

УДК 665.613: 543.631:(543.88+543.4+543.51+543.54)

СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ ЧЕРЕЗ ЭФИРНЫЕ И СУЛЬФИДНЫЕ МОСТИКИ В МАСЛАХ ПРИРОДНОГО БИТУМА АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Антипенко Владимир Родионович,

д-р хим. наук, проф., ведущ. науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: avr@ipc.tsc.ru

Чешкова Татьяна Викторовна,

канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: chtv12@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения и обобщения информации о составе и строении масляных и смолисто-асфальтовых компонентов нетрадиционных источников углеводородного сырья – тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, для решения проблем их добычи, транспортировки, переработки, а также рационального использования полученных продуктов.

Цель работы: установление состава и строения фрагментов молекул масляных компонентов, связанных через кислород и серу в нефтях и природных битумах.

Методы исследования: химические реакции разрыва простых и сложноэфирных связей с использованием VB_3 , восстановление образовавшихся бромидов алюмогидридом лития, реакции разрушения C-S связи в алифатических и насыщенных циклических фрагментах молекул нефтяных сульфидов, методы ИК-Фурье-, ЯМР 1H и хроматомасс-спектрометрии.

Результаты: Впервые показано, что алкилтриметилбензолы, алкилциклогексаны, хейлантаны, гопаны и фенантроны присутствуют в маслах тяжелой высоковязкой маальты Ашальчинского месторождения не только в молекулярной форме, но и в «связанном» виде в составе компонентов так называемой «неразделяемой сложной смеси». Связь алкилтриметилбензолов и алкилциклогексанов с другими структурными фрагментами осуществляется как через эфирные, так и сульфидные мостики. Изменения в составе хейлантанов, гопанов и фенантронов наблюдаются только после проведения реакции разрушения сульфидных мостиков. Поэтому для этих соединений характерна только «серосвязанная» форма.

Ключевые слова:

Природный битум, масла, «неразделяемая сложная смесь», «связанные» соединения, состав.

Введение

Получение, накопление и обобщение информации о составе и строении масляных и смолисто-асфальтовых компонентов тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов необходимо для решения проблем их добычи, транспортировки, переработки, а также рационального использования полученных продуктов. Для большинства перечисленных объектов даже анализ низкомолекулярных компонентов (масел) методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) дает ограниченную информацию. Это обусловлено тем, что в хроматограммах наряду с узкими пиками идентифицируемых соединений всегда присутствует так называемый «горб», в котором сосредоточено более 50 % (иногда 90...95 %) компонентов масел. Состав этих соединений, названных в [1–3] «неразделяемая сложная смесь» (НСС), не поддается идентификации традиционным вариантом метода ГХ-МС. Авторы одной из концепций химической природы НСС [4] полагают, что она «состоит из большого числа связанных через серу или кислород углеродных скелетов с короткими алкильными цепями. Эти углеродные скелеты являются частью олигомерных структур различной, относительно невысокой молекулярной массы...». В пользу этой концепции свидетельствует установленное нами заметное изменение от-

носительного содержания, группового и молекулярного состава некоторых соединений (гопаны, алкилбензолы, нафталины, дибензотиофены) в летучих продуктах флэш-пиролиза масел высокосернистого природного асфальтита при изменении температуры пиролиза от 400 до 650 °С [5, 6]. Эти результаты указывают на наличие в маслах высокомолекулярных компонентов, в которых некоторые соединения находятся в «связанной» форме. Такие компоненты в маслах нефтей и природных битумов могут составлять основную часть НСС. В работах [7, 8] было показано, что некоторая часть структурных фрагментов в молекулах асфальтенов природных битумов связана между собой сульфидными и эфирными мостиками. Такой тип связи между структурными фрагментами может быть характерен и для масел нефтей и природных битумов.

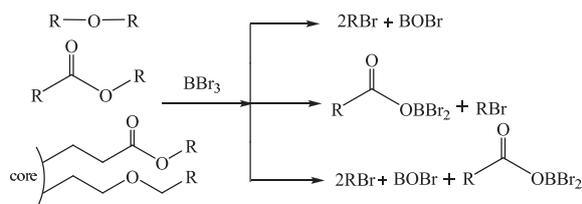
Целью настоящей работы является установление состава и строения фрагментов молекул масляных компонентов, связанных через кислород и серу в нефтях и природных битумах.

Экспериментальная часть

Исследования проведены на маслах (МAB), выделенных из природного битума (маальты) Ашальчинского месторождения, расположенного на территории Волго-Уральской нефтегазоносной про-

винции [9]. Для выделения МАБ была использована методика [10], включающая осаждение асфальтенов 40-кратным избытком гексана, последующее разделение деасфальтенизата адсорбционной хроматографией на силикагеле на масла, элюированные смесью гексана и бензола (70:30 по объему) и смолы, элюированные смесью этанола и бензола (50:50 по объему).

Для разрыва простых и сложноэфирных связей использовали реакцию с VBr_3 , протекающие по следующей схеме:



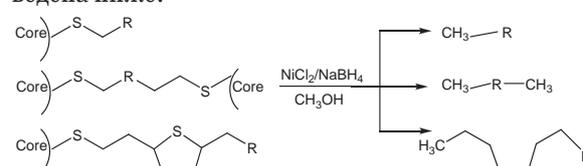
Строение структурных фрагментов R в составе исходных эфиров выявляется путем ГХ-МС-анализа продуктов восстановления образовавшихся бромидов алюмогидридом лития [11].

К предварительно растворенной в минимальном объеме хлороформа навеске масел (1,5 г) добавляли 40 см³ 1,6 М раствора VBr_3 в хлороформе. Смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 48 ч. Затем смесь охлаждали и добавляли к ней 80 см³ диэтилового эфира, а после дистиллированную воду (40 см³). Органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали хлороформом. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором KCl, растворитель удаляли с использованием роторного испарителя. Выход растворимого продукта – 89,0 мас. %. Кроме жидкого продукта был получен с небольшим выходом (11,0 %) нерастворимый продукт. Оба продукта были подвергнуты реакции восстановления. К 50 см³ тетрагидрофурана (ТГФ) добавляли 0,4780 г алюмогидрида лития. В течение 0,5 ч из капельной воронки добавляли 0,1626 г алкилбромидов. Реакцию проводили при температуре 66 °С, при постоянном перемешивании в течение 5 ч. По окончании реакции для разложения непрореагировавшего алюмогидрида лития осторожно добавляли абсолютный спирт, затем смесь абсолютного спирта с водой в соотношении 1:1. Заканчивали разложение добавлением концентрированной соляной кислоты. Продукты восстановления растворяли в бензоле, отмывали дистиллированной водой от HCl до нейтральной среды. Полученный раствор сушили от воды сульфатом натрия и промывали бензолом. Бензол отгоняли в вакууме.

Продукт восстановления образца, содержащего жидкие бромиды (ПВЖБ) по внешнему виду и консистенции не отличался от МАБ. Его анализ проводили без дополнительного разделения. При восстановлении нерастворимого продукта более половины массы образца (60,0 %) переходила в раствор. Хроматографическое разделение раствори-

мой части продукта восстановления аналогично описанному выше разделению деасфальтенизата. Была получена неполярная фракция (ПВНБ-НФ, выход 68,6 %), похожая на нефтяные масла, и полярная фракция, похожая на смолы.

Для разрушения C-S связи в сульфидных мостиках использовали реакцию, схема которой приведена ниже:



где R – структурный фрагмент. Условия реакции позволяют быстро и эффективно разрушать C-S связь в алифатических и насыщенных циклических фрагментах молекул нефтяных компонентов. Сера сульфидных мостиков удаляется в виде сероводорода, который связывается, образуя сульфид никеля. Процесс осуществляли следующим образом. К исходному образцу масел (0,5 г) добавляли $NiCl_2$ (0,5 г), тетрагидрофуран (50 см³) и метанол (50 см³), перемешивали 30 мин. Далее в течение 16 ч небольшими порциями добавляли $NaBH_4$ (1,5 г). Затем смесь центрифугировали. Органический слой отделяли, остаток экстрагировали гексаном. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором NaCl, высушивали над Na_2SO_4 , растворитель удаляли с использованием роторного испарителя. Полученный продукт разрушения сульфидных мостиков (ПРСМ) по внешнему виду не отличался от МАБ и анализировался без разделения.

Описанные методики ранее были использованы для установления строения структурных фрагментов, связанных через эфирные и сульфидные мостики в молекулах наиболее высокомолекулярных компонентов нефтей и битумов – смол и асфальтенов [7, 8].

Исходные МАБ, а также полученные продукты были проанализированы с помощью методов ИК-, ЯМР ¹H-спектроскопии и ГХ-МС. ИК-спектры регистрировали с помощью FTIR-спектрометра «NICOLET 5700» в области 400...4000 см⁻¹. Образцы растворяли в CCl_4 , наносили на пластины из KBr. Полученные пленки высушивали. Спектры ЯМР ¹H регистрировали с помощью ЯМР-Фурье спектрометра AVANCE AV 300 фирмы «Bruker» при 300 МГц в растворах $CDCl_3$. В качестве стандарта использовали тетраметилсилан. Относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах рассчитано исходя из площади сигналов в соответствующих областях спектра: для H_{ar} – (6,6...8,5 м.д.), H_{α} – (2,2...4,0 м.д.), H_{β} – (1,1...2,1 м.д.), H_{γ} – (0,3...1,1 м.д.). Где H_{ar} – доля протонов, содержащихся в ароматических структурах; H_{α} – доля протонов у атома углерода в α -положении алифатических заместителей ароматических структур; H_{β} и H_{γ} – доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул, соответственно.

ГХ-МС-анализ проводили с использованием DFS прибора «TERMO-scientific». В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку TR5MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Хроматографирование проводили в режиме программированного подъема температуры от 80 до 300 °С со скоростью 4 град./мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре. Газ носитель – гелий. Сканирование масс-спектров веществ, элюированных из колонки, осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Реконструкцию молекулярно-массового распределения различных типов соединений проводили с использованием характеристических ионов на основе хроматограмм по полному иному току с помощью программы Xcalibur. Идентификацию соединений проводили с использованием литературных данных и компьютерной библиотеки масс-спектров NIST 02.

Результаты и их обсуждение

Продукты, полученные после разрушения в компонентах МАБ сульфидных (ПРСМ) и эфирных мостиков (ПВЖБ, ПВНБ-НФ), отличаются от исходных МАБ по своему составу. Об этом свидетельствуют результаты их анализа с помощью ИК-спектроскопии (табл. 1).

В ИК-спектрах исходных МАБ и полученных продуктов присутствуют полосы поглощения, соответствующие ароматическим (3050, 1600, 880...740 см⁻¹), алифатическим (2970...2800, 1465, 1380, 720 см⁻¹), кислородсодержащим (3650...3150, 1770...1650 см⁻¹) и сульфоксидным (1030 см⁻¹) структурным фрагментам. Для оценки различия в относительном содержании структурных фрагментов в изученных образцах мы использовали отношения оптических плотностей некоторых полос поглощения [12].

Таблица 1. Соотношение оптической плотности некоторых полос в ИК-спектрах

Образец	D_{1600}/D_{720}	D_{750}/D_{720}	D_{1700}/D_{1465}	D_{1740}/D_{1465}	D_{1030}/D_{1465}
МАБ	0,80	0,98	0,04	0,02	0,12
ПРСМ	0,92	1,06	0,07	0,07	0,19
ПВЖБ	1,01	0,79	0,19	0,11	0,24
ПВНБ-НФ	0,17	0,26	0,02	0,03	0,06

Наименьшее отличие от МАБ по значению спектральных коэффициентов D_{1600}/D_{720} и D_{750}/D_{720} , отражающих соотношение между содержанием ароматических и алифатических структурных фрагментов, характерно для ПРСМ. В то же время их отличие по относительному содержанию карбонильных (D_{1700}/D_{1465} и D_{1740}/D_{1465}) и сульфоксидных (D_{1030}/D_{1465}) функциональных групп выражено в большей степени. Более яркими отличиями от МАБ по спектральным коэффициентам, представленным в табл. 1, характеризуются продукты, полученные при разрушении эфирных мостиков. Причем, ПВЖБ содержат в своих молекулах го-

раздо больше ароматических структурных фрагментов, сульфоксидов и карбонильных функциональных групп, чем ПВНБ-НФ.

Сходство и различие изученных образцов проявляется по результатам их анализа с помощью ЯМР ¹H. Как видно из табл. 2, относительное содержание всех типов протонов в ПРСМ мало отличается от МАБ. В то же время ПВЖБ и ПВНБ-НФ существенно отличаются от МАБ и между собой параметрами, характеризующими содержание ароматических структур (H_{ar} , H_{α}). Повышенное относительное содержание протонов в метиленовых группах алифатических фрагментов (H_{β}) в ПВНБ-НФ по сравнению с другими образцами свидетельствует в пользу увеличения доли длинных алкильных и/или полиметиленовых цепей в их молекулах.

Таблица 2. Относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах МАБ и полученных продуктов

Образец	H_{ar}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}
	%			
МАБ	4,47	13,32	59,43	22,78
ПРСМ	4,41	11,82	60,37	23,40
ПВЖБ	3,13	9,79	64,51	22,58
ПВНБ-НФ	1,01	2,61	74,76	21,61

Из результатов, полученных с использованием ГХ-МС, следует, что разрушение сульфидных и эфирных мостиков в компонентах МАБ приводит к заметному изменению характера элюирования НСС, а также молекулярно-массового распределения среди алкилтриметилбензолов и алкилциклогексанов. Менее заметные изменения и только после разрушения сульфидных мостиков произошли в молекулярном составе тритерпанов и фенантронов.

На хроматограммах по полному ионному току ПВЖБ и ПРСМ по сравнению с МАБ наблюдается сдвиг начала элюирования НСС и максимума её распределения в область меньших времен. Такой же сдвиг для этих образцов наблюдается и на масс-хроматограммах, реконструированных по характеристическим фрагментным ионам (рис. 1, 2). Наблюдаемый сдвиг свидетельствует о появлении в ПВЖБ и ПРСМ компонентов с более низкой молекулярной массой – продуктов частичного разрушения высокомолекулярных компонентов в НСС исходных МАБ.

Наиболее яркие изменения после разрушения сульфидных и эфирных мостиков произошли в молекулярно-массовом распределении алкилтриметилбензолов. Из рис. 1, б, в видно, что в соответствующих образцах существенно возросло относительное содержание гомологов состава C₁₃-C₁₆, пики которых едва заметны в масс-хроматограмме МАБ (рис. 1, а). Что свидетельствует о наличии «связанных» форм тетразамещенных бензолов в составе НСС масел Ашальчинского битума

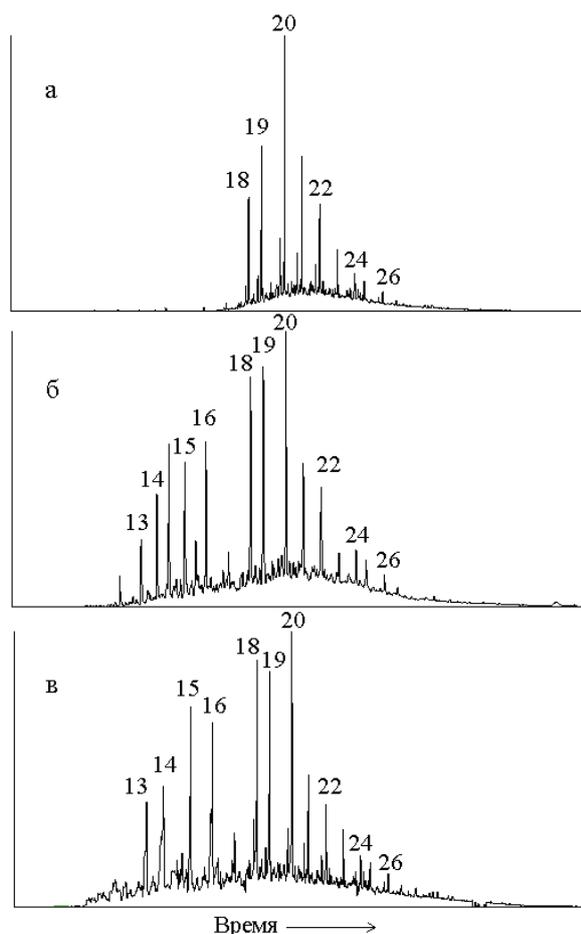


Рис. 1. Масс-хроматограммы по ионам с $m/z=133+134$ (алкилтриметилбензолы) исходных МАБ (а), ПВЖБ (б) и ПРСМ (в). Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле

Из рис. 2, б, в видно, что после разрушения эфирных и сульфидных мостиков в масс-хроматограммах ПВЖБ и ПРСМ четко проявился гомологический ряд алкилциклогексанов $C_{14}-C_{23}$. В исходных МАБ наличие этих соединений было выражено в гораздо меньшей степени (рис. 2, а).

Только после разрушения сульфидных мостиков произошло изменение молекулярно-массового распределения тритерпанов. По сравнению с исходными маслами в 2 раза уменьшилось отношение трициклических (хейлантаны) и пентациклических (гопаны) тритерпанов [9]. В этом же образце более чем в 2,5 раза уменьшилось отношение хейлантаны/метилфенантрены. Что свидетельствует о том, что в МАБ для гопанов и метилфенантенов относительное содержание «серосвязанной» формы выше, чем для хейлантанов.

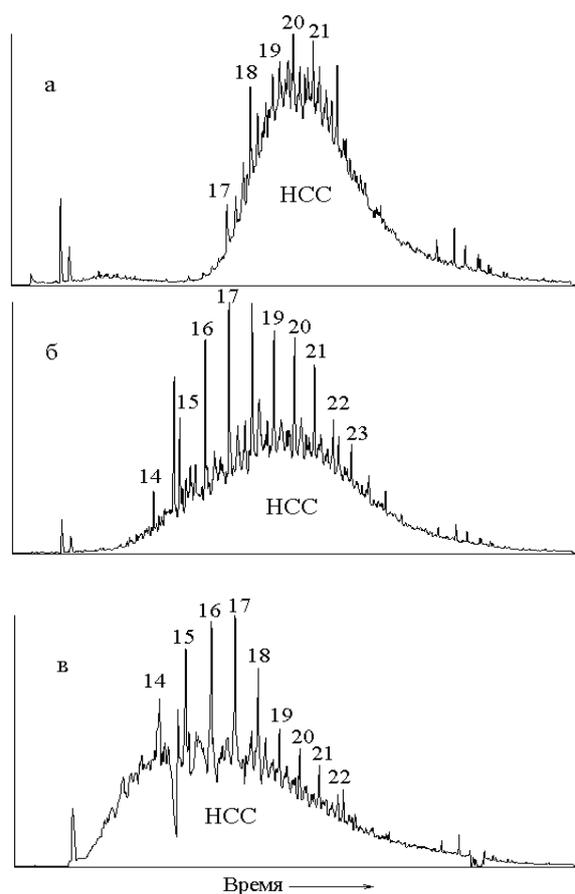


Рис. 2. Масс-хроматограммы по ионам с $m/z=82+83$ (алкилциклогексаны) МАБ (а), ПВЖБ (б) и ПРСМ (в). Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле

Выводы

Использование селективных химических реакций для разрыва сульфидных и эфирных мостиков в компонентах масел природного битума Ашальчинского месторождения с последующим анализом полученных продуктов свидетельствует о наличии в изученных маслах высокомолекулярных компонентов, в которых некоторые соединения находились в «связанной» форме. Установлено, что алкилтриметилбензолы, алкилциклогексаны, хейлантаны, гопаны и фенантрены присутствуют в маслах Ашальчинского природного битума не только в молекулярной форме, но и в «связанном» виде в составе компонентов так называемой «неразделяемой сложной смеси». Причем, связь алкилтриметилбензолов и алкилциклогексанов с другими структурными фрагментами «неразделяемой сложной смеси» осуществляется как через эфирные, так и сульфидные мостики. Для хейлантанов, гопанов и фенантенов характерна только «серосвязанная» форма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomson S.T., Eglinton G. Composition and sources of pollutant hydrocarbons in Severn Estuary // *Marine pollution bulletin*. – 1978. – № 9. – P. 134.
2. Gough M.A., Rowland S.J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum // *Nature*. – 1990. – V. 334. – № 6267. – P. 648–650.
3. Killips S.D., Aljuboori M. Characterization of the unresolved complex mixtures (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleum // *Organic geochemistry*. – 1990. – V. 15. – № 2. – P. 147–160.
4. Van Dongen B.E., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S. Sulfurization of carbohydrates in a sulfur-rich, unresolved complex mixture in kerogen pyrolysates // *Energy & Fuels*. – 2003. – V. 17. – № 4. – P. 1109–1118.
5. Антипенко В.Р., Меленевский В.Н. Флэш пиролиз природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 87–91.
6. Антипенко В.Р., Меленевский В.Н. Состав летучих продуктов флэш-пиролиза природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52. – № 6. – С. 403–412.
7. Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, A. Hogg, O.P. Strausz // *Energy & Fuels*. – 1997. – V. 11. – № 6. – P. 1171–1187.
8. Additional Structural Details on Athabasca Asphaltene and Their Ramifications / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, F. Faraji, E.M. Lown, P. Peng // *Energy & Fuels*. – 1999. – V. 13. – № 2. – P. 207–227.
9. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана / Г.П. Каюкова, Г.В. Романов, Р.Х. Муслимов, Н.П. Лебедев, Г.А. Петров. – М.: Наука, 1999. – 304 с.
10. Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
11. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, E.M. Lown, O.P. Strausz // *Energy & Fuels*. – 1999. – V. 13. – № 2. – P. 248–265.
12. Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры аренов. – Новосибирск: Наука, 1989. – 230 с.

Поступил 18.11.2013 г.

UDC 665.613: 543.631:(543.88+543.4+543.51+543.54)

**COMPOSITION OF THE COMPOUNDS BONDED VIA ETHER, ESTER AND SULFIDE LINKAGES
IN OILS OF NATURAL BITUMEN FROM ASHALCHINSKOYE DEPOSIT**

Vladimir R. Antipenko,

Dr. Sc., Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
Russia, 634021, Tomsk, Akademicheskyy avenue, 4. E-mail: avr@ipc.tsc.ru

Tatyana V. Cheshkova,

Cand. Sc., Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, 634021, Tomsk,
Akademicheskyy avenue, 4. E-mail: chtv12@mail.ru

The urgency of the discussed issue is caused by the necessity to obtain and summarize the information on composition and structure of oily and resin-asphaltene components from unconventional hydrocarbon sources – heavy high-viscosity oils and natural bitumen, to solve the problem of their production, transportation and processing, as well as rational use of the products obtained.

The main aim of the study is to establish compositions and structures of molecular fragments in oily components bonded via oxygen and sulfur in petroleum and natural bitumen.

The methods used in the study: chemical reactions of ether and ester bonds ruptures using BBr_3 , reduction of the formed bromides with lithium aluminumhydride, reactions of C-S bond destruction in aliphatic and saturated cyclic fragments of oil sulfide molecules, methods of IR-Fourier-, NMR 1H and gas chromatography-mass spectrometry.

The results: It was shown for the first time that alkyltrimethyl benzenes, alkylcyclohexanes, cheilanthanes, hopanes and phenanthrenes occur in oils of heavy high-viscosity maltha of Ashalchinskoye deposit not only in molecular but also in the «bonded» forms in the components of the so-called «unresolved complex mixture». The alkyltrimethyl benzenes and alkylcyclohexanes are bonded with other structural fragments both via ether, ester and sulfide linkages. The changes in cheilanthanes, hopane and phenanthrene compositions are observed only after the destruction of sulfide bridges.

Therefore only «sulfur-bonded» form is typical to these compounds.

Key words:

Natural bitumen, oils, «unresolved complex mixture», «bonded» compounds, composition.

REFERENCES

1. Tomson S.T., Eglinton G. Composition and sources of pollutant hydrocarbons in Severn Estuary. *Marine pollution bulletin*, 1978, no. 9, p. 134.
2. Gough M.A., Rowland S.J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*, 1990, vol. 334, no. 6267, pp. 648–650.
3. Killops S.D., Aljuboori M. Characterization of the unresolved complex mixtures (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleums. *Organic geochemistry*, 1990, vol. 15, no. 2, pp. 147–160.
4. Van Dongen B.E., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S. Sulfurization of carbohydrates in a sulfur-rich, unresolved complex mixture in kerogen pyrolysates. *Energy & Fuels*, 2003, vol. 17, no. 4, pp. 1109–1118.
5. Antipenko V.R., Melenevskii V.N. Flash piroliz prirodnogo asfaltita, ego smolisto-asfalttenovykh i maslyanykh komponentov [Flash pyrolysis of natural asphaltite and its resin-asphaltene and oil components]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2019, vol. 315, no. 3, pp. 87–91.
6. Antipenko V.R., Melenevskii V.N. Sostav letuchikh produktov flesh-piroliza prirodnogo asfaltita, ego smolisto-asfalttenovykh i maslyanykh komponentov [Composition of volatile products of flash pyrolysis of natural asphaltite and its resin-asphaltene and oil components]. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol. 52, no. 6, pp. 373–382.
7. Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P. Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages. *Energy & Fuels*, 1997, vol. 11, no. 6, pp. 1171–1187.
8. Strausz O.P., Mojelsky T.W., Faraji F., Lown E.M., Peng P. Additional Structural Details on Athabasca Asphaltene and Their Ramifications. *Energy & Fuels*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 207–227.
9. Kayukova G.P., Romanov G.V., Muslimov R.K.H., Lebedev N.P., Petrov G.A. *Khimiya i geokhimiya permskikh bitumov Tatarstana* [Permian bitumens of Tatarstan. Chemistry and Geochemistry]. Moscow, Nauka, 1999. 304 p.
10. *Sovremennyye metody issledovaniya neftey* [Modern Oil Investigation Techniques]. A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva (Eds.). Leningrad, Nedra, 1984. 431 p.
11. Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strausz O.P. Chemical structure and biomarker content of Jingshan asphaltenes and kerogens. *Energy & Fuels*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 248–265.
12. Bolshakov G.F. *Infrakrasnye spektry arenov* [Infrared Spectra of Arenes]. Novosibirsk, Nauka, 1989. 230 p.