

УДК 665.613:57.083.1:543.51+543.54

ИЗМЕНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА АШАЛЬЧИНСКОЙ НЕФТИ ПРИ ЕЕ БИОДЕГРАДАЦИИ АБОРИГЕННОЙ ПОЧВЕННОЙ МИКРОФЛОРОЙ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2019 г. В. Р. Антипенко^{1, *}, О. С. Баканова¹, Д. А. Филатов¹

¹Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

*E-mail: avr@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 20.09.2018 г.

После доработки 01.02.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Показано, что при биодegradации ашальчинской нефти аборигенной почвенной микрофлорой в лабораторных условиях наблюдается глубокая биодеструкция компонентов масел с изменением молекулярного состава алифатических, нафтеновых и ароматических углеводородов (УВ). Установлено, что алканы, три- и тетрациклические ароматические УВ присутствуют в маслах биодegradированной нефти не только в молекулярной форме, но и в виде структурных фрагментов, связанных через эфирный или сульфидный мостики в составе сложных высокомолекулярных образований. Состав О- и S-связанных соединений перечисленных типов в маслах нефти, подвергнутой биодegradации, отличается.

Ключевые слова: тяжелая нефть, масла, аэробная биодegradация, изменение состава, анализ, хромато-масс-спектрометрия, О- и S-связанные соединения.

DOI: 10.1134/S0028242119050022

Информация о составе компонентов (масел, смол и асфальтенов) тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов необходима для решения проблем их добычи, трубопроводного транспорта, переработки и рационального использования, в частности, при производстве смазочных масел [1, 2]. Актуальной также является проблема рекультивации экосистем, загрязненных такими нефтями. Одним из перспективных направлений снижения концентрации нефтяного загрязнения в экосистемах является биогенное окисление [3–6]. При этом предполагается не только внесение биопрепаратов, содержащих углеводородокисляющие микроорганизмы, но и активация аборигенной микрофлоры загрязненных объектов. Примером такого подхода является работа [7]. В ней в лабораторном эксперименте изучена биодеструкция тяжелой высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения аборигенной почвенной микрофлорой грунта на основе низинного торфа и биогумуса. Установлено, что за 180 сут эксперимента утилизация нефти составила 84%. При этом все нефтяные УВ – алканы, нафтены, арены – подверглись окислению на 68–99%. Биодеструкция смол и асфальтенов составила 85.6 и 55.2%, соответственно. Выявлено заметное изменение структурно-групповых характеристик средних молекул смол и асфальтенов. Следует

отметить, что в научной литературе [8–26] описаны результаты, подтверждающие биодegradацию нефтяных смолисто-асфальтеновых веществ. В литературе также описаны основные направления изменения состава соединений различных типов в результате биодegradации нефтей в лабораторных и природных условиях [22, 27–52]. Основная часть полученных результатов обобщена в [47].

Детальная информация об изменении состава различных типов соединений в маслах ашальчинской нефти при ее аэробной биодegradации в [7] не была представлена. С учетом впервые выявленного в работе [53] факта наличия в маслах нефтей и природных битумов структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики в составе сложных высокомолекулярных образований, было бы интересным проанализировать влияние биодegradации на их строение. Тем более, что возможность изменения в результате биодegradации баланса связей ($R_1-C-O-R_2$, $R_1-C-S-R_2$, $R_1-CO-O-R_2$, $R_1-C-C-R_2$) между структурными фрагментами молекул смол и асфальтенов допускается в [26].

Цель настоящей работы – получение информации об изменении молекулярного состава масел при лабораторной аэробной биодegradации ашальчинской нефти аборигенной почвенной мик-

рофлорой. Включая информацию о строении и количественном соотношении структурных фрагментов, находящихся в компонентах масел в “связанном” виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны масла природного битума (сверхтяжелой нефти) Ашальчинского месторождения (МAB), а также масла продуктов его биodeградации (МAB-БИО) аборигенной почвенной микрофлорой в лабораторных условиях согласно методике, описанной в [7].

Масла выделены из исходной и биodeградирующей нефтей по методике, представленной в [54]. Методика селективного разрыва C—O-связи эфирных мостиков в компонентах МAB и МAB-БИО состояла в следующем. К предварительно растворенной в минимальном объеме хлороформа навеске масел (0.3 г) добавляли 8 см³ 1.6 М раствора ВВг₃ в хлороформе. Смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 48 ч. Затем смесь охлаждали и добавляли к ней 16 см³ диэтилового эфира, а после дистиллированную воду (8 см³). Органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали хлороформом. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором KCl, сушили от воды сульфатом натрия, растворитель удаляли с использованием роторного испарителя. Оба продукта были подвергнуты реакции восстановления. К 50 см³ тетрагидрофурана добавляли 0.4780 г алюмогидрида лития. В течение 0.5 ч из капельной воронки добавляли 0.1626 г продуктов (бромпроизводных), полученных на предыдущей стадии. Реакцию проводили при температуре 66°C, 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. Раствор сушили от воды сульфатом натрия и промывали бензолом. Бензол отгоняли в вакууме. Из полученных продуктов разрушения эфирных мостиков (ПРЭМ) колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографией на силикагеле выделена неполярная фракция (ПРЭМ-НФ).

Для разрушения C—S-связи в сульфидных мостиках процесс осуществляли следующим образом. К исходному образцу масел (0.5 г) добавляли NiCl₂ (0.5 г), тетрагидрофуран (50 см³) и метанол (50 см³), перемешивали 30 мин. Далее в течение

16 ч добавляли NaBH₄ (1.5 г). Затем смесь центрифугировали. Органический слой отделяли, остаток экстрагировали гексаном. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором NaCl, высушивали над Na₂SO₄, растворитель удаляли на роторном испарителе. Полученные продукты разрушения сульфидных мостиков (ПРСМ) анализировали без дополнительного разделения.

Исходные МAB, МAB-БИО, а также продукты их химической модификации согласно методике, описанной выше и в [53] (ПРСМ, ПРЭМ-НФ), были проанализированы с помощью метода хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС), который проводили с использованием прибора “Thermo Scientific” DFS (Thermo Electron Corporation, Германия), оснащенного газовым хроматографом Trace GC Ultra. Режим масс-спектрометра: энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура источника 250°C. Сканирование масс-спектров осуществляли в диапазоне массовых чисел m/z 50–500 а. е. м. со скоростью 1с/декаду масс. Режим хроматографа: начальная температура 80°C, термостатирование в течение 2 мин, затем нагрев до 300°C со скоростью 4°C/мин и термостатирование в течение 35 мин. Использовали кварцевую капиллярную колонку TR-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной фазы 0.25 мкм. Газ носитель – гелий. Режим сброса – без сброса. Пробу исследуемого образца перед вводом разбавляли гексаном до концентрации ~1 мг/мл. После регистрации хроматограммы по полному ионному току процедура дальнейшего анализа состояла в следующем: а) реконструкция с помощью программы Xcalibur масс-хроматограмм различных типов углеводородных и гетероатомных соединений по соответствующим характеристическим ионам; б) просмотр масс-спектров соединений, элюируемых в составе хроматографических пиков. В некоторых случаях проводилось вычитание вклада соэлюированных соединений на крыльях пика; в) идентификация соединений с использованием электронной библиотеки масс-спектров NIST 02, а также литературных данных; г) сопоставление молекулярного состава однотипных соединений в маслах исходной и биodeградирующей нефти, включая соотношение гомологов и изомеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных [22, 27–52] следует, что биodeградация нефтей в природе и в лабораторных условиях сопровождается следующими изменениями их углеводородного состава: а) возрастает доля компонентов “горба” – неразделяемой сложной смеси (unresolved complex mixture), которые, как считается [55–58], являются токсичными для сообщества микроорганизмов; б)

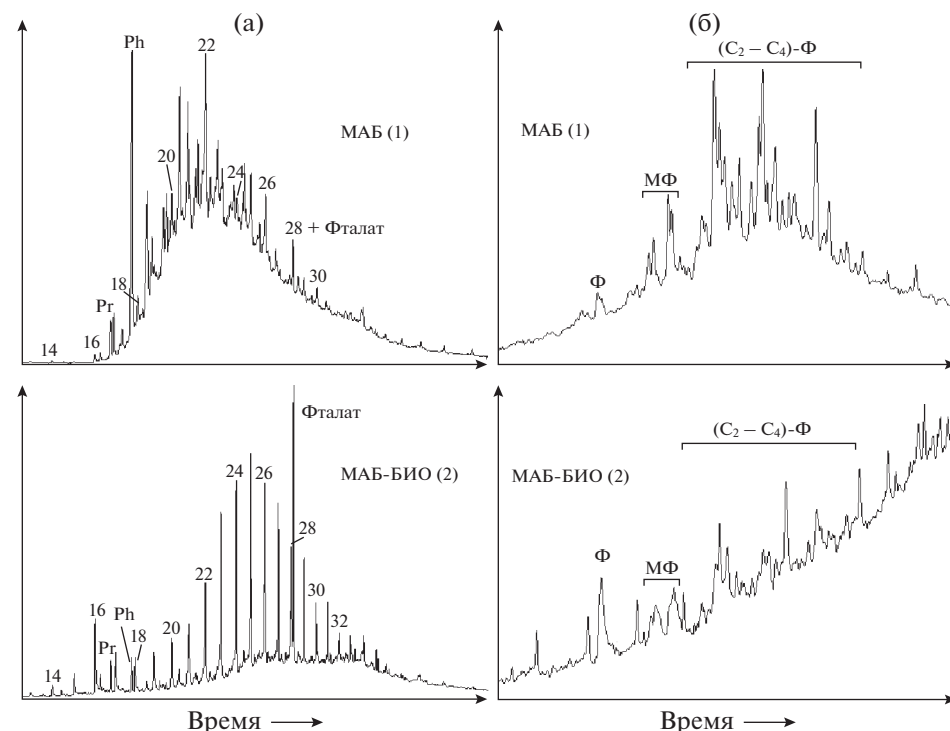


Рис. 1. Масс-хроматограммы алканов (а, m/z 57) и фенантронов (б, m/z 178 + 192 + 206 + 220 + 234) в маслах исходной (1) и биодegradированной (2) нефти. Цифры соответствуют числу атомов углерода в молекуле *n*-алканов. Ф – фенантрен, МФ – метилфенантроны, (C₂–C₄)-Ф – области элюирования гомологов фенантрена.

среди алканов возрастает относительное содержание изопренанов, что приводит к увеличению значения изопреноидного коэффициента; в) среди *n*-алканов уменьшается доля гомологов C₁₂–C₂₀; г) возрастает относительное содержание стеранов состава C₂₈ и, особенно, C₂₉; д) в составе тритерпанов снижается относительное содержание трициклических структур, среди пентациклических появляются деметилированные структуры – 25-норгопаны; е) меняется групповой и изомерный состав алкилбензолов, нафталинов и фенантронов; ж) наблюдаются изменения и в составе гетероорганических соединений.

В данной статье из перечня изученных УВ (алканов, моно-, три-, тетра- и пентациклических нафтенных, моно-, би-, три- и тетрациклических ароматических УВ) основное внимание уделено описанию соединений, у которых в результате биодegradации наблюдались наиболее яркие изменения состава. Также принималось во внимание, насколько надежно пики в масс-хроматограммах, построенных по характеристическим ионам перечисленных типов соединений, идентифицируются в исходном и биодegradированном образце.

Некоторые особенности углеводородного состава ашальчинской нефти (низкое содержание алканов, повышенное содержанием тритерпа-

нов) по мнению [1] явно свидетельствуют о том, что она была частично биодegradирована в залежи. Полученные нами результаты ГХ-МС-анализа свидетельствуют о том, что при биодegradации ашальчинской нефти аборигенной почвенной микрофлорой в лабораторных условиях наблюдается не только более глубокая биодеструкция компонентов масел, но также заметное изменение молекулярного состава алифатических, нафтенных и ароматических УВ. Некоторые из выявленных изменений отличаются от тенденций, обнаруженных ранее в лабораторных экспериментах по биодegradации, и перечисленных выше. В частности, как показано на рис. 1а, существенно снижается относительное содержание компонентов “горба”, резко возрастает отношение *n*-алканы/изопренаны и пристан/фитан (Pr/Ph).

В то же время, за счет уменьшения относительного содержания низкомолекулярных гомологов *n*-алканов максимум их молекулярно-массового распределения смещается в высокомолекулярную область: от C₂₂ до C₂₅ (рис. 1а).

В составе фенантронов заметно возрастает относительное содержание незамещенного гомолога (рис. 1б), что совпадает с тенденцией, выявленной на нефтях нефтеносного бассейна Ляохе (Liaohе), отличающихся уровнем природной биодegradации [46].

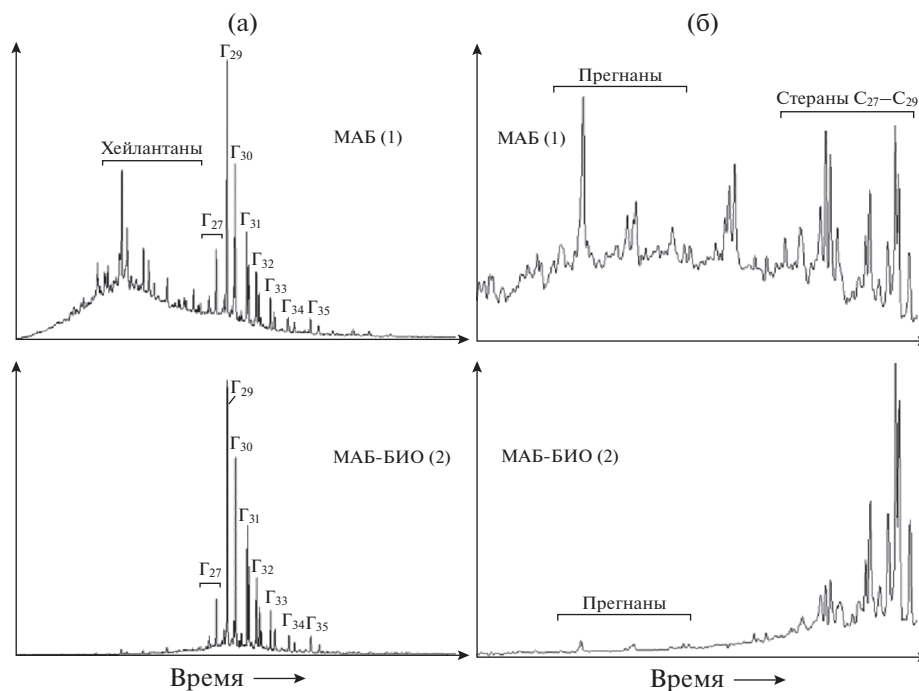


Рис. 2. Масс-хроматограммы терпанов (а, m/z 191) и стеранов (б, m/z 217 + 218 + 259) в маслах исходной (1) и биодegradированной (2) нефти.

В составе терпанов (рис. 2а) практически полностью исчезают хейлантаны, но относительное содержание 25-норгопанов, как показывает масс-хроматограмма МАБ-БИО по m/z 177, возрастает незначительно. Следует отметить, что и в маслах исходной нефти (МАБ) 25-норгопаны также содержатся в небольшом количестве. Заметных изменений относительного содержания гомологов C_{31} – C_{35} и соотношения S и R эписмеров не наблюдается.

В составе тетрациклических нафтенов исчезают прегнаны (рис. 2б). В пользу C_{29} меняется соотношение гомологов стеранов состава C_{27} – C_{29} .

Нами впервые показано, что в маслах биодegradированной в лабораторных условиях ашальчинской нефти, алканы, три- и тетрациклические ароматические углеводороды присутствуют не только в молекулярной форме, но и в виде структурных фрагментов, связанных через эфирный или сульфидный мостики в составе сложных высокомолекулярных образований. Об этом свидетельствует заметное изменение масс-хроматограмм соответствующих соединений после проведения реакций разрушения эфирных и сульфидных мостиков в компонентах МАБ-БИО (рис. 3–5). Как видно на рис. 3а, после разрушения эфирных мостиков среди n -алканов резко возрастает относительное содержание гомологов состава C_{16} – C_{21} . Скорее всего, это является при-

чиной снижения отношений $Pr/n-C_{17}$ и $Ph/n-C_{18}$. Изменения в молекулярно-массовом распределении алканов после разрушения сульфидных мостиков (рис. 3б) практически не заметны, хотя отношения $Pr/n-C_{17}$ и $Ph/n-C_{18}$ также снижаются.

Отмеченные изменения свидетельствуют о том, что в МАБ-БИО “связанные” алканы состава C_{16} – C_{21} находятся преимущественно в O-связанном виде, причем “связанные” n -алканы преобладают над “связанными” изопренанами. Доля S-связанных алканов гораздо меньше, причем “связанные” n -алканы, как и в предыдущем случае, преобладают над “связанными” изопренанами.

Отмеченные изменения свидетельствуют о том, что в МАБ-БИО “связанные” алканы состава C_{16} – C_{21} находятся преимущественно в O-связанном виде, причем “связанные” n -алканы преобладают над “связанными” изопренанами. Доля S-связанных алканов гораздо меньше, причем “связанные” n -алканы, как и в предыдущем случае, преобладают над “связанными” изопренанами.

Из рис. 4 следует, что среди O- и S-связанных гомологов фенантрена незамещенное соединение преобладает над гомологами.

На рис. 5 видно, что после разрушения эфирных и сульфидных мостиков отношение флуорантена и пирена к хризену возрастает в обоих

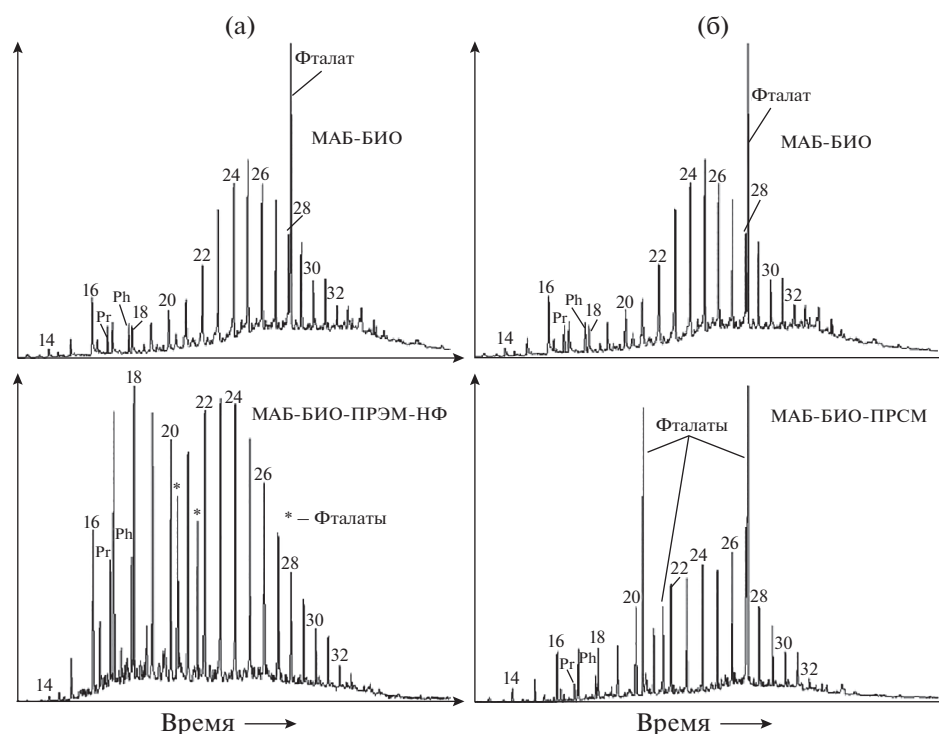


Рис. 3. Изменение молекулярно-массового распределения алканов (m/z 57) после разрушения эфирных (а) и сульфидных (б) мостиков. Цифры соответствуют числу атомов углерода в молекуле n -алканов.

случаях. Но этот эффект выражен гораздо сильнее после разрушения сульфидных мостиков.

Таким образом, установлено, что при биодegradации сверхтяжелой нефти Ашальчинского месторождения аборигенной почвенной микрофлорой в лабораторных условиях наблюдается не только глубокая биодеструкция компонентов масел, но также изменение молекулярного состава алифатических, нафтеновых и ароматических УВ. В частности, существенно снижается относительное содержание компонентов “горба”, резко возрастает отношение n -алканы/изопрены и пристан/фитан (Pr/Ph), максимум молекулярно-массового распределения n -алканов смещается в высокомолекулярную область: от C_{22} до C_{25} .

В составе терпанов практически полностью исчезают хейлантаны, относительное содержание 25-норгопанов возрастает незначительно. Заметных изменений относительного содержания гомогпанов C_{31} – C_{35} и соотношения S- и R-эпимеров не наблюдается. В составе тетрациклических нафтенов исчезают прегнаны, в пользу C_{29} меняется соотношение гомологов стеранов состава C_{27} – C_{29} .

В составе фенантронов заметно возрастает относительное содержание незамещенного гомолога.

Показано, что алканы, три- и тетрациклические ароматические УВ присутствуют в маслах биодegradированной нефти не только в молекулярной форме, но и в виде структурных фрагментов, связанных через эфирный или сульфидный мостики в составе сложных высокомолекулярных образований.

Состав O- и S-связанных соединений перечисленных типов в маслах биодegradированной нефти отличается. O-связанные n -алканы преобладают над O-связанными изопренами и в отличие от S-связанных n -алканов представлены преимущественно низкомолекулярными гомологами. Среди “связанных” фенантронов преобладает незамещенный гомолог. Относительное содержание O- и S-связанных флуорантена и пирена выше, чем “связанного” хризена. Это различие выражено в большей степени в случае S-связанных тетрациклических ароматических УВ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Томский региональный центр коллективного пользования ТНЦ СО РАН (Tomsk Regional Common Use Center of the TSC SB RAS) за предоставленный масс-спектрометр высокого разрешения Termo Scientific DFS.

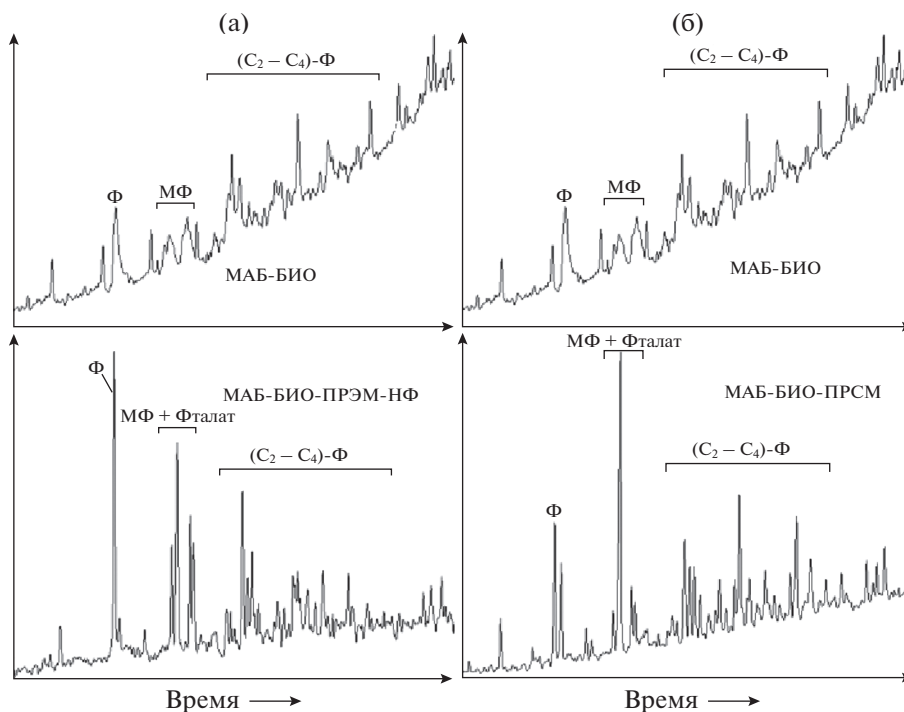


Рис. 4. Изменение молекулярно-массового распределения фенантренов (m/z 178 + 192 + 206 + 220 + 234) после разрушения эфирных (а) и сульфидных (б) мостиков. Ф – фенантрен, МФ, (C₂–C₄) – области элюирования гомологов фенантрена.

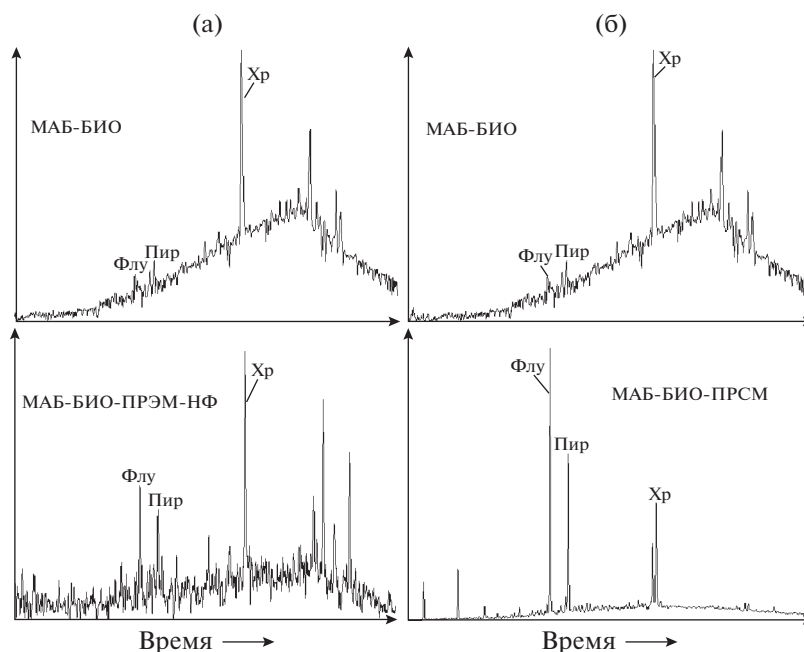


Рис. 5. Изменение молекулярно-массового распределения незамещенных гомологов тетрациклических ароматических углеводородов (m/z 202 + 228) после разрушения эфирных (а) и сульфидных (б) мостиков. Флу – флуорен, (m/z 202); Пир – пирен (m/z 202); Хр – хризен (m/z 228).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Лебедев Н.П., Петров Г.А. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. М.: Наука, 1999. 304 с.
2. Каюкова Г.П., Петров С.М., Успенский Б.В. Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. М.: ГЕОС, 2015. 343 с.
3. Середин В.В. // Геоэкология. 2000. № 6. С. 525.
4. Иларионов С.А. Экологические аспекты восстановления нефтезагрязненных почв. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 194 с.
5. Середина В.П., Бурмистрова Т.И., Терещенко Н.Н. Нефтезагрязненные почвы: свойства и рекультивация. Томск: Изд-во ТПУ, 2006. 270 с.
6. Оборин А.А., Хмурчик В.Т., Иларионов С.А., Маркарова М.Ю., Назаров А.В. Нефтезагрязненные биоценозы. Пермь: Изд-во ПГУ, 2008. 511 с.
7. Филатов Д.А., Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головки А.К., Алтунина Л.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 386 [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 8. P. 649].
8. Филатов Д.А., Копытов М.А., Алтунина Л.К. // Биотехнология. 2012. № 5. С. 76.
9. Копытов М.А., Гринько А.А., Филатов Д.А., Алтунина Л.К. // Башкирский хим. журн. 2013. Т. 20. № 3. С. 41.
10. Филатов Д.А., Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головки А.К., Алтунина Л.К. // Экологический вестник России. 2014. № 9. С. 38.
11. Копытов М.А., Филатов Д.А., Алтунина Л.К. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 59 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 1. P. 58].
12. Филатов Д.А., Копытов М.А., Кривцов Е.Б., Гринько А.А., Алтунина Л.К. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2014. № 8. С. 32.
13. Филатов Д.А., Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головки А.К., Алтунина Л.К. // Биотехнология. 2014. № 4. С. 74.
14. Алтунина Л.К., Филатов Д.А., Копытов М.А., Гуляя Е.В., Овсянникова В.С. // Газовая промышленность. 2014. № 4. С. 78.
15. Копытов М.А., Филатов Д.А., Ельчанинова Е.А., Стрелец Л.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 5. С. 509.
16. Venkateswaran K., Hoaki T., Kato M., Maruyama T. // Can. J. Microbiol. 1995. V. 41. P. 418.
17. Jenisch-Anton A., Adam P., Michaelis W., Connan J., Hermann D., Rohmer M., Albrecht P. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. P. 3525.
18. Pineda Flores G., Mestahoward A. // Rev. Lat. Microbiol. 2001. V. 43. P. 143.
19. Pineda Flores G., Bollarguello G., Mestahoward A. // J. Biodegr. 2004. V. 15. P. 145.
20. Silva T.F., Azevedo D.A., Rangel M.D., Fontes R.A., Aquino Neto F.R. // Org. Geochem. 2008. V. 39. P. 1249.
21. Erute M.O., John A.O. // Afr. J. Biotechnol. 2008. V. 7. P. 4291.
22. Liao Y., Geng A., Huang H. // Org. Geochem. 2009. V. 40. P. 312.
23. Tavassoli T., Mousavi S.M., Shojaosadati S.A., Salehizadeh H. // Fuel. 2012. V. 93. P. 142.
24. Lavania M., Cheema S., Sarma P.M., Mandal A.K., Lai B. // J. Biodegr. 2012. V. 23. P. 15.
25. Jahromi H., Fazaelpoor M.H., Ayatollahi Sh., Niazi A. // Fuel. 2014. V. 117. P. 230.
26. Pan Y., Liao Y., Zheng Y. // Org. Geochem. 2015. V. 86. P. 32.
27. Tusco B., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 503 с.
28. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
29. Connan J., Brooks J., Welte D.H. (Ed.). Advances in Petroleum Geochemistry. V. 1. L.: Academic Press, 1984. 299 p.
30. Volkman J.K., Alexander R., Kagi R.I., Rowland S.J., Sheppard P.N. // Org. Geochem. 1984. V. 6. P. 619.
31. Wandroper A.M.K., Hoffmann C.F., Maxwell J.R., Barwise N.S., Goodwin N.S., Park P.J.D. // Org. Geochem. 1984. V. 6. P. 605.
32. Rowland S.J., Alexander R., Kagi R.I., Jones D.M., Douglas A.G. // Org. Geochem. 1986. V. 9. P. 153.
33. Lu S.N., He W., Huang H.P. // Org. Geochem. 1990. V. 16. P. 437.
34. Rockne K.J., Strand S.E. // Environmental Science and Technology. 1998. V. 32. P. 3962.
35. Budzinski H., Raymond N., Nadalig T., Gilewicz M., Garrigues P., Bertrand J.C., Caumette P. // Org. Geochem. 1998. V. 28. P. 337.
36. Wilkes H., Boreham C., Harms G., Zengler K., Rabus R. // Org. Geochem. 2000. V. 31. № 1. P. 105.
37. Rockne K.J., Strand S.E. // Water Research. 2001. V. 35. P. 291.
38. Bost F.D., Frontera-Suau R., McDonald T.J., Peters K.E., Morris P.J. // Org. Geochem. 2001. V. 32. P. 105.
39. Каширицев В.А., Конторович А.Э., Филп Р.П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Иванова И.К., Меметова Н.П. // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 11–12. С. 1792.
40. Watson J.S., Jones D.M., Swannell R.P.J., van Duin A.C.T. // Org. Geochem. 2002. V. 33. P. 1153.
41. Wenger G.D., Davis C.L., Isaksen G.H. // SPE Reservoir Evaluation and Engineering. 2002. V. 2. P. 375.
42. Head I.M., Jones D.M., Larter S.R. // Nature. 2003. V. 426. P. 344.
43. Huang H., Bowler B.F.J., Oldenburg T.B.P., Larter S.R. // Org. Geochem. 2003. V. 34. P. 951.
44. Попович Т.А., Оценка биодegradации нефтей Сахалина и шельфа. Генезис нефти и газа. М.: ГЕОС, 2003. 260 с.
45. Туров Ю.П., Гузньева М.Ю. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 5. С. 393. [Petrol. Chemistry. 2004. V. 44. № 5. P. 363].
46. Huang H., Bowler B.F.J., Oldenburg T.B.P., Larter S.R. // Org. Geochem. 2004. V. 35. P. 1619.
47. Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M., The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. 2nd Edition. V. 2. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth

- History. P. 645. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
48. *Bennett B., Larter S.R.* // *Org. Geochem.* 2008. V. 39. P. 1222.
49. *Larter S., Huang H., Adams J., Bennet B., Snowdon L.R.* // *Org. Geochem.* 2012. V. 45. P. 66.
50. *Иванова И.А., Ибрагимов Р.К., Ибрагимова Д.А., Петров С.М.* // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 20. С. 137.
51. *Филатов Д.А., Ельчанинова Е.А., Овсянникова В.С., Алтунина Л.К.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 425 [*Petrol. Chemistry.* 2016. V. 56. № 7. P. 657].
52. *Wang X., Cai T., Wen W., Zhang Z.* // *Fuel.* 2018. V. 230. P. 418.
53. *Антипенко В.Р., Чешкова Т.В.* // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т. 324. № 3. С. 16.
54. Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие. Под ред. Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцевой Л.И. Л.: Недра, 1984. 431 с.
55. *Rowland S., Donkin P., Smith E., Wrage E.* // *Environmental Science and Technology.* 2001. V. 35. № 13. P. 2640.
56. *Reineke V., Rullkotter J., Smith E.L., Rowland S.J.* // *Org. Geochem.* 2006. V. 37. № 12. P. 1885.
57. *Booth A.M., Sutton P.A., Lewis C.A., Lewis A.C., Scarlett A., Chau W., Widdous J., Rowland S.J.* // *Environmental Science and Technology.* 2007. V. 41. № 2. P. 457.
58. *Booth A.M., Scarlett A., Lewis C.A., Belt S.T., Rowland S.J.* // *Environmental Science and Technology.* 2008. V. 42. № 21. P. 8122. С. 60.