

УДК 665.6/.7+533.9.07+543.42

## ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТЕНОВ ЛЕГКОЙ И ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

© 2023 г. А. А. Гринько<sup>a, b, \*</sup>, Л. В. Иванова<sup>c</sup>, Е. В. Францина<sup>a, b</sup>, Ю. Ю. Петрова<sup>a</sup>, А. Я. Пак<sup>b</sup>,  
П. В. Поваляев<sup>b</sup>, В. В. Каичев<sup>d</sup>, В. В. Аркаченкова<sup>a</sup>, К. А. Литвинцева<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Сургутский Государственный Университет, пр. Ленина, д. 1, Сургут, 628412 Россия

<sup>b</sup>Томский Политехнический Университет, пр. Ленина, д. 30, Томск, 634050 Россия

<sup>c</sup>РГУ Нефти и Газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский пр., д. 65, к. 1, Москва, 119991 Россия

<sup>d</sup>ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева, д. 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*E-mail: grinko\_aa@surgu.ru

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

В работе представлен анализ результатов экспериментального исследования углеродных материалов, полученных в плазме дугового разряда постоянного тока из асфальтенов, выделенных из легкой нефти Среднеургутского месторождения и тяжелой сборной нефти месторождений Венесуэлы, а также асфальтенов, выделенных из природного асфальтита. Изучено влияние состава исходных асфальтенов на состав и свойства углеродных материалов, получаемых в результате плазменной обработки. Исходные асфальтены и синтезированные из них углеродные материалы исследованы комплексом физико-химических методов: рентгеновская дифракция, термогравиметрический анализ, энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-Фурье-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, лазерная дифракция. Установлены изменения в составе и структуре полученных материалов после плазменной обработки асфальтенов. Показано, что данный метод может считаться перспективным способом переработки нефтяного материала, а также отходов нефтяной промышленности, обогащенных смолисто-асфальтеновыми компонентами.

**Ключевые слова:** асфальтены, тяжелая нефть, углеродные материалы, плазма, РФЭС, графит

**DOI:** 10.31857/S002311932303004X, **EDN:** KBQSSV

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день нефть остается практически незаменимым полезным ископаемым, применяемым практически во всех сферах жизнедеятельности человека. Однако со временем структура нефтяных запасов меняется: истощаются месторождения легкой нефти, и все больше вовлекаются в разработку месторождения с тяжелой и битуминозной нефтью. Нетрадиционные виды нефти: тяжелые, сверхтяжелые и битуминозные составляют значительную долю мировых запасов нефти и привлекают интерес как альтернативной источник углеводородного сырья [1]. Баланс между различными категориями нефти на данный момент выглядит следующим образом: легкая нефть ( $\approx 47\%$ ), тяжелая нефти ( $\approx 21\%$ ) и природный битум ( $\approx 32\%$ ) [2].

Тяжелая нефть – высоковязкая нефть, обладающая повышенной плотностью и высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов [3].

Вследствие своих физических свойств тяжелая нефть не может быть извлечена традиционными способами добычи, применяемыми для легких нефтей [4]. Наибольшее скопление тяжелой нефти находится на границах геологических бассейнов и во многом является результатом естественной деградации бывших традиционных скоплений нефти [5]. По данным института Мировых Ресурсов, основные залежи тяжелой нефти приходятся на территорию Канады и Венесуэлы. Крупные месторождения тяжелой и сверхтяжелой нефти в Венесуэле открыты в нефтеносном поясе реки Ориноко (the Orinoco Heavy Oil Belt) в Восточной Венесуэле, на прибрежной нефтеносной площади Боливар (the Bolivar Coast Fields) в Западной Венесуэле, а также в Санта-Барбара (Santa Barbara) и Пириталь (Pigtail) на северо-востоке страны. Месторождения нефтеносного пояса Ориноко содержат сверхтяжелую нефть с удельным весом от 0.84 до 0.98, вязкостью нефти свыше 8500 мПа · с, содержанием серы 1.2% [6]. Около 35% добывае-

**Таблица 1.** Обозначения асфальтенов и соответствующих углеродных материалов, полученных в результате плазменной обработки

Источник асфальтенов	Обозначение выделенных асфальтенов	Обозначение полученных углеродных материалов
Легкая нефть Средне-Угутского месторождения	AS	CMA5
Тяжелая нефть Венесуэлы	AV	CMAV
Природный асфальтит	AA	CMAA

мого материала на месторождениях Венесуэлы является тяжелой нефтью и битумом [7].

Легкая, тяжелая нефть и битум заметно отличаются по своему химическому составу, прежде всего по содержанию смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) [8]. Содержание САВ в тяжелых нефтях и битумах составляет от 40 до 70%. Из-за недостатка мощностей по переработке тяжелых нефтяных остатков смолисто-асфальтеновые вещества довольно часто рассматриваются как отход производства [9, 10]. В связи с этим поиск путей альтернативной переработки данных компонентов нефти является важной задачей. На сегодняшний день известны некоторые способы переработки асфальтенов, для получения возобновляемой продукции [11]. Из САВ могут быть дополнительно извлечены масляные компоненты [12, 13], асфальтены (модифицированные асфальтены) также могут быть использованы как ключевой компонент для получения композитных материалов [14, 15]. Известны работы по получению оксида графена (и восстановленного оксида графена) из асфальтенов [16–18]. При этом, как правило, применяется температурная или химическая обработка окислителями [18]. Однако одним из перспективных способов является плазмохимическая обработка асфальтенов в инертной и воздушной средах [19–21]. При использовании метода плазменной обработки асфальтенов в условиях дугового разряда наблюдается образование автономной газовой среды за счет образования СО и СО<sub>2</sub>, при этом создается эффект самоэкранирования реакционного пространства, позволяющий достигнуть условий подобных инертной среде [22]. В результате плазменной обработки этим способом были получены графитоподобные материалы, нанотрубки и нанолуковицы [21]. Полученные материалы потенциально применимы или уже находят широкое применение во многих областях науки и техники [18, 23, 24].

В связи с различиями, имеющимися в составе и структуре асфальтенов, выделенных из легкой и тяжелой нефтей [25], а также асфальтенов, полученных из нефти и битума [26], состав и структура получаемого углеродного материала после плазменной переработки асфальтенов предположительно будет также различной.

Целью данной работы являлось исследование особенностей переработки асфальтенов легкой и тяжелой нефтей, а также асфальтенов природного асфальтита в плазме электродугового разряда, иницированного в открытой среде, и изучение влияния состава и структурных особенностей исходных асфальтенов на свойства получаемых из них соответствующих углеродных материалов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного исследуемого материала использовались асфальтены, выделенные из тяжелой Венесуэльской нефти [27], асфальтены легкой нефти Средне-Угутского месторождения [28], и асфальтены, выделенные из природного асфальтита [29] (см. табл. 1). Асфальтены выделяли в соответствии со стандартной процедурой SARA-анализа [25, 26]. Вкратце, к образцу нефти (асфальтита) добавлялся избыток *n*-гексана в количестве 40 : 1 по объему и смесь выдерживалась в темном месте в течение суток. Далее осажденные асфальтены фильтровали и отмывали от мальтенов в аппарате Сокслета в течение 18 ч до полного обесцвечивания экстрагента (*n*-гексан). Очищенные асфальтены сушили до постоянного веса в сушильном шкафу и хранили в темном месте для предотвращения процессов фотоокисления.

Выделенные асфальтены (AS, AV, AA) в дальнейшем обрабатывали на плазменной установке для получения соответствующих углеродных материалов (табл. 1).

В настоящей работе результаты определения состава и структуры исходных асфальтенов тяжелой Венесуэльской нефти и полученного соответствующего углеродного материала сравниваются с таковыми результатами, полученными для асфальтенов, выделенных из легкой парафинистой нефти Средне-Угутского месторождения и природного асфальтита.

Получение углеродного материала из исходных асфальтенов проводили на плазменном электродуговом реакторе в открытой среде. Процесс и устройство подробно описаны в работах [22, 30, 31]. Для проведения эксперимента использовали электродуговой реактор постоянного тока с горизонтальным расположением электродов (рис. 1), такая конфигурация установки предполагает об-

разование дугового разряда непосредственно над исходной смесью между двумя графитовыми стержнями – катодом и анодом. Инициация разряда происходит внутри графитового тигля, со сквозными отверстиями для электродов, на дно которого помещается образец асфальтенов.

Источником постоянного тока в такой системе выступает выпрямительно-инверторный преобразователь с возможностью регулирования рабочего тока в диапазоне от 20 до 200 А. Ранее в работе [21] были определены рабочие параметры реактора для процесса переработки асфальтенов, отработан оптимальный режим его работы, позволяющий при минимальных энергозатратах получать максимальное количество углеродного материала (выход ~39 мас. % и более), а также обеспечивающий максимальный выход полезных продуктов газовой фазы ( $H_2$ ,  $CH_4$ , при наличии  $CO$  и  $CO_2$ ). При этом стоит отметить фактически образование синтез-газа (соотношение  $H_2 : CO \approx 2 : 1$ ). Оптимальными являлись следующие параметры работы реактора, мощность ~2.9 кВт, выделяемая энергия ~123 кДж, время ~30 с и сила тока – 100 А.

Исходные асфальтены и продукты их плазменной обработки (углеродные материалы) изучали различными физико-химическими методами.

#### *Метод рентгеновской дифрактометрии*

Запись рентгеновских дифрактограмм проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 7000s используя излучение  $Cu K\alpha$ . Качественный фазовый анализ проводили с использованием международной структурной базы данных ICDD PDF 4+.

#### *Термогравиметрический анализ*

Термогравиметрические исследования проводили на приборе Mettler Toledo TGA/DSC 3+ Star System в инертной среде ( $N_2$ ) при скорости нагрева  $10^\circ C/мин$  в диапазоне температур от 30 до  $1050^\circ C$ .

#### *Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДРФА)*

Исследования проводили на приборе Shimadzu EDX-8000в вакууме. Количественный элементный анализ осуществляли с использованием метода фундаментальных параметров.

**ИК-Фурье-спектроскопия.** ИК-спектры образцов в виде таблеток  $KBr$  записывали на Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100 Series. Спектры записывались в диапазоне  $700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  в режиме на пропускание.

**Метод лазерной дифракции.** Фракционный состав образцов определяли методом лазерной дифракции. Исследования проводили на приборе Shi-

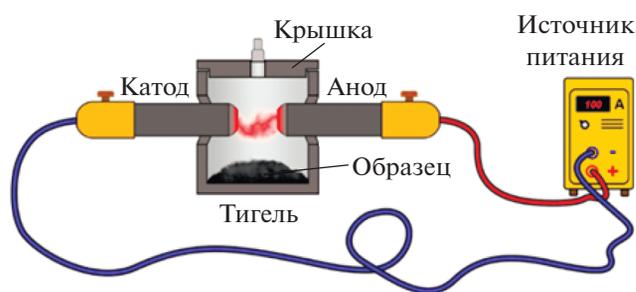


Рис. 1. Реактор плазменной обработки асфальтенов.

madzu SALD-2300 в суспензии, 0.12% в масле натрия.

**Структурно-групповой анализ.** Структурно-групповой анализ (СГА) использовался для определения структурных характеристик молекул исходных асфальтенов. Метод основан на измерении элементного состава образцов, определения молекулярных масс и спектров  $^1H$  ЯМР, и применим для исследования таких высокомолекулярных гетероатомных компонентов как смолисто-асфальтеновые вещества [25, 32]. Элементный анализ выполняли на анализаторе CHNS Vario EL Cube, молекулярные массы определяли криоскопическим методом в нафталине, спектры ЯМР записывали на приборе Bruker Avance AV 300 (ЯМР-Фурье спектрометр) при 300 МГц в растворе  $CDCl_3$ . Определялись следующие структурные параметры:  $C$  – общее число атомов углерода в средней молекуле асфальтенов,  $C_a$  – число атомов углерода в ароматических структурных фрагментах;  $C_n$  – число атомов углерода в нафтеновых структурных фрагментах;  $C_p$  – количество атомов углерода в парафиновых структурных фрагментах,  $C_\alpha$  – число атомов углерода в  $\alpha$ -положении к циклическим структурам;  $C_\gamma$  – число атомов углерода в терминальных метильных группах. Распределение атомов углерода (%):  $f_a$  – в ароматических структурах,  $f_n$  – в нафтеновых структурных фрагментах,  $f_p$  – в парафиновых структурных фрагментах. Кольцевой состав:  $K_a$  – количество ароматических колец;  $K_n$  – количество нафтеновых циклов;  $K_o$  – общее число колец. Необходимо отметить, что перечисленные расчетные параметры описывают структуру усредненной молекулы асфальтенов.

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.** Исследование химического состава образцов проводилось методом РФЭС на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (SPECS SurfaceNano-Analysis GmbH, Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150-MCD-9, источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным  $Al/Mg$  анодом. Для записи спектров использовали немонахроматизированное излучение  $Al K\alpha$  ( $h\nu = 1486.6\text{ эВ}$ ).

**Таблица 2.** Условия процесса плазменной обработки и выход углеродных материалов

Образец	Режим работы реактора (сила тока), А	Время процесса, с	Выход углеродного материала, мас. %
AS	100	30	39.08
AA	100	30	62.60
AV	100	30	65.59

Учет эффекта зарядки производился по пику с энергией связи 248.8 эВ в спектре *C1s*. Относительные концентрации элементов в зоне анализа определены на основании интегральных интенсивностей РФЭС спектров с учетом сечения фотоионизации [33]. Для детального анализа использовано разложение спектров на индивидуальные составляющие. Соответственно, после вычитания фона по методу Ширли, экспериментальная кривая аппроксимировалась набором пиков, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Обработка данных производилась с помощью пакета программ CasaXPS. Форма пиков аппроксимирована симметричной функцией, полученной суммированием функций Гаусса и Лоренца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Условия процесса и выход углеродных материалов*

Как было показано ранее в работе [21] оптимальными условиями проведения процесса плазменной обработки являются: время – 30 с, сила тока – 100 А. В табл. 2 показаны условия плазменной обработки и дан выход образующихся углеродных материалов в расчете на исходный образец асфальтенов.

В результате плазменной обработки асфальтенов наблюдаются существенные различия в выходе твердой фазы углеродного материала – в случае обработки асфальтенов AS выход более чем в 1.5 раза меньше по сравнению с AA и AV. Этот факт, наиболее вероятно, связан со струк-

турными особенностями асфальтенов AS, которые будут рассмотрены далее.

### *Элементный и структурно-групповой анализ исходных асфальтенов*

Результаты элементного анализа исходных образцов асфальтенов приведены в табл. 3. Методом ЭДРФА дополнительно были определены микроэлементы помимо основных CHNS. Результаты ЭДРФА приведены в табл. 4.

Высокое содержание углерода по отношению к другим элементам характерно для асфальтенов и связано с их строением. После обработки в плазме содержание углерода возрастает (>98 мас. %, см. табл. 10) в связи с разрушением углерод-водородных связей и удалением других элементов. Наибольшее содержание серы наблюдается у образца AA (7.33%), что связано с особенностями его происхождения и влиянием пород при образовании асфальтита [29]. Элементы, представленные в табл. 4 являются как правило элементами включения, т.е. непосредственно не входят в структуру молекул асфальтенов, кроме V, Ni и Fe, являющихся составными частями порфириновых фрагментов молекул асфальтенов.

Гораздо большее суммарное содержание данных элементов наблюдается для образца асфальтенов AS по сравнению с асфальтенами AA и AV.

**Таблица 3.** Элементный состав исходных асфальтенов

Элемент, мас. %	Образец асфальтенов		
	AS	AA	AV
C	80.13	78.34	82.29
H	7.28	8.56	8.05
N	1.69	2.35	1.67
S	2.48	7.33	5.14
O	8.42	3.42	2.85
H/C	1.09	1.31	1.17

**Таблица 4.** Результаты ЭДРФА исходных образцов асфальтенов

Элемент	Содержание элементов, мас. %		
	AS	AA	AV
Na	6.92	<0.01	0.039
Cl	1.065	0.023	0.116
Ca	0.084	0.007	0.006
Mg	0.05	<0.01	<0.001
Si	0.037	0.022	<0.001
Al	<0.001	0.022	0.004
Fe	0.002	0.002	<0.001
V	<0.0001	0.038	0.029
Ni	<0.0001	0.004	0.004
K	0.004	0.001	0.002

При этом необходимо отметить высокое содержание натрия (6.92 мас. %) и хлора (1.065 мас. %). Данный факт несомненно связан с характерными особенностями формирования нефтей и асфальтита в материнских породах. По всей видимости, в пластовых условиях происходил в большей степени контакт пластовых вод и нефти в случае Средне-Угутского месторождения. По этой причине содержание таких элементов, как Na, Cl, Ca, Mg и Si в асфальтенах AS выше, чем в асфальтенах AA и AV, исключение составляет Al, содержание которого максимально в асфальтенах асфальтита AA.

Содержание таких элементов как Ni, V и Fe, входящих в состав порфириновых структурных фрагментов, в основном присуще зрелой нефти или продуктам ее окисления, поэтому мы наблюдаем наибольшее содержание этих элементов в образце асфальтенов асфальтита AA – Ni ~ 0.004 мас. %; V ~ 0.038 мас. %; Fe ~ 0.002 мас. %, и наименьшее в образце AS Ni и V < 0.0001 мас. %; Fe < 0.002 мас. %,

за счет незрелого органического вещества, присущего легкой нефти [29, 34].

Результаты определения молекулярных масс и структурно-группового состава исходных асфальтенов приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5 образец асфальтенов асфальтита (AA) является наиболее водородонасыщенным и обогащенным гетероатомами, в особенности серой (7.33 мас. %). Больше количество кислорода приходится на образец AS. Образец асфальтенов венесуэльской нефти AV является самым высокомолекулярным, наименьшую молекулярную массу имеют асфальтены AS. По данным СГА (табл. 3) наибольшую степень ароматичности имеет образец AA (параметр  $f_a = 41.57$ ), наименьшее количество парафиновых структурных фрагментов содержится в молекулах асфальтенов образца AS ( $f_p = 5.03$ ). Молекулы асфальтенов AS и AA имеют в своем составе довольно большое количество нафтеновых циклов в сравнении с моле-

**Таблица 5.** Структурно-групповой анализ исходных асфальтенов

Параметр	Образец асфальтенов		
	AS	AA	AV
Молекулярная масса, а.е.м.	710	1096	2037
Число атомов в средней молекуле:			
C	47.41	71.55	139.69
H	51.28	93.07	162.68
N	0.86	1.84	2.43
S	0.55	2.51	3.27
O	3.74	2.34	3.64
H/C	1.09	1.31	1.17
Кольцевой состав:			
$K_o$	12.51	10.82	33.73
$K_a$	4.57	7.95	12.99
$K_n$	7.94	2.87	20.74
Распределение атомов C, %			
$f_a$	38.92	41.57	35.82
$f_n$	56.06	42.47	56.81
$f_p$	5.03	15.96	7.38
Количество атомов углерода различного типа в средней молекуле:			
$C_a$	18.45	29.74	50.03
$C_n$	26.58	11.42	79.35
$C_p$	2.38	30.39	10.30
$C_\alpha$	6.98	7.12	19.49
$C_\gamma$	2.38	7.86	10.30

**Таблица 6.** Относительное содержание гетероатомных структурных фрагментов в исходных асфальтенах

Тип гетероатомного структурного фрагмента	Образец асфальтенов		
	AS	AA	AV
Серосодержащие структурные фрагменты, отн. %			
Сульфидный (S1)	0.0	4.9	12.6
Тиофеновый (S2)	100	67.9	87.4
Сульфоксидный (S3)	0.0	0.0	0.0
Сульфонный (S4)	0.0	0.0	0.0
Сульфонатный (S5)	0.0	0.0	0.0
Азотсодержащие структурные фрагменты, отн. %			
Пиридиновый (N1)	25.6	37.3	30.8
Аминный (N2)	14.3	7.5	10.4
Пиррольный (N3)	48.4	55.2	58.8
Четвертичный (N4)	11.7	0.0	0.0
Пиридин-N-оксидный (N5)	0.0	0.0	0.0

**Таблица 7.** Относительное содержание гетероатомных структурных фрагментов в полученных углеродных материалах

Тип гетероатомного структурного фрагмента	Образец асфальтенов		
	CMAS	CMAA	CMAV
Серосодержащие структурные фрагменты, отн. %			
Сульфидный (S1)	0.0	10.5	0.0
Тиофеновый (S2)	100	58.6	54.3
Сульфоксидный (S3)	0.0	30.9	7.3
Сульфонный (S4)	0.0	0.0	7.5
Сульфонатный (S5)	0.0	0.0	30.9
Азотсодержащие структурные фрагменты, отн. %			
Пиридиновый (N1)	0.0	16.1	0.0
Аминный (N2)	26.2	16.6	16.1
Пиррольный (N3)	0.0	0.0	0.0
Четвертичный (N4)	47.3	38.3	69.0
Пиридин-N-оксидный (N5)	26.5	29.01	14.9

кулами асфальтенов природного асфальтита (AA) (параметры см.  $K_n$ ,  $C_n$ ,  $f_n$ ).

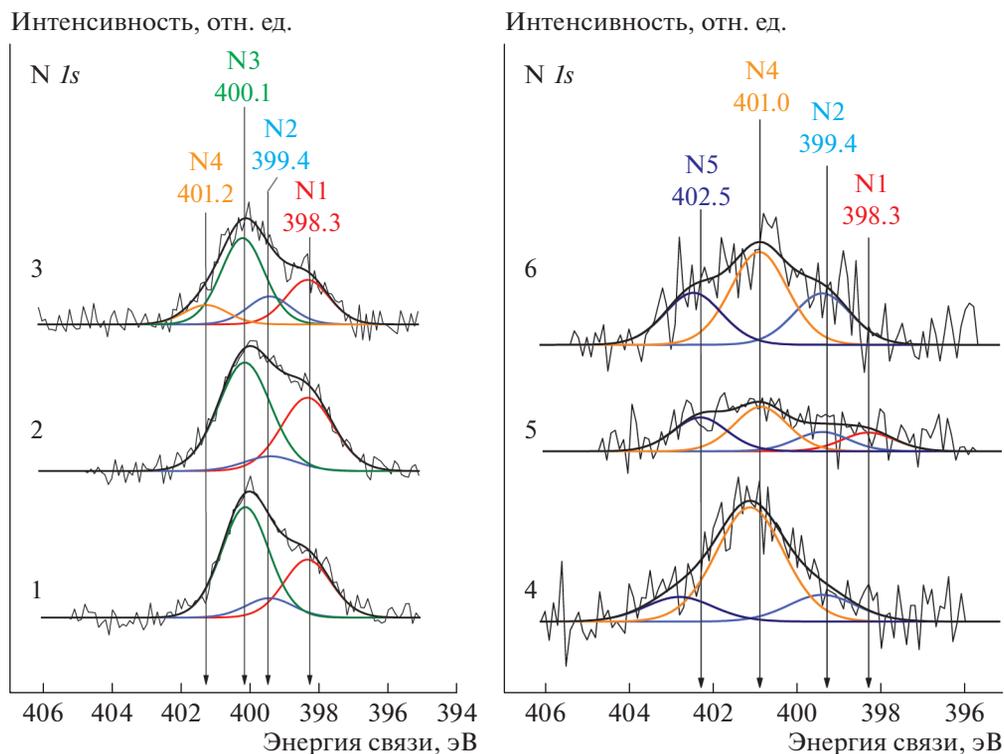
#### *РФЭС-анализ исходных асфальтенов и углеродных материалов*

Результаты РФЭС исследований исходных асфальтенов и полученных углеродных материалов представлены в табл. 6 и 7, спектры приведены на рис. 2 и 3.

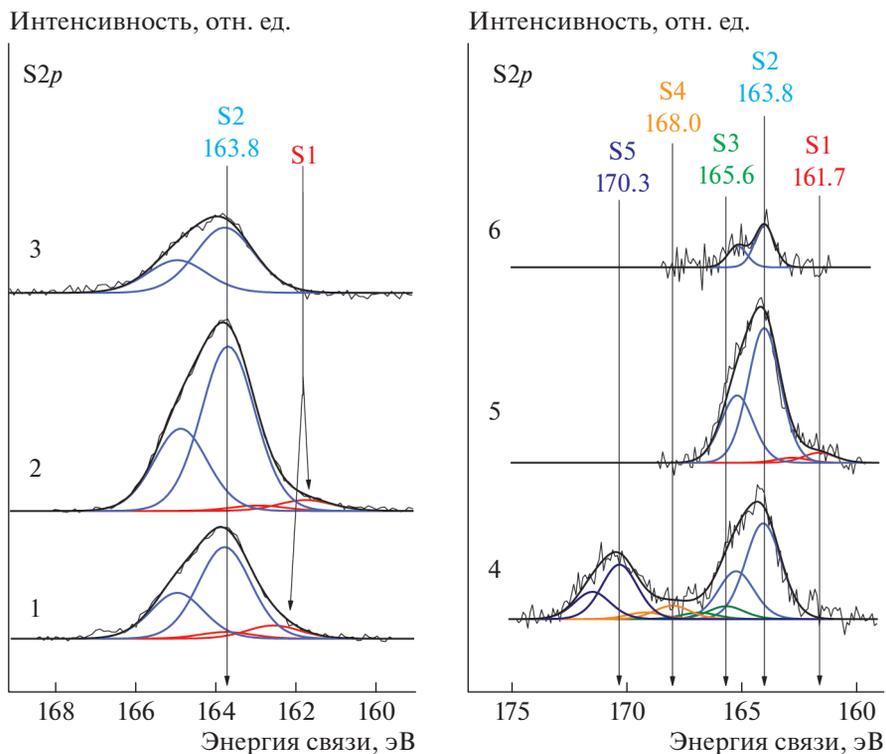
Максимальное количество сульфидных структурных фрагментов содержится в асфальтенах AV (12.6%), в образце AA их количество в 2.57 раза меньше, и фактически полное отсутствие наблюдается в образце асфальтенов легкой нефти (AS).

Среди азотсодержащих структурных фрагментов для всех образцов асфальтенов преобладают ароматические структуры (пиридиновые и пиррольные фрагменты). Четвертичный азот был найден только в асфальтенах AS, а также в структуре данного образца содержится максимальное количество азота в составе аминных структурных фрагментов. Асфальтены легкой нефти AS отличаются меньшим количеством ароматических форм азота, но при этом, вся сера в них заключена в тиофеновые фрагменты.

Интересен факт увеличения относительного количества сульфидных структурных фрагментов после плазменной обработки асфальтенов AA. До обработки в плазме их количество составляло



**Рис. 2.** Спектры  $N 1s$  исходных асфальтенов (слева) и соответственных углеродных материалов (справа). 1 – образец AV, 2 – AA, 3 – AS, 4 – CMAV, 5 – CMAA, 6 – CMAS. Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующего спектра  $C 1s$ .



**Рис. 3.** Спектры  $S 2p$  исходных асфальтенов (слева) и соответственных углеродных материалов (справа). 1 – образец AV, 2 – AA, 3 – AS, 4 – CMAV, 5 – CMAA, 6 – CMAS. Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующего спектра  $C 1s$ .

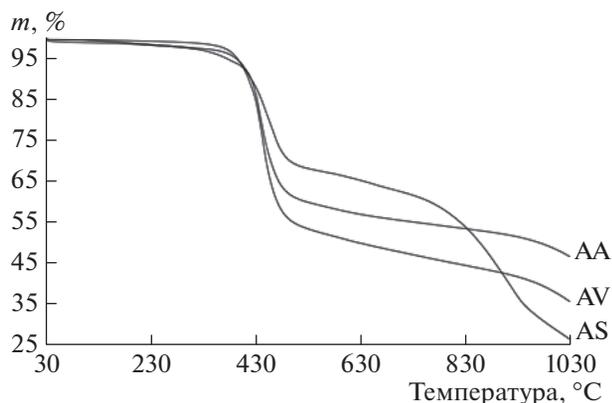


Рис. 4. Кривая ТГА образцов асфальтенов в инертной среде ( $N_2$ ).

4.9% после выросло до 10.5% (более чем в два раза). Этот факт, вероятно, свидетельствует о происходящих вторичных радикальных реакциях, поскольку связи C–S в сульфидных фрагментах являются наиболее лабильными и легко разрушаются даже при невысоких температурах. На фоне общего снижения серы после плазменной обработки (табл. 10, по данным ЭДРФА) этот факт выглядит необычным в случае асфальтенов AA, поскольку для асфальтенов AS и AV такого эффекта не наблюдается. Возможно, это связано с большим числом парафиновых структурных фрагментов в составе AA, способствующих протеканию радикальных реакций в большей степени. Необходимо отметить образование сульфоксидной формы серы в случае образца СМАО, а также сульфонной и сульфонатной форм в случае обработки в плазме образца AV. По всей видимости, окисление сульфидных фрагментов асфальтенов AV в плазме протекало в гораздо большей степени. Интересен факт отсутствия какого-либо изменения соотношений форм серы в случае плазменной обработки асфальтенов AS (100% серы до и после плазменной обработки заключено в тиофеновых фрагментах). Соответственно, окисление тиофеновых фрагментов при плазменной обработке происходит в меньшей степени, а все окисленные формы серы образуются преимущественно за счет разрушения и окисления связей C–S в составе сульфидных и циклосульфидных структурных фрагментов. Разрушение и окисление тиофеновых фрагментов может происходить, если они размещены в составе отдельных небольших структурных блоков, чего по всей видимости не наблюдается для асфальтенов AS [39, 40]. Также снижение содержания тиофеновых фрагментов может быть связано с их гидрированием атомарным водородом и переходу в тиофановые (тетрагидротиофеновые) и сульфидные структуры. Рост содержания аминных структурных фрагментов в составе молекул всех образцов асфальтенов подтверждает

факт протекания вторичных радикальных реакций при плазменной обработке асфальтенов. Причем для образца AS этот рост происходит ~ в 1.8 раза. Это предположение также подтверждается увеличением четвертичной формы азота в составе всех образцов углеродных материалов по сравнению с исходными асфальтенами. Вдобавок, в результате плазменной обработки растет содержание пиридин-N-оксидной формы, по всей видимости за счет окисления пиридиновых структур. Необходимо отметить фактически полное исчезновение пиррольных структурных единиц в составе всех асфальтенов. Вероятно, они расходятся на образование аминных и четвертичных форм азота в структуре синтезируемых углеродных материалов. Таким образом, отметим, что пиррольные ароматические структурные фрагменты гораздо менее стабильны при обработке в плазме чем тиофеновые и пиридиновые фрагменты.

#### *Термогравиметрический анализ асфальтенов и углеродных материалов*

Меньший выход углеродного материала в результате плазменной обработки асфальтенов AS (табл. 2), вероятно, связан с тем, что молекулы асфальтенов AS по размерам гораздо меньше асфальтенов AA и AV и являются менее термостабильными, как в дальнейшем показал термогравиметрический анализ (рис. 4, табл. 8). Образец асфальтенов AS имеет две ярко выраженные ступени интенсивной термодеструкции — в интервалах 400–500 и 780–930°C. Для образцов асфальтенов тяжелой нефти (AV) и асфальтита (AA) деструкция в районе высоких температур менее выражена, но в температурном диапазоне 400–500°C они имеют большую потерю массы в сравнении с AS.

Стоит отметить, что термическое разложение образцов AV и AA по характеру линии имеют определенные сходства (рис. 4), однако основная потеря массы у образца AV приходится на температурный интервал 250–460°C, а у образца AA 350–550°C (табл. 7). До температуры 350°C образцы AA и AV теряют незначительное количество массы, резкое снижение наблюдается свыше 350°C, такие потери очевидно связаны с разрушением более устойчивых C–C и C-гетероатом связей, входящих в циклическую структуру молекул асфальтенов. Стоит отметить, что при температурах до ~500°C образцы AV и AA теряют больший процент массы по сравнению с асфальтенами AS, поскольку термическая стабильность в данном температурном диапазоне определяется главным образом связями углерод–сера в сульфидных структурных фрагментах молекул [10, 12, 13]. По данным РФЭС, видно, что количество таких структурных единиц в молекулах асфальтенов AS фактически равно нулю, а максимум их приходится на образец венесуэльских асфальтенов AV. С этим согласуются

Таблица 8. Результаты ТГА образцов исходных асфальтенов

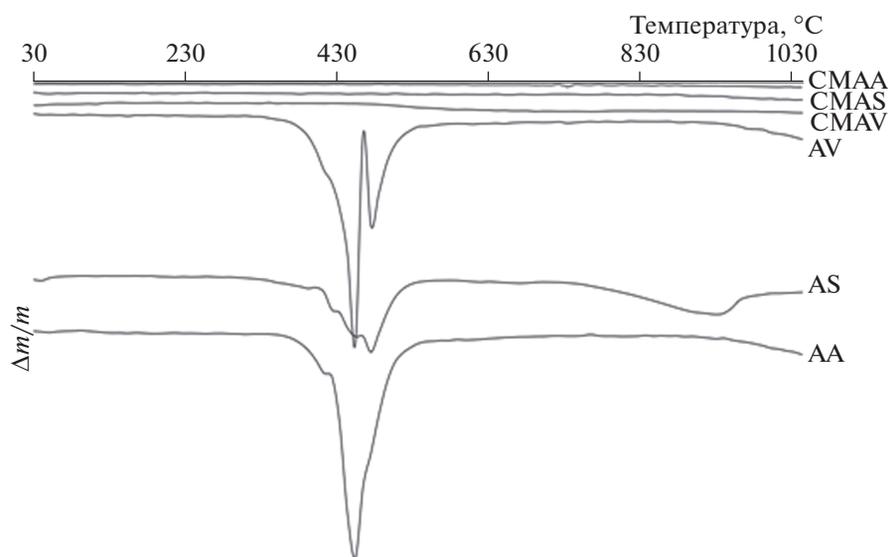
Температурный интервал процесса, °C			Потери масс, %		
AA	AS	AV	AA	AS	AV
<350	<310	<250	2.43	2.04	0.45
350–550 (max 454)	310–510 (max 474)	250–460 (max 450)	37.63 (max 450)	27.40	30.24
550–1030	510–760	460–550 (max 475)	13.11	9.10	16.23
–	760–960 (max 930)	550–1030	–	29.89	17.17
–	960–1030	–	–	7.86	–
30–1030	30–1030	30–1030	53.17	76.29	64.09

данные структурно-группового анализа, которые показывают довольно малое содержание парафиновых структурных фрагментов в составе молекул асфальтенов AS в сравнении с AV и AA (см. табл. 5, параметры  $C_p$  и  $f_p$ ). Можно предположить, что асфальтены AA и AV имеют схожую структуру, но несмотря на это образец асфальтенов AA по отношению к AV более термически стабилен, поскольку имеет в своем составе меньше сульфидных структурных фрагментов [12, 35].

В отношении образца AS при его термическом разложении наблюдается два пика (рис. 4, 5) в температурном интервале 310–510°C и 760–960°C. Первый интервал от 310 до 510°C описывает разрушение алкильных групп, расположенных на периферийных участках асфальтенов [36, 37]. Вторым интервалом относится к высоким температурам (760–960°C) и связан с разрушением более устойчивых углерод–углеродных связей в составе наф-

теноароматического каркаса молекул асфальтенов, вероятнее всего, этот интервал относится к разрушению C–C связей в нафтеновых структурных фрагментах в составе нафтоароматических ядер молекул асфальтенов AS. Согласно данным СГА асфальтены AS имеют довольно высокое содержание нафтеновых циклов в составе молекул (см. табл. 5, параметр  $f_n$ ), это также относится и к асфальтенам AV, которые в этом диапазоне температур менее стабильны в сравнении с более ароматическими асфальтенами AA.

На основании термогравиметрического анализа можно предположить, что термодинамическая устойчивость определяется в основном наименее прочными C–S связями в составе сульфидных структурных фрагментов, а также связей углерод–углерод в составе парафиновых фрагментов, в частности, в составе мостиковых C–C связей. Также на термостабильность асфальтенов влияют

Рис. 5. ДТА кривые в инертной среде образцов асфальтенов и углеродных материалов ( $N_2$ ).

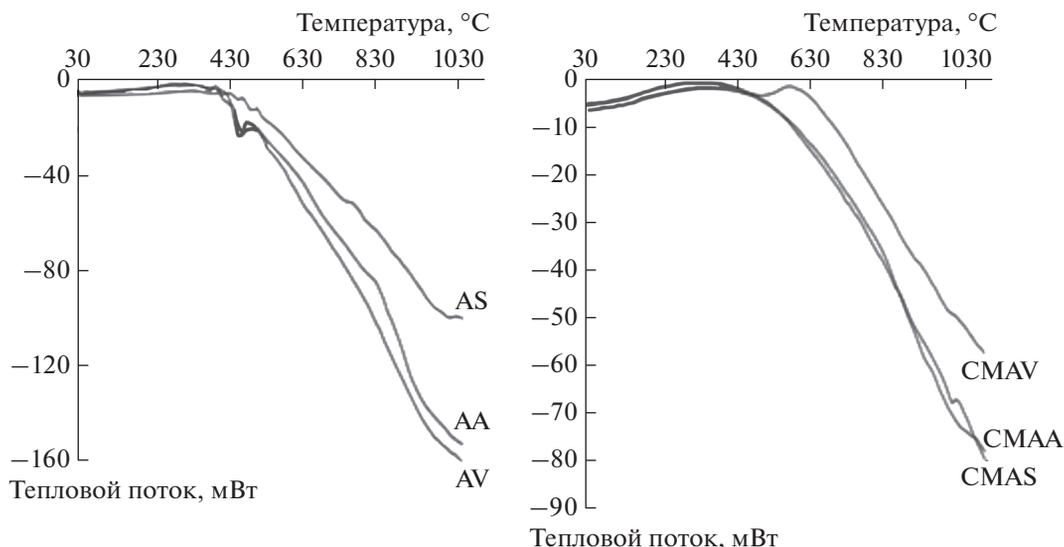


Рис. 6. Результаты ДСК-анализа асфальтенов (слева) и углеродных материалов (справа) в инертной атмосфере (N<sub>2</sub>).

связи С–О в составе эфирных и сложноэфирных структурных фрагментов, но их вклад, по всей видимости, выявлен в меньшей степени.

На кривых ДТА (рис. 5) всех образцов асфальтенов можно наблюдать по два явных пика в интервале 430–450°C и 470–490°C. Данные интервалы относятся к началу интенсивной деградации связей углерод–гетероатом углерод–углерод в составе нафтеноароматических ядер молекул асфальтенов [12].

Кривые ДТА углеродного материала (СМАО, СМАС, СМАВ) не имеют ярко выраженных пиков потери масс. Потеря масс плавно происходит на всем интервале термогравиметрического анализа 30–1030°C.

На кривых теплового потока всех образцов асфальтенов (рис. 6) показано, что при температуре

<400°C наблюдается эндотермический эффект, который указывает на термическую деградацию, характерную для рентгеноаморфной фазы. При более высоких температурах происходит разрушение более устойчивых углерод–углерод и углерод–гетероатомных структур в молекуле асфальтенов. Кривые теплового потока образцов углеродного материала не имеют выраженных эндотермических процессов, при температуре <450°C наблюдается плавное снижение выделенного тепла, что характерно при графитизации образцов.

На рис. 7 представлены интегральные термограммы полученных углеродных материалов после плазменной обработки асфальтенов, потери масс в различных температурных диапазонах внесены в табл. 9.

Исходя из данных термического анализа можно сделать вывод о том, что углеродный материал СМАС менее стабилен до температур ~600°C по сравнению с СМАО и СМАВ, однако при повышении температуры образец углеродного материала, полученный из асфальтенов тяжелой венесуэльской нефти (СМАВ), теряет гораздо больше массы и является менее термостабильным (рис. 7, табл. 9). Тем самым, самая большая общая потеря массы в диапазоне 30–1030°C наблюдается у углеродного материала из асфальтенов тяжелой Венесуэльской нефти ~15.52 мас. % (СМАВ), наименьшая – у углеродного материала из асфальтенов асфальтита (СМАО) ~1.46 мас. %. Такой размах в потере масс связан с преобладанием в структуре СМАО наиболее устойчивых графитоподобных структур, которые термически разрушаются при более высоких температурах, вполне вероятно, что формированию этих структур способствовала повышенная степень ароматичности молекул ас-

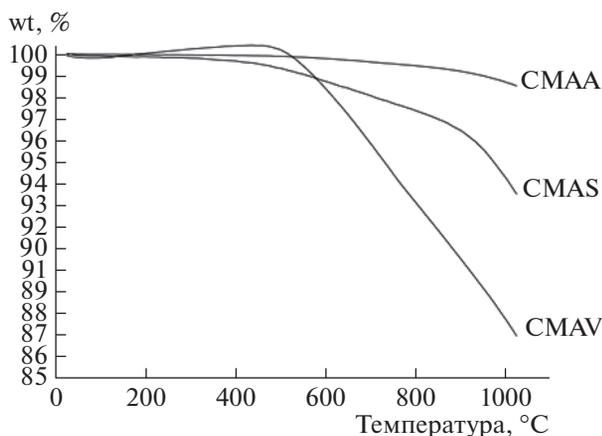


Рис. 7. ТГА кривые углеродного материала в инертной среде (N<sub>2</sub>).

**Таблица 9.** Дифференциальный термический анализ полученных углеродных материалов

Температурный интервал процесса, °C			Потеря массы, мас. %		
СМАА	СМАС	СМАУ	СМАА	СМАС	СМАУ
30–820	30–820	30–500	0.54	2.72	0.28
820–1030	820–1030	500–1030	0.92	4.03	15.24
30–1030	30–1030	30–1030	1.46	6.75	15.52

фальтенов АА [38]. Предположительно нестабильность материала СМАУ может быть связана с окисленными формами серы и четвертичными формами азота в структуре данного материала (см. данные РФЭС, рис. 2, 3, табл. 6, 7).

Соответственно, в целом можно говорить о том, что относительно термически нестабильные исходные асфальтены дают при плазменной обработке менее стабильный углеродный материал.

Как видно из табл. 10 содержание углерода значительно возрастает после плазменной обработки для всех асфальтенов, а содержание серы значительно снижается за счет разрушения серо-содержащих структур и удаления продуктов этой деструкции в газовую фазу процесса (в виде  $SO_2$ ), что является закономерной тенденцией.

Содержание остальных элементов в целом снижается после плазменной обработки асфальтенов, за некоторыми исключениями (увеличение Si и Al при обработке АС, рост содержания Са при обработке АУ и АА), что, вероятно, связано с неравномерностью удаления соединений включения и относительной неравномерностью температурного поля плазмы. Рост V, Ni и Fe в результате плазменной обработки асфальтенов происходит вследствие разрушения порфириновых фрагментов молекул асфальтенов и концентрирования этих металлов в углеродистом остатке.

#### *Рентгеноструктурный анализ углеродных материалов*

На полученных рентгенограммах образцов углеродных материалов (рис. 8) были индуцированы рефлексы структуры подобной графиту, что подтвердило ранее сделанные выводы на основании термогравиметрии о происходящей графитизации образцов во время плазменной обработки.

В результате плазменной обработки асфальтенов увеличивается степень графитизации. При этом, рефлексы графита для образцов СМАА и СМАУ несколько лучше выражены, чем для образца СМАС, но принципиальных отличий не наблюдается.

#### *ИК-спектроскопия исходных асфальтенов и углеродных материалов*

Методом ИК-Фурье-спектроскопии была проведена идентификация функциональных групп, входящих в состав структуры исходных асфальтенов (рис. 9) и полученных углеродных материалов (рис. 10). По ИК-спектрам можно отметить, что они далеки от спектров графита и графена, но напоминают спектры оксида графена [41, 42] и содержат многие сигналы от различных функциональных групп. Стоит отметить, что в спектрах образцов углеродных материалов (рис. 10) в области  $3300–3600\text{ см}^{-1}$  наблюдается колебание гидроксильной группы оксида графена [41, 43].

Полоса поглощения в области  $2800–3000\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах асфальтенов и углеродных материалов относится к ассиметричным и симметричным колебаниям С–Н связи, в случае углеродных материалов интенсивность данных полос поглощения снижается за счет разрушения С–Н связи при окислительной деструкции. В области  $1380–1560\text{ см}^{-1}$  у образцов углеродных материалов также наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения связи С–Н в сравнении с исходными асфальтенами, вследствие деструкции С–С связей каркаса молекул асфальтенов в ходе плаз-

**Таблица 10.** Результаты ЭДРФА полученных углеродных материалов

Элемент	Элементный состав, мас. %		
	СМАС	СМАА	СМАУ
C	99.70	98.80	99.03
S	0.144	1.004	0.738
Na	<0.010	<0.010	0.027
Cl	0.043	<0.001	0.077
Ca	0.017	0.019	0.016
Mg	<0.01	<0.01	<0.01
Si	0.041	0.017	0.002
Al	0.022	0.013	0.003
Fe	0.010	0.015	0.004
V	0.006	0.113	0.053
Ni	<0.0001	0.010	0.008
K	0.001	0.002	0.003

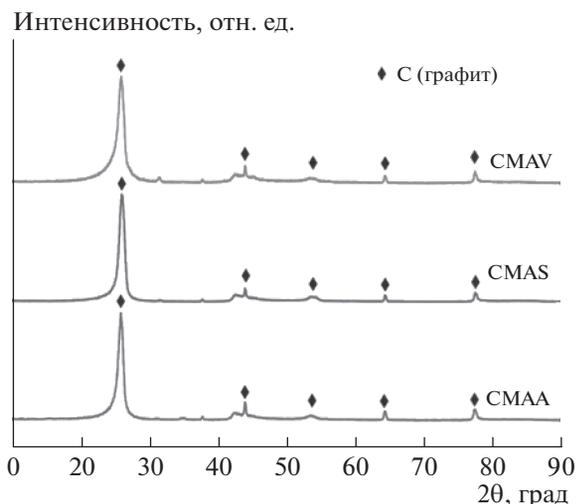


Рис. 8. Рентгенограмма полученного углеродного материала.

менной обработки, при этом происходит выделение водорода, а интенсивность колебаний связей С–С ( $730\text{ см}^{-1}$ ) возрастает.

Валентные колебания в области  $1580\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах образцов асфальтенов (рис. 8) могут быть отнесены к связям С–С в сопряженных ароматических системах [44], а в случае углеродных

материалов (рис. 9) полосы поглощения в этой области можно отнести к связям в графитных листах [42, 45]. Полосы поглощения в области  $730\text{ см}^{-1}$  характеризуют деформационные колебания связей С–С в асфальтенах и углеродном материале, относящиеся к алифатическим фрагментам, а также к колебаниям ароматического кольца. Полосы поглощения при  $1720\text{ см}^{-1}$  и  $1080\text{--}1140\text{ см}^{-1}$  в спектрах углеродных материалов относятся к валентным колебаниям карбоксильных групп на краях плоских структур графита и конъюгированных карбонильных групп. Интенсивность этих полос увеличивается после плазменной обработки асфальтенов [42, 44]. Необходимо также отметить увеличение полос поглощения в области  $1030\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям S=O групп, что в целом согласуется с данными РФЭС. Соответственно при плазменной обработке асфальтенов происходит не только деструкция нафтоароматического каркаса молекул асфальтенов с последующей его перестройкой в графитоподобную структуру, но также наблюдаются процессы окисления.

*Лазерная дифракция исходных асфальтенов и углеродных материалов*

Распределение частиц по размерам по данным метода лазерной дифракции для образцов асфальтенов имеет полимодальный характер, раз-

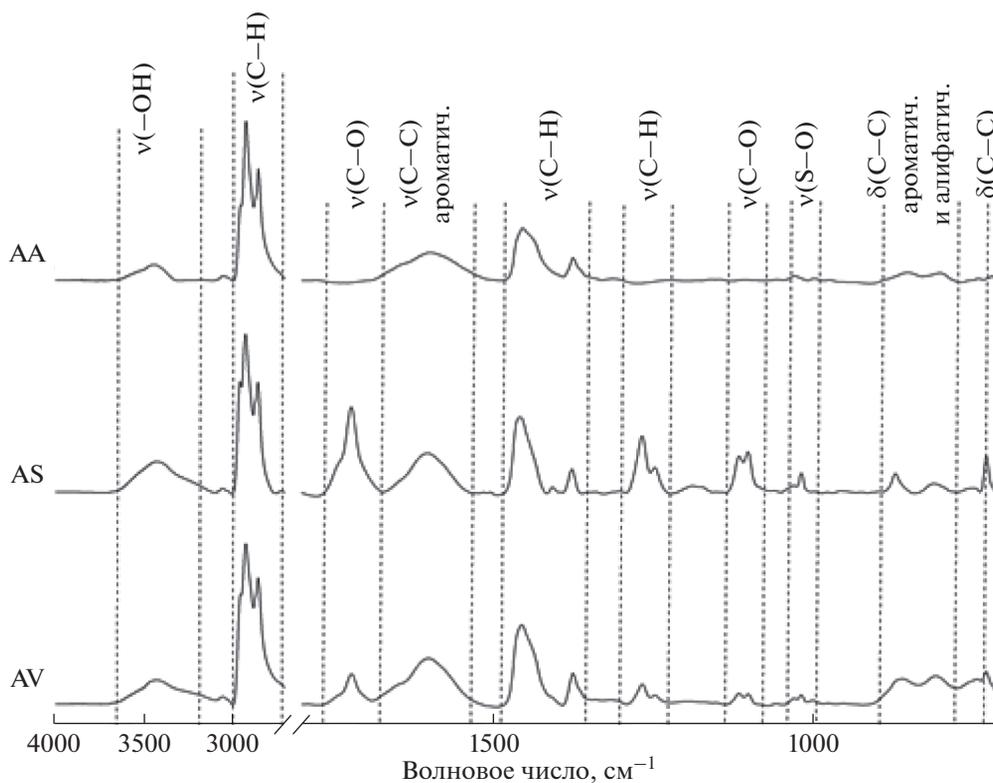


Рис. 9. ИК-спектры образцов исходных асфальтенов.

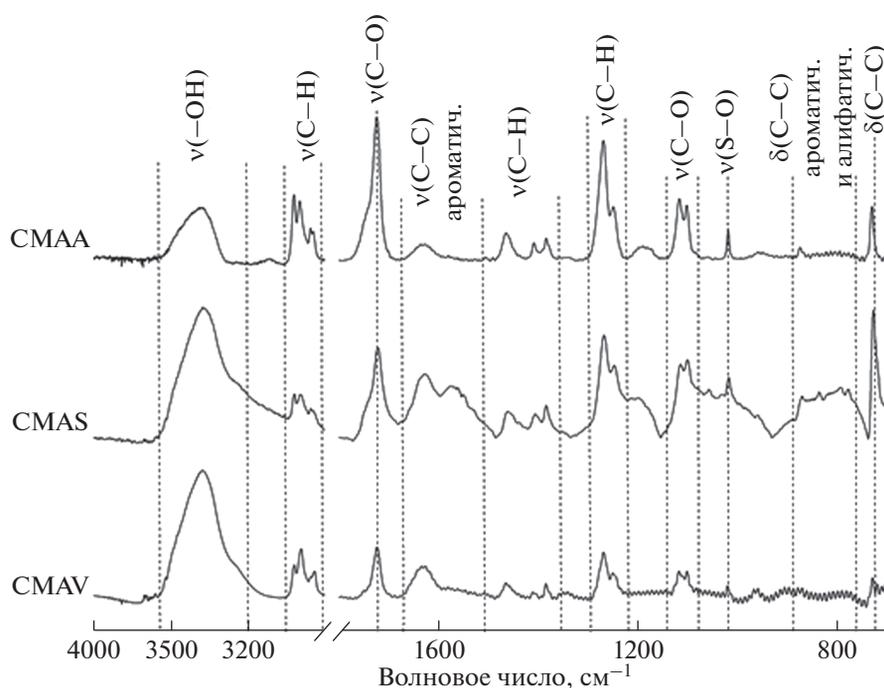


Рис. 10. ИК-спектры образцов полученных углеродных материалов.

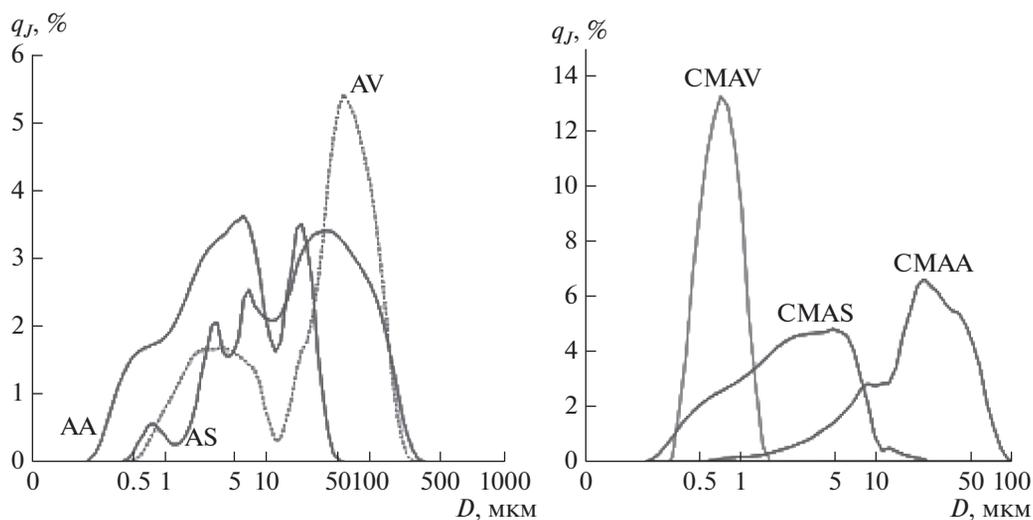


Рис. 11. Распределение частиц по размерам в образцах асфальтенов (слева) и углеродных материалов (справа).

мер частиц находится в диапазоне значений от 500 нм до 300 мкм, средний диаметр частиц для образцов асфальтенов асфальтита AA составляет 3.7 мкм, для нефтяных асфальтенов AS средний диаметр составляет 18.8 и 21.96 мкм – для образца AV (рис. 11). Распределение частиц по размерам в образцах углеродных материалов колеблется от 500 нм до 100 мкм и обладает унимодальным характером, средний диаметр частиц колеблется в диапазоне от 0.63 до 16.88 мкм.

После обработки в плазме дугового разряда для образцов AS и AV средний диаметр частиц уменьшился: для образца AS уменьшение составило от 18.8 до 1.96 мкм, для образца AV от 21.96 до 0.63 мкм, для образца AA средний диаметр частиц, наоборот, увеличился от 3.7 до 16.88 мкм.

Средний размер частиц у исходных асфальтенов возрастает в ряду AA → AS → AV, а для полученных углеродных материалов в ряду CMAV →

**Таблица 11.** Распределение частиц по размерам исследуемых образцов асфальтенов и углеродных материалов

Образец	Средний диаметр частиц, мкм	Медиана, мкм	Мода, мкм
AS	18.8	22.8	38.8
AA	3.7	3.9	5.8
AV	21.96	38.8	49.3
CMAS	1.96	2.2	4.5
CMAA	16.88	19.7	19.0
CMAV	0.63	0.6	0.7

→ CMAS → CMAA. На основании этих последовательностей возможно предположить, что с увеличением среднего диаметра частиц исходного образца асфальтенов будет снижаться средний диаметр частиц получаемого углеродного материала, как мы видим из данных, приведенных в табл. 11. Вероятно, что такие тенденции связаны со структурными особенностями исходных молекул асфальтенов, а также с их макромолекулярной организацией, что требует дальнейших исследований в этом направлении.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана принципиальная возможность получения графитоподобных углеродных материалов из асфальтенов различной природы, в частности, из асфальтенов легкой и тяжелой нефтей. Данный метод можно рассматривать как перспективный способ переработки нефтяного сырья, обогащенного тяжелыми смолисто-асфальтеновыми компонентами (остатки и отходы нефтепереработки и нефтехимии) с получением полезных углеродных материалов, которые потенциально могут быть использованы в различных областях науки и техники.

2. В ходе обработки асфальтенов в плазме дугового разряда (100 А, 30 с) происходит не только деструкция и перестройка каркаса молекул асфальтенов, но и увеличение определенных серо-азотсодержащих структурных фрагментов в составе образующихся углеродных материалов за счет вторичных радикальных реакций. Так, при обработке асфальтенов природного асфальтита (AA) наблюдается рост относительного содержания серы, располагающейся в сульфидных и сульфоксидных структурных фрагментах, а при плазменной обработке асфальтенов тяжелой нефти (AV) растет относительное количество сульфонных и сульфонатных структурных фрагментов. Увеличение относительного содержания аминных структурных фрагментов, структурных фрагментов, содержащих четвертичный атом азота, пиридин-N-оксидных структурных единиц наблюдается при плазменной обработке всех типов асфальтенов,

одновременно происходит практически полная деструкция пиррольных структурных элементов. Вместе с этим происходят процессы графитизации и окисления.

3. Отмечено изменение элементного состава асфальтенов при плазменной обработке: при формировании углеродных материалов происходит уменьшение общего содержания серы, а также в целом наблюдается снижение количества остальных гетероэлементов, за исключением ванадия, никеля и железа, входящих в состав порфириновых структурных фрагментов – содержание этих металлов растет, поскольку происходят процессы разрушения и перестройки структурной матрицы молекул асфальтенов.

4. Свойства получаемых в результате плазменной обработки углеродных материалов зависят от свойств, состава и структуры исходных асфальтенов. Более термически стабильный углеродный материал получается при использовании в качестве сырья более термостабильных асфальтенов с максимальной степенью ароматичности. В результате плазменной обработки асфальтенов легкой нефти образуется меньше углеродного материала по сравнению с асфальтенами тяжелой нефти и природного битума, однако он более стабилен при высоких температурах (>600°C) по сравнению с углеродным материалом, полученным из тяжелой нефти. Наиболее термостабильным является углеродный материал, полученный из асфальтенов природного асфальтита, вероятно по причине относительно высокой степени ароматичности исходного образца асфальтенов.

5. При обработке в плазме под действием дугового разряда постоянного тока образуются углеродные материалы с высокой степенью упорядоченности (графитизации), их элементный состав, термическая стабильность и фракционный состав находятся в прямой зависимости от используемого сырья – асфальтенов различного происхождения.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках финансирования Российского Научного Фонда (РНФ), проект № 22-13-20016 в Сургутском Государственном Университете и Томском Политехническом Университете.

РФЭС исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Santos R.G., Loh W., Bannwart A.C., Trevisan O.V. // Reviews Braz. J. Chem. Eng. 2014. V. 31. P. 571.
2. Хаустов А.П., Редина М.М. // Экспозиция. Нефть. Газ. 2012. № 6. С. 20.
3. Данилова Е.И. // The Chemical J. 2008. С. 34.

4. Guo K., Li H., Yu Z. // Fuel. 2016. V. 185. P. 886.
5. Hein F.J. // J. Petroleum Science and Engineering. 2017. V. 154. P. 551.
6. Маркано Гонсалес А.А., Басниева И.К., Еремин Н.А. и др. // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. № 1(24).
7. Huang W.S., Zhang C.Q., Meng Z. et al. // Proceedings of the International Field Exploration and Development Conference. 2019. P. 955.
8. Rudyk S. // Fuel. 2018. V. 216. P. 330.
9. Скибицкая Н.А., Бурханова И.О., Большаков М.Н. и др. // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. 2016. № 2. С. 23.
10. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034.
11. Капустин В.М., Глаголева О.Ф. Технология переработки нефти. Первичная переработка нефти (часть первая). М.: Наука, 2006. 400 с.
12. Гринько А.А., Головки А.К. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 43.
13. Головки А.К., Гринько А.А. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 391.
14. Игнатенко В.Я., Костина Ю.В., Антонов С.В. и др. // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. № 11. С. 1626.
15. Петров А.М. Электропроводящие композиты на основе концентратов асфальтенов и полиэтилена (получение и свойства). Дис. канд. техн. наук. Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2019.
16. Wu X., Ma B., Xu Y. et al. // J. Nanomaterials. 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/2094723>
17. Xu C., Ning C., Zhu X. et al. // Carbon. 2013. V. 62. P. 213.
18. Kamkar M., Natale G. // Fuel. 2021. V. 285. P. 119272.
19. Poveda J.C., Molina D., Martinez H. et al. // Energy and Fuels. 2014. V. 28. № 2. P. 735.
20. Villa M., Calixto-Rodriguez M., Martinez H. et al. // Plasma Science and Technology. 2010. V. 12. № 1. P. 80.
21. Petrova Yu. Yu., Frantsina E.V., Grinko A.A. et al. // Materials Today Communications. 2022. V. 33. P. 104669.
22. Пак А.Я., Поваляев П.В., Францина Е.В. и др. // Известия ТПУ. 2022. Т. 333. № 12. [в печати].
23. Mikhailiv O., Zubyk H., Plonska-Brzezinska M.E. // Inorganica Chimica Acta. 2017. V. 468. P. 49.
24. Shoukat R., Imran Khan M. // Microsystem Technologies. 2021. V. 27. P. 4183.
25. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Yu. et al. // Energy and Fuels. V. 33. № 9. P. 7971.
26. Gerasimova N.N., Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., et al. // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. 2022. V. 333. № 9. P. 128.
27. Guzmán C., Montero C., Briceño M.I. et al. // Fuel Science and Technology International. 1989. V. 7. № 5–6. P. 571.
28. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264.
29. Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: геохимические и технологические аспекты. СО РАН, Институт химии нефти. Новосибирск: Наука, 2013. 184 с.
30. Pak A.Y., Larionov K.B., Kolobova E.N. et al. // Fuel Processing Technology. 2022. V. 227. P. 107111.
31. Pak A.Y., Bolatova Z., Nikitin D.S. et al. // Waste Management. 2022. V. 144. P. 263.
32. Головки А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф. // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 3. С. 364.
33. Scofield J.H. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. V. 81. P. 29.
34. Краюшкин В.А., Гусева Э.Е., Морозова Р.М. // Геологичный журн. 2008. № 4. С. 26.
35. Trejo F. Rana M.S., Ancheyta J. // Catalysis today. 2010. V. 150. № 3–4. P. 272.
36. Karacan O., Kok M.V. // Energy Fuels. 1997. V. 11. P. 385.
37. Moschopedis S.E., Parkash S., Speight J.G. // Fuel. 1978. V. 57. № 7. P. 431.
38. Копытов М.А., Головки А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 1. С. 41.
39. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Yu. et al. // Energy and Fuels. 2019. V. 33. P. 7971.
40. Strausz O.P., Mojesky T.W., Lown E.W. // Fuel. 1992. V. 71. P. 1355.
41. Katrik B., Srivastava S.K., Srivastava I. // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2013. V. 13. P. 4320.
42. Țucureanu V., Matei A., Marius Avram A. // Critical reviews in analytical chemistry. 2016. V. 46. № 6. P. 502.
43. Hontoria-Lucas C., López-Peinado A.J., López-González J.D. et al. // Carbon. 1995. V. 33. № 11. P. 1585.
44. Asemani M., Rabbani A. // Geosciences J. 2016. V. 20. P. 273.
45. Тухомиров С., Кимстач Т. // Аналитика. 2011. № 1(1). С. 28.