

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОДУКТАХ ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТЕНОВ, СМОЛ И КИСЛОТ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ СЛАБОПРЕОБРАЗОВАННОЙ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АНАСТАСИЕВСКО-ТРОИЦКОЕ (IV ГОРИЗОНТ)

© 2023 г. Г. Н. Гордадзе^{1,*}, А. В. Васильева¹, Д. С. Вылекжанина¹,
Г. А. Гаджиев¹, О. А. Стоколос¹

¹ Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет)
имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

*E-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 06 марта 2023 г.

После доработки 20 апреля 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии исследованы закономерности распределения углеводородов-биомаркеров (*n*-алканов, изопренов, стеранов и терпанов) и углеводородов ряда адамантана в слабо зрелой нефти месторождения (м-ия) Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктах термолиза асфальтенов, смол и кислот этой нефти. В результате термолиза высокомолекулярных предшественников нефти образуются те же углеводороды (УВ), что и в исходной нефти, и протоадамантаны (предшественники адамантанов). УВ ряда адамантана не образуются; их присутствие в этой нефти обусловлено привносом из других нефтематеринских толщ. Экспериментально показано, что *n*-алканы, присутствующие в исходной нефти в незначительном количестве, высвобождаются в более жестких условиях.

Ключевые слова: асфальтены, смолы, кислоты, термолиз, углеводороды-биомаркеры

DOI: 10.31857/S0028242123040032, **EDN:** OJBWAR

Анастасиевско-Троицкое месторождение – одно из крупнейших месторождений западной Кубани, добыча нефти из которого составляет около 40% из всей добычи в Краснодарском крае. Нефть IV горизонта (миоцен, глубина 1570 м) отличается от нефтей, отобранных из других горизонтов. Это отличие заключается прежде всего в том, что она слабо преобразованная (среди стеранов коэффициенты зрелости $K_{зр}^1$ и $K_{зр}^2$ не достигли равновесной концентрации, наблюдаются относительно высокие концентрации моретана, смол и асфальтенов) [1–6]. Практически отсутствует бензиновая фракция (до 180°C), среди алканов изопрены преобладают над *n*-алканами. Кроме того, величина отношения показателя пристана к фитану (2.2) указывает на то, что эта нефть преимущественно морского типа, но, вместе с тем, присутствуют УВ

ряда адамантана C_{10} – C_{14} , при практическом отсутствии протоадамантанов (предшественников адамантанов). Как показали наши исследования, в нефтях и органическом веществе морского генезиса, наблюдается обратная картина (считается, что в исходном органическом веществе для образования нефти отсутствуют адамантановые структуры) [7]. В этой связи интересно было выяснить, образуются ли дополнительные количества *n*-алканов и УВ ряда адамантана наряду с другими УВ-биомаркерами в результате термолиза высокомолекулярных предшественников нефти (асфальтенов, смол и кислот), выделенных из слабо преобразованной нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое IV горизонта. В случае образования дополнительных количеств гомологического ряда *n*-алканов, экспериментально будет доказано, что *n*-алканы генерируются в

более жестких условиях; кроме того, если при термоллизе не образуются УВ ряда адамантана, то они, скорее всего, эмигрировали из другой нефтематеринской толщи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была выбрана нефть Анастасиевско-Троицкого месторождения IV горизонта (миоцен, глубина 1570 м).

Нефтяные кислоты выделяли по стандартной методике [8, 9], однако, поскольку в них содержатся УВ, для очистки от них и разделения на фракции по полярности пользовались методом адсорбционной хроматографии на силикагеле марки АСК. Пробу кислот помещали в колонку длиной 1000 мм и диаметром 10 мм, заполненную 40-кратным избытком силикагеля, а затем экстракцией *n*-гексаном удаляли УВ. Полноту десорбции УВ определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Для выделения кислот их последовательно десорбировали бензолом и смесью бензола с этиловым спиртом (1:1 по объему) до полной десорбции кислот. Растворители (бензол и спирто-бензольную смесь) отгоняли на ротаторном испарителе.

Бензольные и спирто-бензольные смолы и кислоты, десорбированные с силикагеля АСК разделяли в аппарате Д.К. Жесткова [10]. Асфальтены выделяли путем разбавления фракций нефти, выкипающих выше 350°C 40-кратным объемом *n*-гексана. Термолиз асфальтенов проводили в запаянной стеклянной ампуле при 330°C в течение 6 ч [11–21].

Анализ УВ нефти и продуктов термолиза проводили методами капиллярной ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии. ГЖХ осуществляли на приборе Bruker 430-GC с пламенно-ионизационным детектором, программированием температуры от 80 до 320°C асфальтенов исследования в режиме электронной ионизации осуществляли на приборе Agilent 6890N/5975C. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура камеры ионизации составляла 250°C. Использовали режим SIM (selected ion monitoring – селективный мониторинг ионов) с записью следующих характеристических ионов: m/z 71 – для *n*-алканов и изопренанов, m/z 217 и 218 – для стеранов, m/z 191 и 177 – для терпанов и m/z 135, 136, 149, 163, 177 – для адамантанов

состава C_{10} и C_{14} . Программирование температуры осуществляли от 70 до 290°C со скоростью подъема 4°/мин. Разделение УВ проводили на капиллярных колонках с неподвижной фазой HP-1MS (25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм). Газ-носитель – гелий.

Идентификацию соединений осуществляли путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений, на основании литературных данных, а также с помощью использования библиотеки масс-спектров NIST.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже приведена характеристика слабозрелой нефти месторождения Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) по углеводородам-биомаркерам и углеводородам ряда адамантана.

n-Алканы и изопренаны

В табл. 1 и на рис. 1 представлена характеристика нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктов термолиза кислот, смол и асфальтенов по *n*-алканам и изопренаном с m/z 71.

Во всех продуктах термолиза образуется гомологический ряд *n*-алканов C_{10} – C_{34} и регулярные изопренаны (среди регулярных изопренанов, как и во всех нефтях мира отсутствуют регулярные изопренаны состава C_{12} и C_{17}). Величины отношения пристана к фитану в исходной нефти и продуктах термолиза асфальтенов довольно близки (2.2 против 2.6).

В продуктах термолиза спирто-бензольных кислот наблюдается одновременное превалирование, как четных алканов C_{18} , C_{20} , C_{22} , C_{24} над нечетными C_{19} , C_{21} , C_{23} и C_{25} , так и нечетных алканов состава C_{27} , C_{29} , C_{31} над C_{28} , C_{30} и C_{32} .

В продуктах термолиза бензольных смол наблюдается превалирование четных *n*-алканов C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22} над нечетными *n*-алканами C_{17} , C_{19} , C_{21} , C_{23} , хотя считается, что в слабопреобразованных нефтях морского генезиса характерно превалирование нечетных *n*-алканов состава C_{15} , C_{17} , C_{19} над четными C_{16} , C_{18} , C_{20} . В то время как в слабопреобразованных нефтях континентального генезиса высокомолекулярные *n*-алканы состава C_{27} , C_{29} , C_{31} превалируют над четными [4–6, 21].

Таблица 1. Сравнительная характеристика нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктов термолита кислот, смол и асфальтенов по *n*-алканам и изопренам

Отношение углеводородов	Исходная нефть	Продукты термолита			
		кислот		бензольных смол	асфальтенов
		бензольных	спирто-бензольных		
<u>Пристан</u> <u>Фитан</u>	2.2	1.5	1.1	1.3	2.6
<u>Пристан</u> <u><i>n</i>-C₁₇</u>	4.0	1.0	0.8	0.6	0.9
<u>Фитан</u> <u><i>n</i>-C₁₈</u>	1.8	0.6	0.7	0.4	0.4
<u>Пристан + Фитан</u> <u><i>n</i>-C₁₇ + <i>n</i>-C₁₈</u>	2.8	0.8	0.7	0.5	0.7
<u><i>n</i>-C₁₅</u> <u><i>n</i>-C₂₅</u>	2.9	0.9	0.3	1.3	8.2
$K_{\text{неч}}^1$	1.0	0.9	0.7	0.8	1.1
$K_{\text{неч}}^2$	1.3	1.0	1.9	1.1	1.4

Примечание: $K_{\text{неч}}^1 = \frac{n\text{-C}_{13} + n\text{-C}_{15} + n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{19}}{n\text{-C}_{14} + n\text{-C}_{16} + n\text{-C}_{18} + n\text{-C}_{20}}$ – коэффициент низкомолекулярной нечетности;

$K_{\text{неч}}^2 = \frac{n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31}}{n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{30} + n\text{-C}_{32}}$ – коэффициент высокомолекулярной нечетности.

В продуктах термолита асфальтенов коэффициенты нечетности близки к исходной нефти. Величина отношения пристан/фитан составляет 2.2, что говорит о прибрежно-морском органическом веществе (ОВ) нефти с незначительным вкладом континентального ОВ. Эта величина близка к таковой же и в продуктах термолита асфальтенов (2.2 против 2.6).

Необходимо отметить и то, что в исходной исследуемой нефти наблюдается значительное преобладание изопренов над *n*-алканами, в отличие от продуктов термолита кислот, смол и асфальтенов. Так, в исходной нефти величины отношения пристан/*n*-C₁₇ и фитан/*n*-C₁₈ равны 4 и 1.8, соответственно; в продуктах же термолита кислот, смол и асфальтенов эти коэффициенты варьируют в пределах 0.9–1.0 и 0.4–0.6, соответственно. Такое отличие можно объяснить тем, что исходное ОВ для нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое не подвергалось высокотемпературному воздействию и, следовательно, из высокомолекулярных соединений-предшественников *n*-алканы высвобождаются в более жестких условиях.

Стераны

В табл. 2 представлена сравнительная характеристика нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктов термолита кислот, смол и асфальтенов по стеранам. В бензольных кислотах, в отличие от спиртобензольных кислот, отсутствуют стераны, в то время как в спиртобензольных кислотах присутствуют как алифатические УВ-биомаркеры (*n*-алканы и изопрены), так и циклические.

Коэффициенты зрелости $K_{\text{зр}}^1$ и $K_{\text{зр}}^2$ по стеранам состава C₂₉ не достигли равновесных концентраций (в равновесии $K_{\text{зр}}^1$ и $K_{\text{зр}}^2$ должны составлять величины 0.55 и 0.85, соответственно) ни в исходной нефти, ни в продуктах термолита кислот, смол и асфальтенов. В тоже время продукты термолита бензольных смол и асфальтенов менее зрелые, чем исходная нефть ($K_{\text{зр}}^1$ и $K_{\text{зр}}^2$ 0.09–0.13 и 0.3 против 0.29 и 0.50, соответственно). Относительное содержание стеранов C₂₇, C₂₈ и C₂₉ указывает на морское ОВ; при этом величина отношения диа/регулярных стеранов в исходной нефти и в

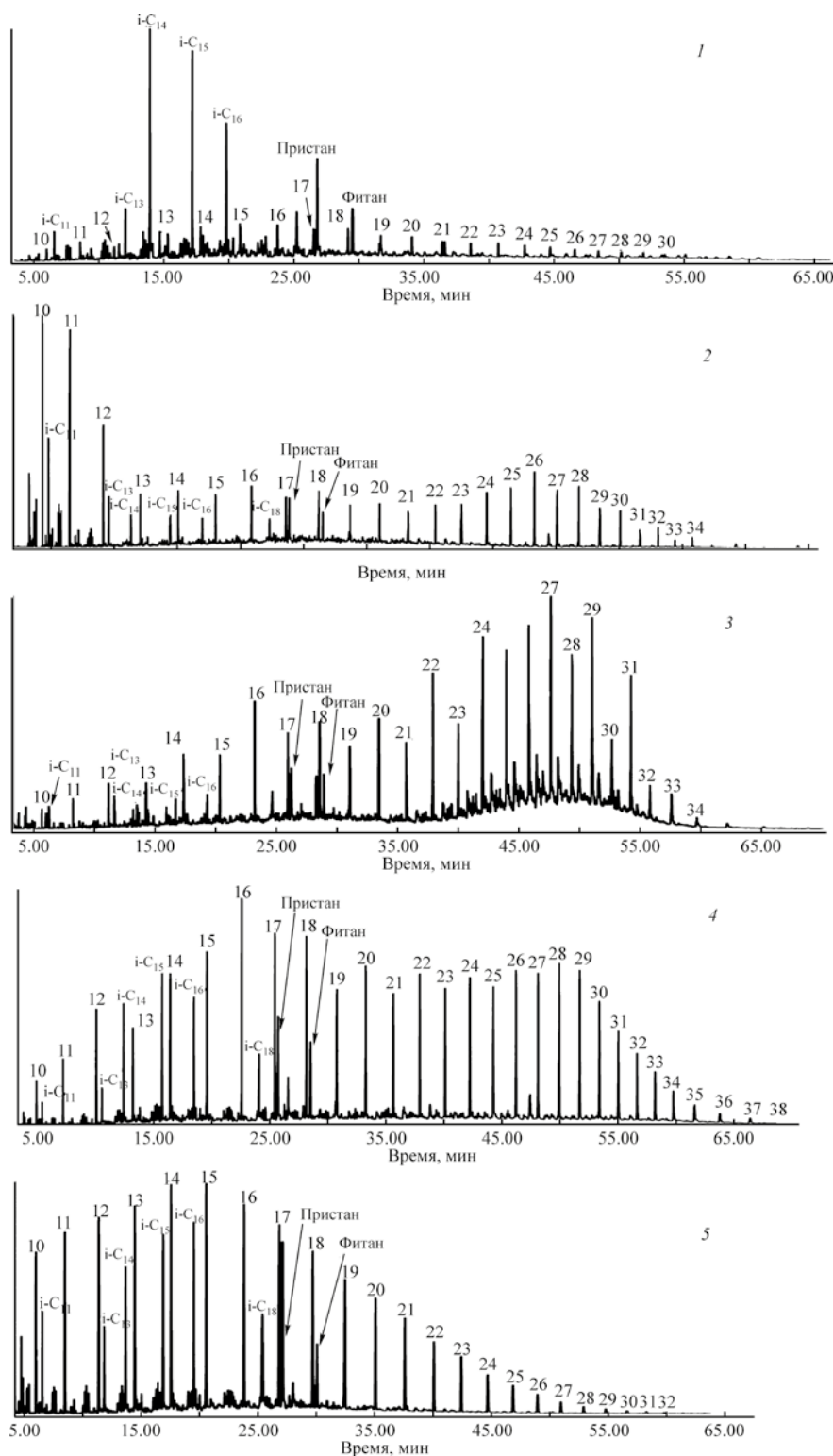


Рис. 1. Масс-хроматограммы *n*-алканов и изопренов (m/z 71) нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктов термолитза кислот, смол и асфальтенов: 1 – исходная нефть; 2, 3, 4, 5 – продукты термолитза бензольных и спирто-бензольных кислот, бензольных смол и асфальтенов соответственно. Как указано в тексте, программирование температуры осуществляли от 70 до 290°C со скоростью подъема 4°/мин. Разделение УВ проводили на капиллярных колонках с неподвижной фазой НР-1МС (25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм). Газ-носитель – гелий.

Таблица 2. Сравнительная характеристика нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктов термолитизации кислот, смол и асфальтенов по стеранам

Отношение углеводородов	Исходная нефть	Продукты термолитизации				
		кислот		смол		асфальтенов
		бензольных	спирто-бензольных	бензольных	спирто-бензольных	
$C_{27} : C_{28} : C_{29}$	27 : 37 : 36		34 : 26 : 40	33 : 33 : 33		17 : 40 : 42
$C_{27} : C_{29}$	0.81	Отсутствуют	0.83	1.0	Отсутствуют	0.43
$C_{28} : C_{29}$	1.05		0.69	1.0		0.91
$K_{зр}^1$	0.29		0.35	0.09		0.13
$K_{зр}^2$	0.50		0.58	0.3		0.3
Диа/Рег	0.36		0.28	0.09		0.1

Примечание: $K_{зр}^1 = \alpha S / (\alpha S + \alpha R)$, $K_{зр}^2 = \alpha \beta \beta / (\alpha \beta \beta + \alpha R)$, диа./рег. (диахолестаны 10 α 13 β 17, 20S и 20R C_{27}); $C_{27} : C_{28} : C_{29}$ – регулярные стераны C_{27} , C_{28} , C_{29} .

Таблица 3. Сравнительная характеристика нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктов термолитизации кислот, смол и асфальтенов по терпанам

Отношение углеводородов	Исходная нефть	Продукты термолитизации				
		кислот		смол		асфальтенов
		бензольных	спирто-бензольных	бензольных	спирто-бензольных	
$\frac{T_s}{T_m}$	1.04	Отсутствуют	1.0	0.14	Отсутствуют	0.17
$\frac{M_{30}}{\Gamma_{30}}$	0.24		0.12	0.58		0.6
$\frac{\Gamma_{29}}{\Gamma_{30}}$	0.69		1.17	1.2		1.2
Три	0.03		0.19	0.23		0.44
Пента	3.33		1.47	0.69		0.54
$\Gamma_{31} \left(\frac{R}{S} \right)$	1.5		1.3	1.3		0.89

Примечание: T_s – 22,29,30-трисноргопан – 17 α -метил, 18 α ; T_m – 22,29,30-трисноргопан – 18 α -метил, 17 α ; Γ_{29} – адиантан; Γ_{30} – гопан; M_{30} – моретан.

продуктах термолитизации спиртобензольных кислот довольно высокое (0.36 и 0.28, соответственно). Некоторые ученые считают, что относительно высокое значение величины отношения диа/регулярных стеранов обусловлено каталитическими свойствами глинистых толщ (регулярные стераны изомеризуются в диастераны). Вместе с тем, в карбонатных толщах (не обладающих каталитически-

ми свойствами) это отношение значительно ниже (0.1–0.2) [22, 23]. Но как показали наши исследования, относительное содержание диастеранов связано с особенностями исходного ОБ, а не с процессами изомеризации регулярных стеранов [24]. Так, в исходной нефти и в продуктах термолитизации спиртобензольных кислот величина отношения диа/регулярных стеранов (0.36 и 0.28, соответственно), а в

Таблица 4. Относительное распределение адамантанов в нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения (IV горизонт) и их равновесные концентрации

Углеводород		Нефть,	Равновесные концентрации, %
C ₁₁	1-МА	59.7	98
	2-МА	40.3	2
	1-ЭА	7.3	0.1
	2-ЭА	17.2	—
C ₁₂	1,3-дМА	22.3	92.5
	1,4-дМА	35.2	6
	1,2-дМА	18	1.4
	1-Э-3-МА	16.7	1.5
C ₁₃	1,3,5-тМА	15.2	92.5
	1,3,6-тМА	24.2	3
	1,3,4-тМА	43.9	3
	1-Э,3,5-ДМА	34.7	—
C ₁₄	1,3,5,7-ТеМА	8.7	—
	1,2,5,7-ТеМА	39.2	—
	1,3,5,6-ТеМА	17.4	—

Примечание: МА – метиладамантан, дМА – диметиладамантан, тМА – триметиладамантан, ТеМА – тетраметиладамантан, ЭА – этиладамантан.

бензольных смолах и асфальтенах 0.09 и 0.1. Иными словами, относительное содержание зависит от содержания различных исходных высокомолекулярных соединений-предшественников нефти.

Терпаны

В табл. 3 представлена сравнительная характеристика нефти м-ия Анастасиевско-Троицкого (IV горизонт) и продуктов термолитиза кислот, смол и асфальтенов по терпанам. В бензольных кислотах, в отличие от спиртобензольных, отсутствуют терпаны, в то время как в спиртобензольных кислотах присутствуют как алифатические УВ-биомаркеры (*n*-алканы и изопрены), так и циклические.

Нетрудно заметить, что величина отношения коэффициента степени зрелости Ts/Tm в исходной нефти и в продуктах термолитиза спиртобензольных смол практически одинаковые (1.04 и 1.0); в продуктах термолитиза бензольных смол и асфальтенов значительно ниже. Аналогично, величина зрелости M₃₀/Г₃₀ в исходной нефти и в продуктах термолитиза кислот значительно ниже (0.24 и 0.12), по сравнению с продуктами термолитиза бензольных смол и асфальтенов, что свидетельствует о слабой степени

зрелости бензольных смол и асфальтенов по сравнению с исходной нефтью.

Соотношение R- и S-эпимеров гомогенов C₃₁ в исходной нефти ближе к равновесию (т.е. ОВ более преобразованное), по сравнению с продуктами термолитиза кислот, смол и асфальтенов

Адамантаны

В табл. 4 представлены относительное распределение адамантанов C₁₀–C₁₄ в нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения (IV горизонт) и их равновесные концентрации. На рис. 2 представлены УВ ряда адамантана C₁₀–C₁₄ в исходной нефти с характеристическими ионами *m/z* 135, 136, 149, 163 и 177 и протоадамантаны с этими же характеристическими ионами в продуктах термолитиза асфальтенов.

Из рис. 2 нетрудно заметить, что из исходной нефти элюируются практически «чистые» адамантаны, в то время как в продуктах термолитиза наблюдается присутствие протоадамантанов, в результате изомеризации которых на кислотных катализаторах образуются УВ ряда адамантана C₁₀–C₁₄. Аналогичная картина наблюдается и в продуктах тер-

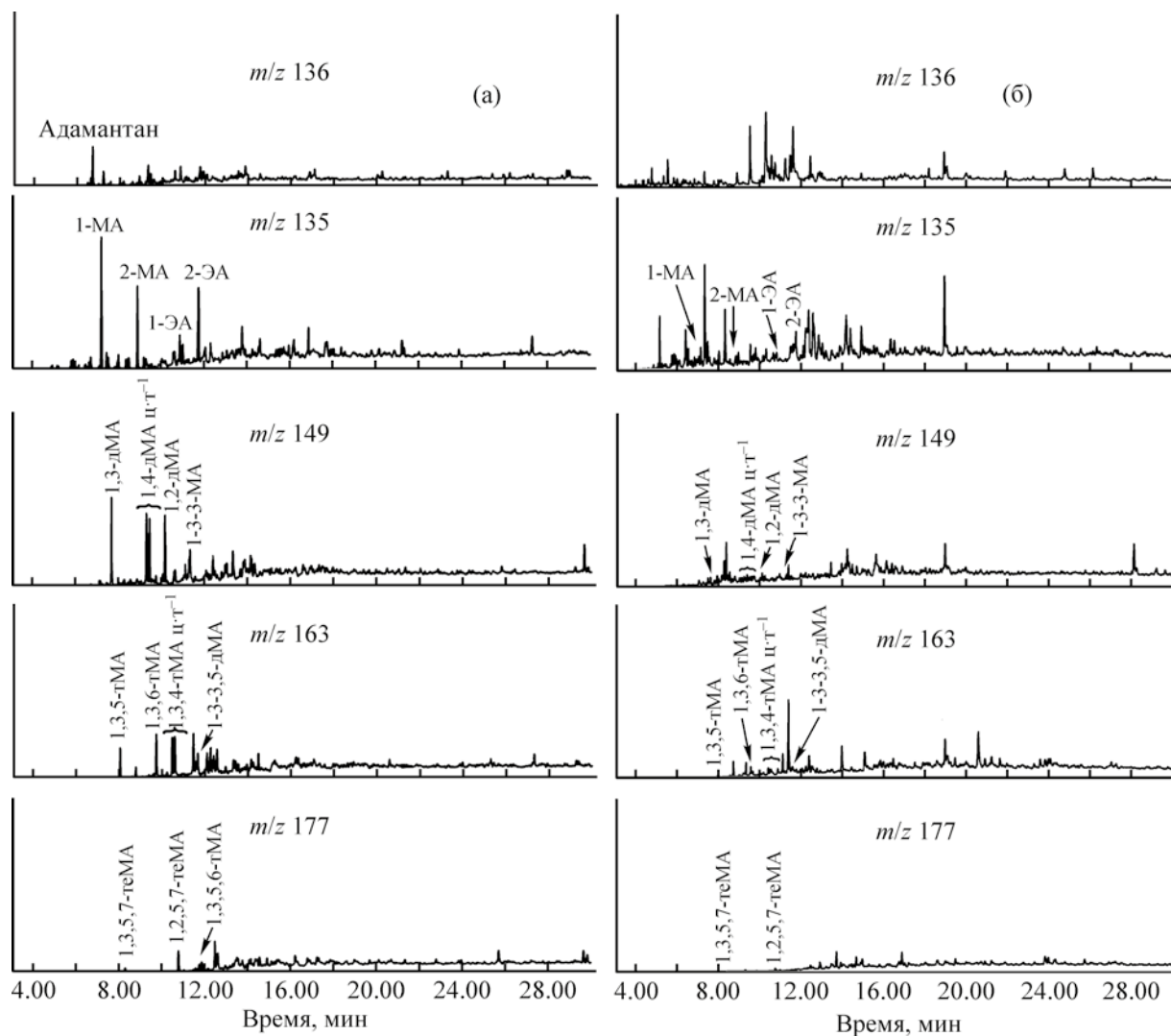


Рис. 2. Масс-хроматограммы адамантанов и протоадамантанов (m/z 136, 135, 149, 163, 177) нефти (А) и продуктов термолитиза асфальтенов (Б) месторождения Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт).

молиза кислот и смол, выделенных из нефти м-ия Анастасиевско-Троицкого (IV горизонт).

Из табл. 4 и рис. 2 видно, что в нефтях Анастасиевско-Троицкого месторождения присутствуют «чистые» адамантаны состава C_{10} – C_{14} [25]. Протоадамантаны – соединения неуставленной структуры, но имеющие такие же характеристические ионы, что и адамантаны – m/z 135, 136, 149, 163 и 177. Обычно присутствующие в морских нефтях, практически отсутствуют. Можно предположить, что УВ ряда адамантана эмигрировали из других нефтематеринских толщ. Как будет показано далее, это предположение подтвердилось.

Таким образом, на основании исследования закономерности распределения УВ в слабозрелой нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) выявлены следующие закономерности.

– В результате термолитиза высокомолекулярных предшественников (кислот, смол и асфальтенов) слабо зрелой нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) образуются насыщенные УВ-биомаркеры (n -алканы, изопренаны, стераны и терпаны), присутствующие в исходной нефти. УВ ряда адамантана, которые присутствуют в значительных количествах в нефти, в продуктах термолитиза отсутствуют.

– В результате термолитиза высокомолекулярных предшественников нефти образуются про-тоадамантины (предшественники адамантанов), изомеризацией которых в присутствии кислотных катализаторов генерируются углеводороды ряда адамантана.

– Наличие адамантанов C₁₀–C₁₄ свидетельствует о том, что нефть м-ия Анастасиевско-Троицкое образовалась из двух нефтематеринских толщ.

– Экспериментально доказано, что *n*-алканы, практически отсутствующие в исходной нефти, образуются в более жестких условиях.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Гордадзе Г.Н. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гордадзе Гурам Николаевич, д.г.-м.н., к.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5300-3159>

Васильева Анна Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0096-7858>

Вылекжанина Дарья Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2629-9699>

Гаджиев Гаджи Ахмедович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8130-4801>

Стоколос Ольга Анатольевна, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2284-6843>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженова О.К. Исходное органическое вещество раннекатагенетических нефтей. В кн. «Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков». М.: Наука, 1990. С. 76–82.
2. Петров Ал.А. Нефти ранних этапов генерации // Геология нефти и газа. 1988. № 10. С. 50–53.
3. Bazhenova O.K., Arefiev O.A. Immature oil products of early catagenic of bacterial-algaeorganic matter // Organic Geochemistry 1990. V. 16. № 1–3. P. 307–331.
4. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
5. Peters K.E., Moldowan J.M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey. Prentice Hall, 1993. 363 p.
6. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide, 2nd Edition. V. I. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Cambridge University Press. 2005. 471 p; V. II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge University Press, Cambridge. 2005. 679 p.
7. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Химия и геохимия углеводородов алмазоподобного строения. – М.: ООО «Издательский дом Недра», 2017. 221 с.
8. Намёткин Н.С., Егорова Г.М., Хамаев В.Х. Нафтен-овые кислоты и продукты их химической переработки. М.: Химия, 1982. 184 с.
9. Васильева А.В., Гируц М.В., Стоколос О.А., Юсупова А.А., Вылекжанина Д.С., Гордадзе Г.Н. Углеводороды-биомаркеры в продуктах термолитиза кислот, выделенных из мылонафта нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения (IV горизонт) // Труды Российского гос. ун-та нефти и газа имени И.М. Губкина. 2022. № 2 (307). С. 46–58. [https://doi.org/10.33285/2073-9028-2022-2\(307\)-46-58](https://doi.org/10.33285/2073-9028-2022-2(307)-46-58)
10. Васильева А.В., Стоколос О.А., Гируц М.В., Юсупова А.А., Вылекжанина Д.С., Алдабергени Р.И., Гордадзе Г.Н. Бензолные и спиртобензолные кислоты слабозрелой нефти // Материалы XII Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск, ИХН СО РАН, 26–30 сентября 2022. С. 34–35.
11. Жестков Д.К. Элементный и групповой анализ; химические, хроматографические и спектральные методы [Отв. ред. Г. Д. Гальперн]. Сб. трудов ИХХС АН СССР. М.: Наука, 1969. С. 21–27.
12. Rubinstein J., Spyckerelle C., Strausz O.P. Pyrolysis of asphaltenes: A source of geochemical information // Geochim. et cosmochim. acta. 1979. V. 43. № 1. P. 1–6.
13. Арефьев О.А., Макушина В.М., Петров Ал.А. Асфальтены – показатели геохимической истории нефтей // Известия АН СССР. Сер. геол. 1980. № 4. С. 24–130.
14. Гордадзе Г.Н., Петров Ал.А. Исследование углеводородного состава продуктов термолитиза Западно-Сибирских нефтей // Геология нефти и газа. 1986. № 3. С. 31–33.
15. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский гос. Ун-тет нефти и газа имени И.М. Губкина. 2015. 559 с.
16. Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита. Геохимические, технологические аспекты. Новосибирск.: Наука, 2013. 184 с.
17. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Юсупова Т.Н. Особенности распределения углеводоро-

- дов-биомаркеров в продуктах термоллиза асфальтенов разного фракционного состава (на примере нефтей, отобранных из карбонатных отложений месторождение Татарстана) // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 25–34. <https://doi.org/10.7868/S0028242115010050> [Gordadze G.N., Giruts M.V., Koshelev V.N., Yusupova T.N.. Distribution features of biomarker hydrocarbons in asphaltene thermolysis products of different fractional compositions (using as an example oils from carbonate deposits of Tatarstan oilfields) // Petrol. Chemistry. 2015. Vol. 55. № 1. P. 22–31. <https://doi.org/10.1134/S0965544115010053>].
18. Гаджиев Г.А., Гируц М.В., Васильева А.В., Вылекжанина Д.С., Макарова Е.Ю., . Образование углеводородов ряда адамантана из современных и древних ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев // Химия твердого топлива. 2022. № 3. С. 59–65. <https://doi.org/10.31857/S0023117722030033>
19. Connan J., Bouroulllec J., Dessort D., Albrecht P. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha paleoenvironment from Guatemala: A molecular approach // Org. Geochemistry. 1986. № 10. P. 29–50.
20. Rubinstein I., Sieskind O., Albreecht P. Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation // J. Chem. Soc. Perkin Transaction I. 1975. Is. 19. P. 1833–1836.
21. Waples D.W., Machihara T. Biomarkers for geologist – A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology // In AAPG Methods in Exploration Series 9. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists, 1991. 91 p.
22. Van Kaam-Peters H.M.E., Köstter J., Van der Gaast S.J., Dekker M., De Leeuw J.W., Sinninghe Damste J.S. The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. P. 2923–2929.
23. Waples D.W., Machihara T. Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration // Bull. Can. Petrol. Geol. 1990. V. 38. P. 357.
24. Юсупова А.А., Гируц М.В., Васильева А.В., Вылекжанина Д.С., Гордадзе Г.Н. К вопросу образования диастеранов в нефти и органическом веществе пород // Геохимия. 2023. Т. 28. № 7. С. 687–694. <https://doi.org/10.31857/S0016752523070051>
25. Гируц М.В. Алмазоподобные углеводороды в нефтях и моделирование процессов их образования. Дисс. ...докт. хим. наук: 02.00.13. РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Москва, 2015. 280 с.