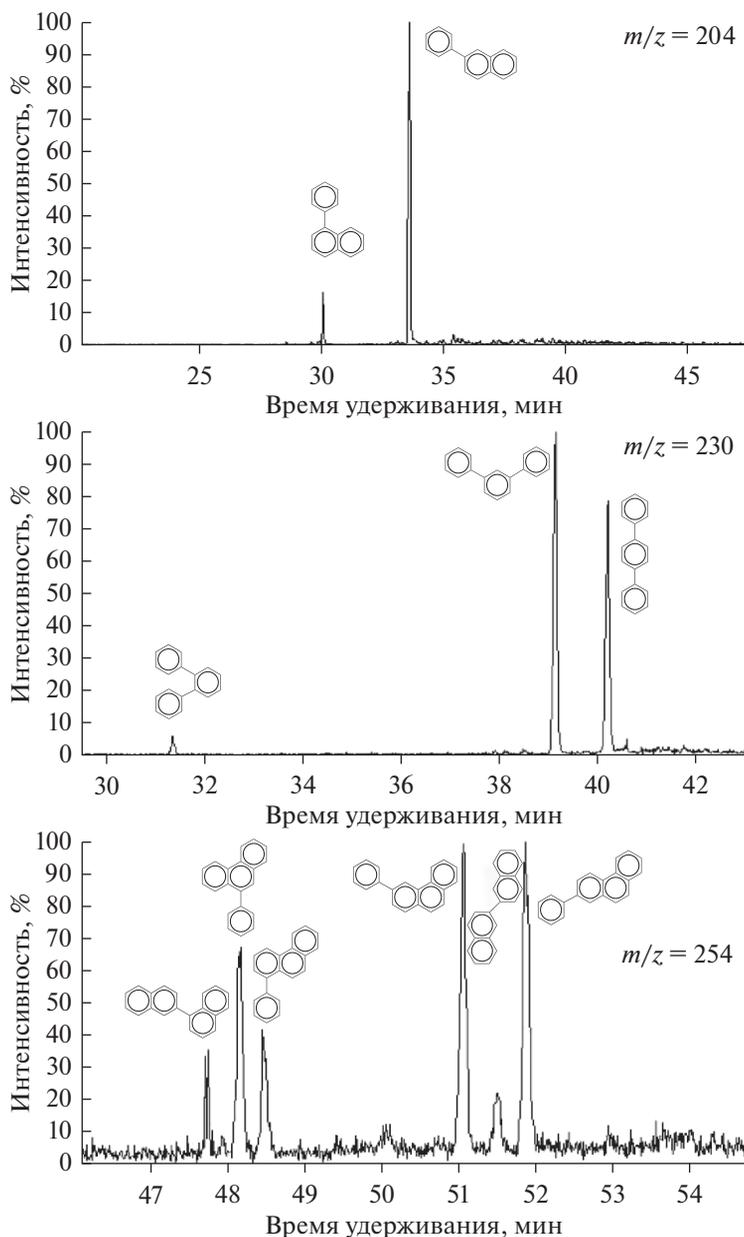


Рис. 2. Масс-хроматограммы по ионам m/z 204, 230, 254, характерным для фенилнафталинов, терфенилов, фенилфенантронов и бинафтилов (фракция би- + полициклической ароматики нефти Красноярского месторождения).

Она приблизительно соответствует половине ПИТ [18].

Во всех изученных образцах оценивали содержание идентифицированных фенил- и нафтилзамещенных соединений: голаядерных, метилзамещенных и C_2 -замещенных. Для сравнения в них же определено содержание аналогичных основных представителей “обычных” для нефтей классов три- и тетрациклоароматических соединений – фенантронов и хризенов. Результаты представлены в табл. 2–4.

Среди фенил- и нафтилзамещенных соединений наиболее представительны фенилнафталины (табл. 3). Они присутствуют во всех изученных нефтях, хотя различия в их концентрациях превышают два порядка. Сравнение с аналогичными фенантронами и хризенами показало, что, как правило, содержание фенилнафталинов близко к содержанию хризенов, доля которых примерно на порядок меньше, чем фенантронов (табл. 4). Однако в нефти Красноярского месторождения фенилнафталинов примерно столько же, сколько и фенантронов. Содержание голаядерных структур всегда заметно меньше, чем алкилзамещен-

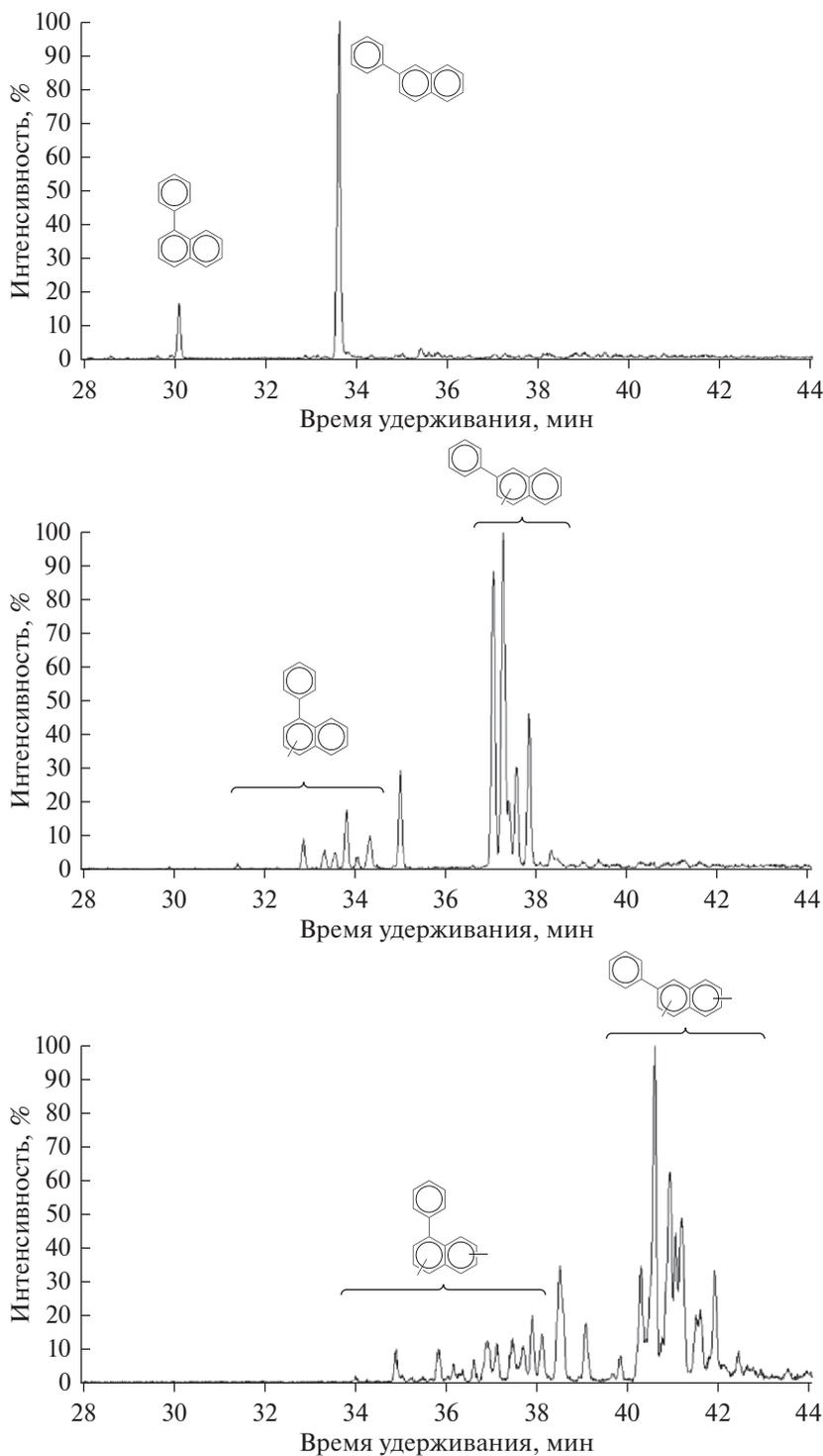


Рис. 3. Масс-хроматограммы по ионам m/z 204, 218, 232, характерным для фенилнафталинов и их C_1 - и C_2 -производных. Положение заместителей показано условно.

ных. Во всех нефтях преобладают термодинамически более устойчивые 2-фенилзамещенные изомеры.

Терфенилы обнаружены в нефтях трех из четырех изученных НГБ (отсутствуют в нефтях Вол-

го-Урала, где зафиксированы самые низкие концентрации фенилнафталинов). Их содержание ниже, чем фенилнафталинов на порядок и более; только в нефти Красноярского месторождения содержание терфенилов всего вдвое меньше, чем

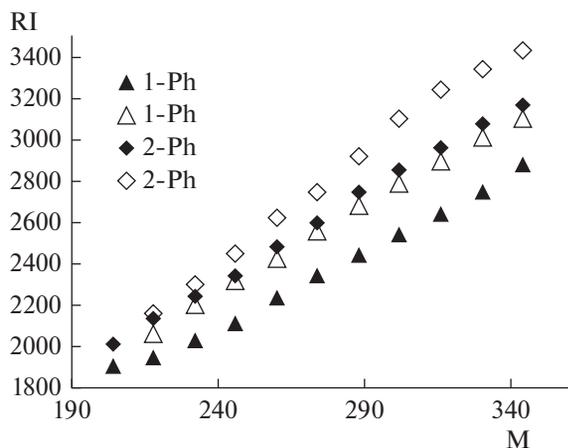


Рис. 4. Индексы удерживания 1- и 2-фенилнафталинов (границы групп ионов гомологов). М – молекулярная масса соединений.

фенилнафталинов (табл. 3). При оценке полученных данных следует иметь в виду, что предел обнаружения монометилзамещенных терфенилов примерно на порядок выше, чем голаядерных, а С₂-замещенных – выше на два порядка, так что при малом их содержании они не обнаруживаются. Фактически для таких концентраций числа, приведенные в табл. 3, представляют собой не суммарную величину для С₀–С₂-компонетов, а общее содержание голаядерных структур. Вообще же алкилзамещенные соединения преоблада-

ют над голаядерными структурами. Доля наименее термодинамически устойчивого орто-изомера много меньше, чем мета-изомера, однако близкий по величине свободной энергии пара-изомер более чем в половине образцов тоже является микрорной компонентой.

Фенилфенантрены и бинафтилы найдены только в трех нефтях: двух пробах из Днепровско-Донецкого НГБ и одной пробе из Западной Сибири (табл. 3). В нефтях Днепровско-Донецкого бассейна их в 2–4 раза меньше, чем терфенилов; в нефти 3-2 (Верхне-Салымское месторождение) – примерно вдвое больше, чем терфенилов. Основными голаядерными соединениями являются наиболее термодинамически устойчивые 3- и 2-фенилзамещенные фенантрены. Алкилзамещенные компоненты преобладают над голаядерными. В нефтях Днепровско-Донецкого бассейна общее содержание С₀–С₂-фенилфенантронов и бинафтилов сопоставимо с содержанием “обычных” тетрациклоароматических аналогов – хризенов.

Следует отметить, что ряды фенилнафталинов, терфенилов и фенилфенантронов не ограничены голаядерными структурами и алкилзамещенными С₁-, С₂-компонентами. В некоторых нефтях их ряды прослеживаются до С₁₀-алкилзамещенных (рис. 4, 5).

Таким образом, из приведенных данных следует, что фенилзамещенные ароматические соединения столь же типичны для нефтей, сколь и общеизвестные фенантрены и хризены, так что

Таблица 2. Концентрации фенилнафталинов (ФН) и терфенилов (ТФ) (в промилле)

Код нефти	ФН						ТФ									ΣФ ^б _а	ΣТФ ^б
	1-ФН	2-ФН	С ₁ -1-ФН	С ₁ -2-ФН	С ₂ -1-ФН	С ₂ -2-ФН	о-ТФ	м-ТФ	п-ТФ	С ₁ -о-ТФ	С ₁ -м + п-ТФ	С ₂ -о-ТФ	С ₂ -м + п-ТФ				
Д-1	1.10	4.90	2.90	15.29	3.39	13.30	0.28	3.40	2.70	0.27	8.50	0.07	7.60	41	23		
Д-2	0.10	3.6	0.80	9.6	0.92	8.6	0.09	0.90	0.34	0.15	1.7	0.05	1.0	24	43		
В-1	<0.001	0.06	н.п.о ^а	0.16	н.п.о.	0.46	н.п.о.	<0.002	<0.002	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.67	н.п.о.		
В-2	<0.002	0.03	н.п.о.	0.08	н.п.о.	0.47	н.п.о.	<0.002	<0.001	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.58	н.п.о.		
В-3	<0.002	0.04	н.п.о.	0.09	н.п.о.	0.11	н.п.о.	<0.002	<0.002	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.24	н.п.о.		
В-4	<0.002	0.04	н.п.о.	0.02	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	<0.002	<0.002	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.04	н.п.о.		
В-5	<0.002	0.009	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	<0.002	<0.002	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.01	н.п.о.		
3-1	0.02	0.08	0.05	0.17	н.п.о.	0.33	<0.001	0.02	0.005	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.66	0.03		
3-2	0.08	0.24	0.24	0.70	0.22	1.4	0.006	0.07	0.012	н.п.о.	0.06	н.п.о.	0.07	2.90	0.21		
3-3	0.06	0.13	0.11	0.30	0.08	0.64	н.п.о.	0.012	<0.002	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.30	0.012		
3-4	0.04	0.11	н.п.о.	0.30	н.п.о.	0.66	н.п.о.	<0.01	<0.002	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.10	н.п.о.		
С-1	0.009	0.06	0.05	0.21	0.06	0.51	н.п.о.	0.003	0.004	н.п.о.	0.007	н.п.о.	н.п.о.	0.89	0.01		
С-2	0.06	0.15	0.13	0.53	0.19	0.72	0.003	0.02	0.02	н.п.о.	0.03	н.п.о.	0.03	1.80	0.10		

Примечания: ^ан.п.о – ниже предела обнаружения; ^бобщее содержание найденных в нефтях компонентов данного класса соединений.

Таблица 3. Концентрации фенилфенантронов (ФФ) и бинафтилов (БН) (в промилле)

Код нефти	9-ФФ	1-ФФ	3-ФФ	2-ФФ	1,2'-БН	2,2'-БН	C ₁ -ФФ + БН	C ₂ -ФФ + БН	ΣФФ + БН
Д-1	0.018	0.32	0.19	0.42	0.10	0.32	2.1	2.5	5.9
Д-2	0.060	0.056	0.32	0.24	0.010	0.06	0.79	0.73	2.3
З-2	0.013	0.015	0.019	0.03	0.006	0.012	0.15	0.18	0.42

Таблица 4. Концентрации фенантронов (ФЕ) и хризенов (ХР) (в промилле)

Код нефти	ФЕ	C ₁ -ФЕ	C ₂ -ФЕ	ХР	C ₁ -ХР	C ₂ -ХР	ΣФЕ	ΣХР
Д-1	6.6	15	15	0.94	1.5	1.5	36	3.9
Д-2	34	61	49	1.7	3.0	2.2	144	6.8
В-1	0.75	3.0	4.7	0.14	0.23	0.33	8.5	0.70
В-2	0.60	2.2	3.6	0.09	0.16	0.28	6.4	0.53
В-3	0.11	0.44	0.61	<0.004	0.024	н.п.о.	1.2	0.03
В-4	0.05	0.23	0.57	0.005	0.018	0.06	0.8	0.09
В-5	0.19	0.62	1.0	0.03	0.05	0.20	1.8	0.28
З-1	0.45	1.3	2.1	0.05	0.11	0.15	3.9	0.1
З-2	2.1	5.9	6.4	0.33	0.66	0.85	14	1.8
З-3	1.6	4.8	5.5	0.31	0.51	0.77	12	1.6
З-4	0.54	1.2	1.5	0.04	0.08	0.46	3.3	0.57
С-1	0.92	3.1	4.2	0.11	0.32	0.41	8.2	0.84
С-2	0.90	2.6	3.3	0.04	0.12	0.20	6.8	0.35

бифенилы можно рассматривать как “первый член ряда” соединений этого типа строения. По-видимому, наиболее распространенными из них являются фенилнафталины, реже встречаются терфенилы. В силу практически полной неизученности, говорить о характерных для нефтей концентрациях соединений данного типа очевидно преждевременно. Если в рассеянном ОВ доминировали голаядерные фенилнафталины и терфенилы [9], то в нефтях существенно преобладают алкилзамещенные компоненты. Это представляется важным при рассмотрении возможных путей образования этого типа соединений (см. ниже).

В [9] было показано, что соотношение изомеров голаядерных фенилнафталинов и терфенилов является индикатором степени зрелости рассеянного ОВ и предложены коэффициенты зрелости на их основе. Насколько они широко применимы, неизвестно. Тем более неясно, применимы ли они для нефтей, если учитывать положения, согласно которым первично образуются 1-фенилнафталин и *o*-терфенил, а 2-фенилнафталин и прочие изомеры терфенила являются продуктами изомеризации первичных соединений (см. ниже). Для разрешения этого вопроса, в первую очередь, необходимы работы по анализу состава соединений этого типа в рассеянном ОВ потенциально нефтематеринских пород разных НГБ и в нефтях.

Обзор возможных путей образования фенилзамещенных ароматических соединений приведен в [9, 11]. Фактически обсуждаются два возможных пути: тот или иной вариант радикального фенилирования соответствующих ароматических соединений (нафталина, бифенила, фенантрена) или последовательность специфических реакций, приводящих к образованию *o*-терфенила (в случае терфенилов) и последующая его изомери-

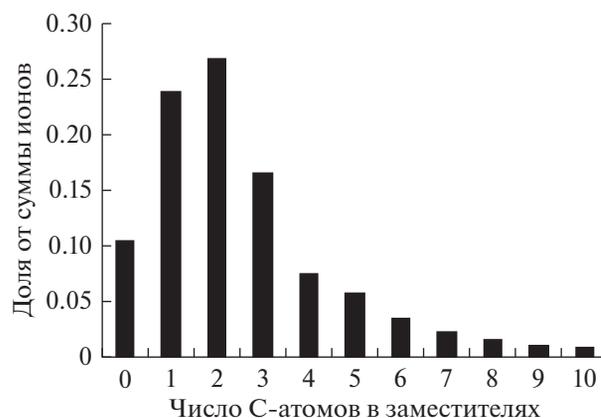


Рис. 5. Распределение по М, (М-1) и (М-15) гомологического ряда фенилнафталинов (m/z 204, 218, 232, 246, 260, ...).

зация. Ни один из вариантов не позволяет объяснить картину, наблюдаемую в нефтях. Например, при радикальном фенилировании бифенила должно образовываться примерно одинаковое количество *m*- и *n*-терфенила, тогда как в пробе из Степового месторождения (Д-2) соотношение между *m*- и *n*-изомерами примерно 2.6 : 1, а в нефти Верхне-Салымского месторождения (З-2) — почти 6 : 1 (табл. 3). Что касается второго обсуждаемого пути (образование отдельных голаядерных структур с последующей их изомеризацией), то для объяснения наблюдаемого в нефтях состава необходимо постулировать дополнительно глубокое метилирование получившихся голаядерных соединений. Причем этот процесс должен быть универсальным, поскольку преобладание метилзамещенных компонентов наблюдается во всех НГБ. Однако, на сегодня указать столь широко распространенный метилирующий агент, а также универсальный тип химических реакций метилирования, которые могли бы протекать как в глинистых, так и в силикатных отложениях (баженовская свита Западной Сибири) не представляется возможным. Так, образование радикалов из метана требует, как известно, либо очень высоких температур, что нереально в осадочном чехле, либо мощного источника радиации. Последнее в принципе не исключено для баженовской свиты, но для Северного Кавказа и Днепровско-Донецкого бассейна данных о наличии высоких концентраций радионуклидов в потенциально нефтематеринских породах в литературе нет. Очевидно, для обсуждения этого вопроса на сегодня в первую очередь не хватает массовых данных о распространении и составе этого типа соединений как в нефтях, так и в рассеянном ОВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из данных анализа состава нефтей четырех НГБ следует, что фенилзамещенные ароматические соединения столь же типичны для нефтей, сколь и общеизвестные фенантроны и хризены; бифенилы можно рассматривать как “первый член ряда” соединений этого типа. Идентифицированы голаядерные и алкилзамещенные фенилнафталины, терфенилы, фенилфенантроны и нафтилнафталины. В силу практически полной не изученности, говорить о характерных для нефтей концентрациях соединений данного типа, очевидно, преждевременно. В изученных пробах разница в содержании этих соединений превышает два порядка. Для разных бассейнов набор наблюдаемых компонентов этого типа разный; самый бедный (только фенилнафталины) — в нефтях Волго-Урала. Если в рассеянном органическом веществе доминировали голаядерные фенилнафталины и терфенилы [9], то в нефтях существенно преобладают алкилзамещенные компоненты. Ря-

ды фенилнафталинов, терфенилов и фенилфенантронов не ограничены голаядерными структурами и алкилзамещенными C₁-, C компонентами, а прослеживаются в некоторых нефтях до C₁₀-алкилзамещенных. Во всех нефтях преобладают термодинамически более устойчивые изомеры. Содержание фенилнафталинов близко к содержанию хризенов, доля которых примерно на порядок меньше, чем фенантронов. Однако в одной нефти (Краснозаярское месторождение) фенилнафталинов примерно столько же, сколько и фенантронов. Общая концентрация терфенилов, фенилфенантронов и нафтилнафталинов обычно намного меньше, чем фенилнафталинов.

Ни один из обсуждаемых в литературе вариантов возможных путей образования в природе соединений этого типа не позволяет объяснить картину, наблюдаемую в нефтях. Поэтому на сегодня прямое использование фенилзамещенных ароматических соединений ограничено корреляциями нефть—нефть, нефть—рассеянное органическое вещество. Однако изучение этого типа соединений представляется весьма важным, поскольку позволяет рассчитывать на прогресс в понимании условий и процессов нефтеобразования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Смирнов Михаил Борисович, д. х. н., в. н. с., ORCID — <https://orcid.org/0000-0003-1621-5324>

Бродский Ефим Соломонович, д. х. н., зав. лабораторией ИПЭиЭ РАН, ORCID — <https://orcid.org/0000-0003-3461-9840>

Ванюкова Наталья Андреевна, к. х. н., с. н. с. ИХС РАН, ORCID — <https://orcid.org/0000-0002-7588-829X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
2. Hartgers W.A., Damste J.S.S., Requejo A.G., Allan J., Hayes J.H., Ling Y., Xie T.-M., Primack J., de Leeuw J.W. // Advances in Organic Geochemistry. 1993. Org. Geochem, 1994. V. 22. № 3–5. P. 703.
3. Koopmans M.P., Koster J., van-Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., Hartgers W.A., de Leeuw J.W., Damste J.S.S. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. № 22. P. 4467.

4. *Clifford D.J., Clayton J.L., Damste J.S.S.* // *Org. Geochem.* 1998. V. 29. № 5–7. P. 1253.
5. *Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н.* // *Геохимия.* 2018. № 2. С. 175.
6. *Бочкарев В.А., Остроухов С.Б., Сианисян С.Э.* // *Успехи органической геохимии. Материалы Всероссийской научной конференции 11–15 октября 2010 г. Новосибирск.* 2010. С. 64.
7. *Певнева Г.С., Головки А.К., Фурсенко Е.А.* // *Успехи органической геохимии. Материалы Всероссийской научной конференции 11–15 октября 2010 г. Новосибирск.* С. 269.
8. *Junior G.R.S., Santos A.L.S., de Lima S.G., Lopes J.A.D., Reis F.A.M., Neto E.V.S., Chang H.K.* // *Org. Geochem.* 2013. V. 63. P. 94.
9. *Marynovski L., Czechowski F., Simoneit B.R.T.* // *Org. Geochem.* 2001. V. 32. P. 69.
10. *Marynovski L., Piet M., Janeczek J.J.* // *Geol. Q.* 2004. V. 48. P. 169.
11. *Rospondek M.J., Marynovski L., Chachaj A., Gora M.* // *Org. Geochem.* 2009. V. 40. P. 986.
12. *Grafka O., Marynovski L., Simoneit B.R.T.* // *Int. J. Coal Geol.* 2012. V. 139. № 1. P. 142.
13. *Серебренникова О.В., Ву Ван Хай, Ахмедова А.Р.* // *Изв. Томского политехнического университета.* 2012. Т. 321. № 3. С. 166.
14. *Huang S.-Y., Li M.-J., Zhang K., Wang T.-G., Xiao Z.-Y., Fang R.-H., Zhang B.-S., Wang D.-W., Zhao O., Yang F.-L.* // *Pet. Sci.* 2016. V. 13. P. 183.
15. *Сергун В.П., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.* // *Нефтехимия.* 2014. Т. 54. № 2. С. 83 [*Petrol. Chemistry.* V. 54. № 2. P. 83].
16. Нефтяные и газовые месторождения СССР. Справочник в двух книгах. Под ред. Максимова С.П. М.: Недра, 1987. 661 с.
17. *Головня Р.В., Арсеньев Ю.Н.* *Успехи химии.* Т. 42. № 12. С. 1221.
18. *Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Калинин Г.А., Мир-Кадырова Е.Я., Жильников В.Г.* // *Нефтехимия.* 2014. Т. 54. № 1. С. 29 [*Petrol. Chemistry.* V. 54. № 1. P. 28].