

УДК: 550.4

ЗНАЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ ДЛЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ (ОБЗОР)

© 2023 г. Н. С. Бурдельная^{1,*}, Л. С. Борисова², Д. А. Бушнев¹, А. А. Ильченко¹

¹ Институт геологии им. Н. П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982 Россия

² Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия
E-mail: burdelnaya@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 30.09.2022

После доработки 08.02.2023

Принята в печать 13.02.2023

В связи с углублением исследований все новых компонентов органического вещества и нафтидов нефти, в том числе асфальтенов, в обзоре проанализировано развитие представлений о структуре асфальтенов и основные направления их применения в геохимии органического вещества и нефти. Рассмотрены сходства и отличительные особенности строения молекулярной и надмолекулярной структуры асфальтенов, выделенных из органического вещества осадочных пород, угля, нефти и битумов, а также основные аспекты формирования и преобразования асфальтенов в процессе геохимической эволюции органического вещества. Подчеркиваются возможности современной аналитической базы по изучению структурных элементов, функциональных групп и механизмов межмолекулярного взаимодействия асфальтенов нефти, природных битумов и экстрактов из осадочных пород. Выделены и обсуждены основные методы в исследованиях состава и структуры асфальтенов для решения задач органической геохимии. Данные о молекулярной и надмолекулярной структуре асфальтенов играют весомую роль в установлении их природы и поиске корреляционных зависимостей нефтей и органического вещества нефтематеринских отложений, что позволяет получить важную информацию о генезисе и условиях формирования исходной нефти.

Ключевые слова: асфальтены; надмолекулярная и молекулярная структура; органическая геохимия асфальтенов; нефтяные и угольные асфальтены; битумоид; органическое вещество; термолиз; химическая деградация

DOI: 10.53392/27823857-2023-3-1-35; EDN: CLYGJM

Введение

В геохимии асфальтенов важное значение имеет установление особенностей и отличительных признаков их химической структуры в битумоидах разных по генезису органического вещества (ОВ) осадочных пород, нефтей и природных битумов, а также изучение изменений в структуре в процессе их термической эволюции. Специфические особенности в строении асфальтенов определяются наследованием состава исходного живого вещества, условиями его захоронения и степенью термической (катагенетической) преобразованности [1]. В меньшей степени их состав изменяется в процессе миграции и биodeградации по сравнению с другими компонентами нефти [2–7]. Генетическая связь асфальтенов с керогеном, то есть нерастворимым ОВ пород, обнаруживается при сопоставлении элементного, структурно-группового и изотопного составов,

что позволяет четко диагностировать тип ОВ [8]. Результаты геохимических исследований отражены в работах отечественных и зарубежных ученых, охватывают широкий круг вопросов, связанный с химическим строением асфальтенов и выявлением основных закономерностей и критериев их состава в диагностике ископаемого ОВ [1–72].

Полученные начиная с 60-х гг. XX века результаты показывают, что анализ надмолекулярной структуры нефтяных асфальтенов, связанный, прежде всего, с развитием физико-химических методов исследования, предопределил подходы к изучению их молекулярного строения. И, как следствие – развитие геохимических представлений об их структуре и условиях формирования возможности использования для целей корреляции и реконструкции состава исходного ОВ. Геохимические исследования асфальтенов позволили установить их структурные фрагменты, унаследованные от исходного ОВ и пре-

образованные в ходе диагенеза [3, 4, 13, 19, 33–35]. Было показано, что основное влияние на содержание и состав смолисто-асфальтеновых компонентов нефтей оказывают процессы преобразования исходного ОВ, протекающие на стадии осадконакопления [1, 25, 26].

Изучение состава и химической структуры асфальтенов играет весомую роль в диагностике нефтематеринских толщ, качественной и количественной оценке перспектив нефтегазоносности нефтеносных районов [1, 17, 20]. В геохимии биодegradированных битумов и нефтей изучение асфальтенов состоит в возможности реконструкции исходного углеводородного состава [3, 5–7, 40, 45, 57, 60].

Важнейшую информацию дают сорбированные в структуре асфальтенов углеводороды (УВ) и гетероатомные компоненты, высвобождаемые при химическом воздействии на асфальтены [31, 49, 52, 53, 56, 60, 61, 64, 67]. Предположительно в природных геологических условиях полное высвобождение таких окклюзированных УВ происходит в ходе естественного разрушения асфальтенов в жестких термобарических условиях апокатагенеза [31].

Практическое значение исследований структуры, состава и свойств асфальтенов сводится не только к поиску путей в разработке эффективных технологий добычи и переработки высоковязких нефтей с содержанием асфальтенов более 10%, каменноугольной смолы или пека, но и к перспективе применения асфальтенов в молекулярной электронике, органических светодиодах и фотоэлектрических устройствах в качестве современных углеродных наноматериалов [73–77]. Анализ и знание молекулярной структуры асфальтенов необходимы для оптимизации использования ресурсов углеводородного сырья [74–76].

За последние 10–15 лет появилось большое число обзорных публикаций, касающихся преимущественно анализа состава, строения, образования наноагрегатов нефтяных асфальтенов и их влияния на свойства нефтяных дисперсных систем [73, 74, 77–83]. Это свидетельствует о высоком интересе и важности вопроса, затрагивающем актуальную проблему использования асфальтенов в нефтяной промышленности. Есть ряд обзоров, посвященных геохимической интерпретации окклюзированных в асфальтенах УВ [47, 61].

Асфальтены представляют собой наиболее полярную, высокомолекулярную фракцию нефтей и битумов. Они составляют важную часть дисперсной нефтяной системы, поскольку обладают особым, характерным только для данной фракции свойством — способностью к агрегированию до наноразмерных форм, влияющих на реологические свойства неф-

ти [73]. Стремление асфальтенов к самоассоциации не позволяет выделять и изучать их отдельные молекулы. По физико-химическим свойствам асфальтены — хрупкие, твердые вещества от темно-коричневого до черного цвета, не растворимые в неполярных растворителях типа *n*-гексана и петролейного эфира, но хорошо растворимые в хлороформе, бензоле, толуоле, пиридине, четыреххлористом углероде, а также сероуглероде.

Повышенное содержание гетероатомов в структуре асфальтенов (O, S и N) предопределяет более низкие значения атомного отношения Н/С в асфальтенах относительно битумоидов и нефти в целом [1, 24–26, 35]. Применение различных физико-химических методов, а в основном это масс-спектрометрия в различных модификациях, позволило установить различный диапазон изменения средней молекулярной массы асфальтенов, изменяющейся от 300 до 1400 г/моль [73, 74].

Цель настоящего обзора — анализ строения надмолекулярной и молекулярной структур асфальтенов, выделенных из нефтей, углей и рассеянного органического вещества; рассмотрение особенностей применения данных о составе асфальтенов в геохимических исследованиях, а также методов изучения их структурных фрагментов и сорбированных в асфальтенах УВ.

Надмолекулярная структура асфальтенов

Изучение молекулярного и надмолекулярного строения асфальтенов включает анализ состава их функциональных групп, соотношения ароматических и нафтеновых структур, длины алифатических цепей, а также способов конденсации ароматических колец и механизма межмолекулярного взаимодействия [14, 35, 41, 55, 63, 65, 76]. Широкое распространение таких методов как ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье (FT-ICR), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС), ^1H и ^{13}C ЯМР высокого разрешения, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), спектроскопия комбинационного рассеяния, масс-спектрометрия ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (FT-ICR MS), атомно-силовая микроскопия (АМС) и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) в значительной степени способствовали расширению знаний о строении и природе асфальтенов [43, 74, 76, 77, 79, 84–87]].

Результаты многочисленных исследований позволили установить основные структурные типы молекул асфальтенов нефти — континентальный или островной тип и архипелаг, принципиально отличающиеся наличием поликонденсированных

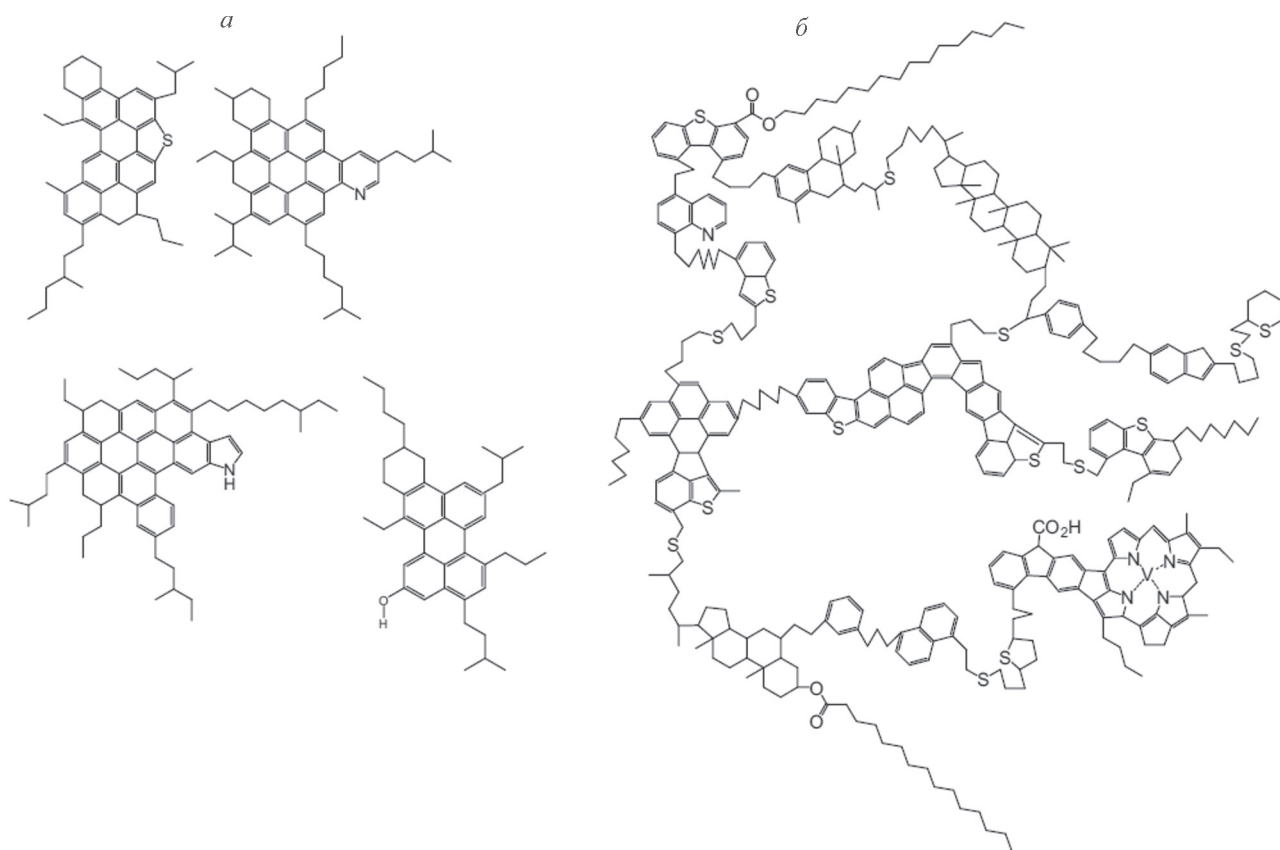


Рис. 1. Гипотетические структуры асфальтеновых молекул островного типа (а), по типу «архипелаг» (б) [55, 63, 89].

структур и типом заместителей (рис. 1), на основе которых были предложены их двух- и трехмерные модели [55, 63, 74, 77, 86–88].

Отдельные молекулы в асфальтенах за счет межмолекулярных взаимодействий (преимущественно π - π взаимодействий и водородных связей) образуют наноагрегаты или полимолекулярные частицы, которые по мере роста концентрирования формируют кластеры или многопачечные агрегаты. Данные агрегаты являются основой нефтяных дисперсных систем и надмолекулярной структуры асфальтенов битумов, а их форма, размеры и закономерности взаимного расположения характеризуют строение и физико-химические свойства [90].

Модель структуры типа «остров» представляет собой систему поликонденсированных ароматических ядер, содержащих короткие алкильные заместители на периферии [55]. Модель «архипелаг» отличается наличием метиленовых, бифенильных и гетероатомных связей (сложноэфирных, сульфидных), соединяющих между собой ароматические структуры [63, 89].

Структуры типа «остров» и типа «архипелаг» определяют пространственное взаимодействие молекул — молекулы первого типа путем стэкинг-вза-

имодействия ароматических ядер образуют упорядоченные кристаллообразные наноструктуры, а структуры, образованные молекулами типа «архипелаг» менее упорядочены [88]. В составе асфальтенов нефтей присутствуют оба типа структур, аналитически разделяющиеся на составляющие, отличающиеся по растворимости в низкокипящих *n*-алканах. Поликонденсированные структуры (по типу «остров») составляют тяжелую часть фракции асфальтенов, а молекулы типа «архипелаг», составляют легкую часть асфальтеновой фракции [74]. Поэтому, в геохимических исследованиях важным является техническая процедура выделения асфальтенов, высоки требования к воспроизводимости методики их осаждения [79].

В основу большинства исследований надмолекулярной структуры легли принципы, используемые при моделировании асфальтеновых структур различных иерархических уровней [55]. Суть так называемой «модифицированной модели Йена–Муллинса» состоит в том, что единичная молекула асфальтенов представлена полициклической ароматической системой средних размеров, характеризующаяся наличием алкильных заместителей по периферии (рис. 2).

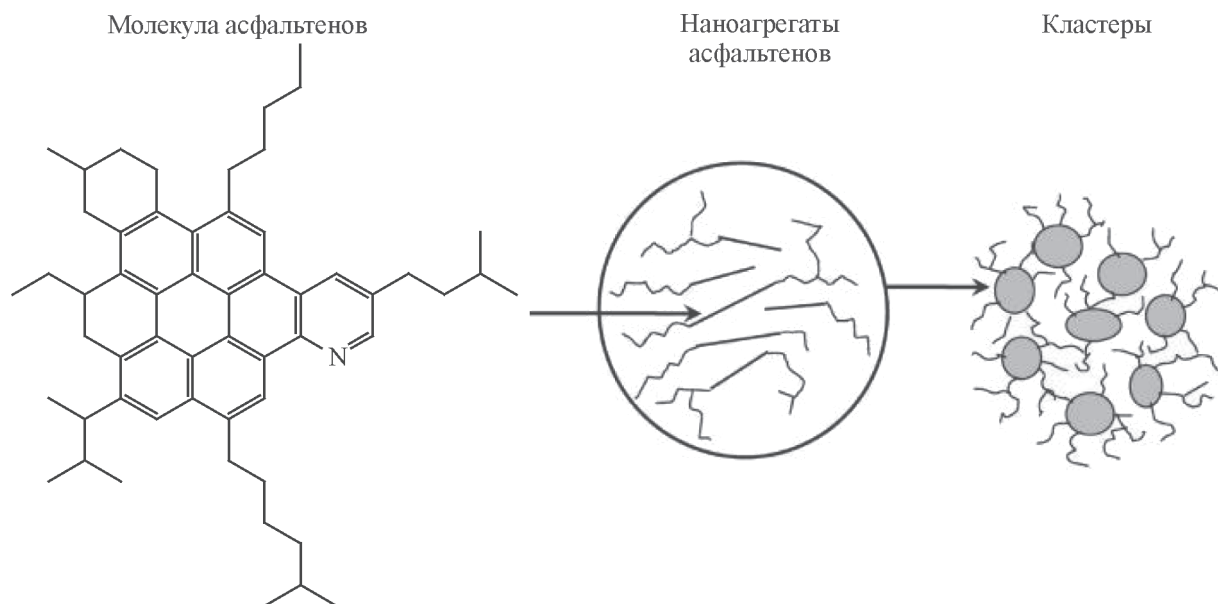


Рис. 2. Трехуровневая модель образования асфальтенов в нефтяной дисперсной системе согласно Йену [55].

О. Мулинс [55] исходил из того принципа, что в молекуле асфальтенов содержится незначительно число заряженных частиц и, следовательно, основным местом (центром) межмолекулярного притяжения (местом индуцированных дипольных взаимодействий) являются ароматические поликонденсированные структуры. При этом сила притяжения возрастает с ростом числа конденсированных колец и таким образом способность к агрегации асфальтенов обусловлена величиной полиароматической системы. Алкильные заместители, располагающиеся на периферии молекулы, а также циклоалкановые и гетероциклические структуры, создавая стерические препятствия, затрудняют близкое сближение полиароматических ядер друг с другом. Наряду с другими моделями (например, мицеллярно-коллоидной или полимерной) данная модель больше всего соответствует последним аналитическим достижениям, которые определяют молекулярную структуру по типу «остров» и формирование асфальтеновых наноагрегатов [79].

Исследования химической и надмолекулярной структуры асфальтенов парафинистых, малопарафинистых и беспарафинистых (с высоким содержанием нафтенов) нефтей Западной Сибири позволили определить строение средней молекулы асфальтенов, представляющей собой «монослой», содержащий ароматические (конденсированные, замещенные и незамещенные), циклоалкановые и алифатические структурные группы и фрагменты, содержащие гетероатомные элементы (рис. 3).

По данным рентгеноструктурного анализа макромолекула таких асфальтенов содержит от 4 до

6 компланарно расположенных пластин; при этом расстояние между пластинами составляет 0.370–0.375 нм, между алифатическими структурными звеньями — 0.450–0.470 нм [35].

Менее плотная упаковка и с меньшим числом таких слоев образуется в случае асфальтенов беспарафинистых, циклоалкановых нефтей, что объясняется неплоским строением полициклических нафтеновых структур [35]. Независимо от данной работы экспериментальным путем и посредством теоретических расчетов в работе [88] на примере асфальтенов, выделенных из остатка атмосферно-вакуумной перегонки западно-сибирской нефти, была установлена «средняя гипотетическая структура молекулы асфальтенов континентального типа» со средней молекулярной массой равной 650 а.е.м, и рассчитано расстояние h между виртуальными плоскостями нафтеноароматических слоев, которое практически совпадает с данными, полученными в работе [35]. По данным [88] h варьирует в пределах 3.4–3.7 Å (рис. 4). Угол, образующийся между плоскостями нафтеновых и ароматических колец в структуре асфальтеновой молекулы, составляет 161–168° [88], что подтверждает взаимное пространственное объемное расположение нафтеноароматических колец и способствует образованию более рыхлой (менее кристаллической) структуры относительно полностью ароматической системы.

Комплексное изучение асфальтенов нефтей месторождения Хасси-Месауд (Алжир) показало, что средняя молекула нефтяных асфальтенов состоит из семи конденсированных ароматических и нафтеновых циклов, замещенных короткими алифати-

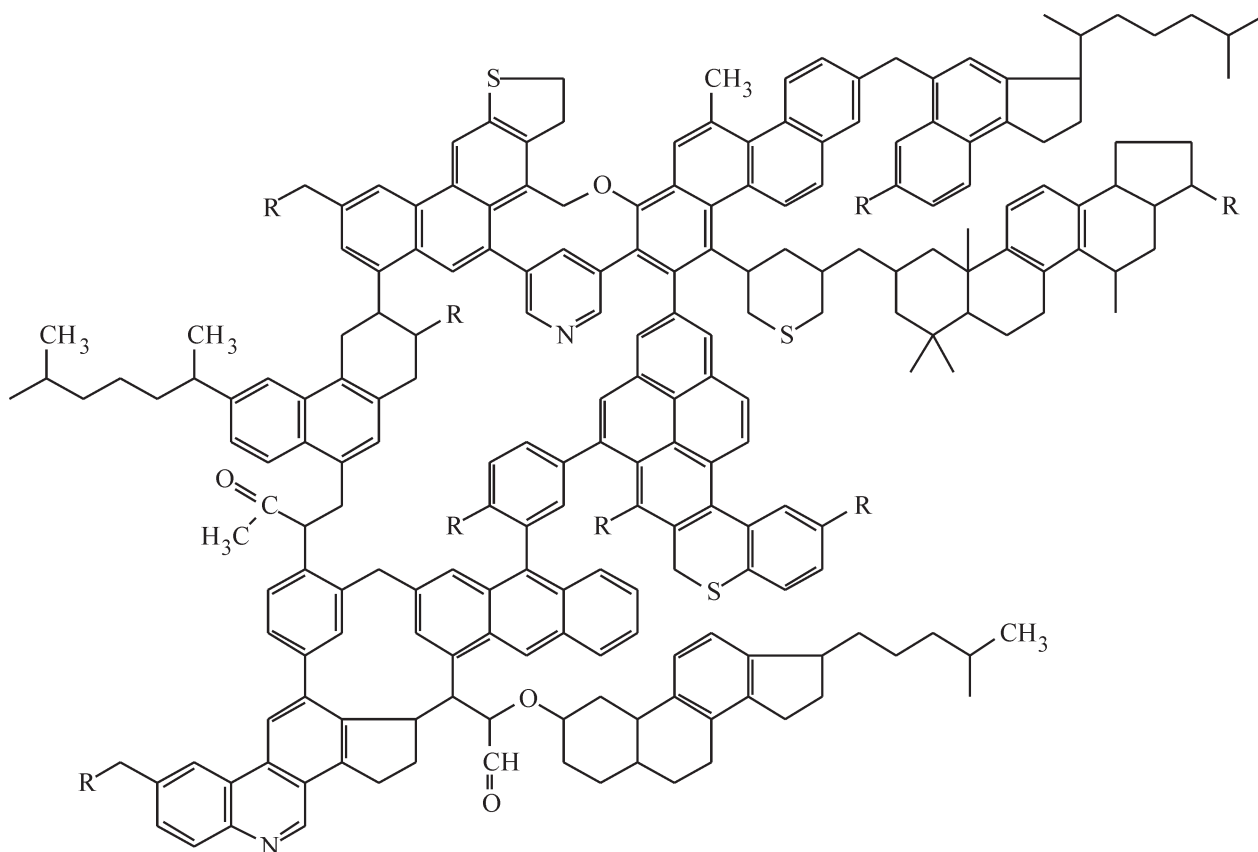


Рис. 3. Модель строения мономолекулярного слоя нефтяных асфальтенов (на примере асфальтенов из нефти Катильгинского месторождения с молекулярной массой 3200 а.е.м.) [14, 35].

ческими цепями, (состоящими из 3–4 атомов углерода) [86]. Диаметр ароматического слоя в самой макромолекуле колеблется в пределах 12.18–15.52 Å, при среднем расстоянии между слоями — 3.52 Å и средним расстоянием между цепями 4.48 Å; при

этом в такой «стопке» присутствуют от 7 до 8 ароматических слоев (там же).

Рентгеноструктурные исследования асфальтенов как рассеянного ОВ, как и нефтей Западно-Сибирской плиты также показали их графитоподобную

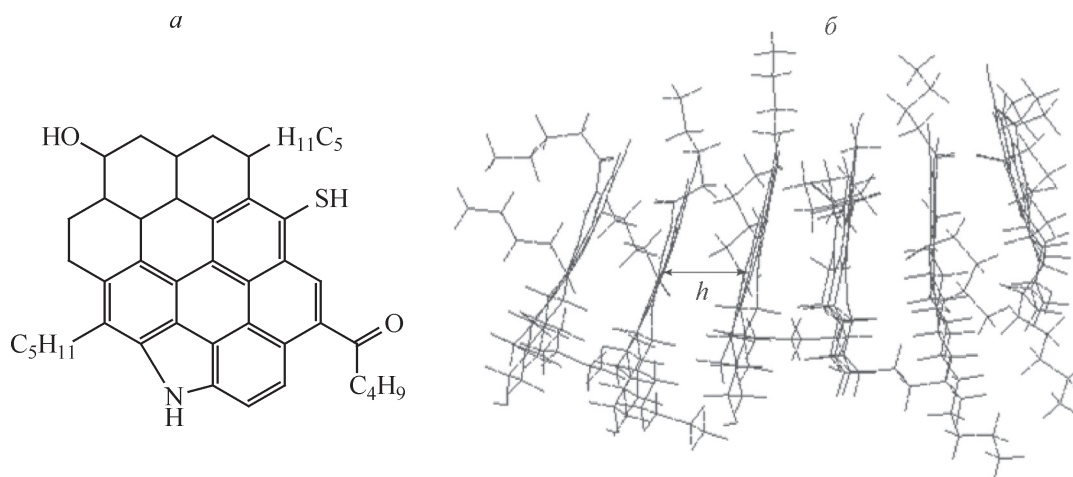


Рис. 4. Структуры асфальтенов: *a* — усредненная химическая структура молекулы асфальтенов типа «остров», выделенной из западно-сибирской нефти; *б* — пространственная структура наноагрегата, состоящая из шести молекул [88].

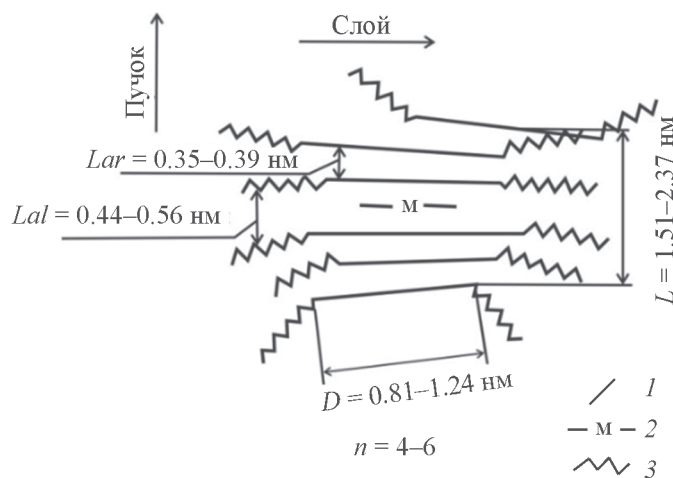


Рис. 5. Макромолекулярное строение нефтяных асфальтенов [14] (по схеме Йена (1961)): 1 — конденсированные нафтоароматические ядра; 2 — металлопорфириновые комплексы; 3 — алифатические цепи; L_{ar} — расстояние между ароматическими слоями; L_{al} — расстояние между алифатическими ответвлениями; D — диаметр конденсированных ароматических ядер; L — толщина частицы асфальтенов; n — число слоев.

организацию и слоистое строение (рис. 5) [18]. Средние данные для асфальтенов аквагенного и террагенного ОВ имеют близкие значения. Макромолекула включает 2–4 компланарно расположенных слоя (ядер). Меньше всего таких слоев в асфальтенах рассеянного ОВ террагенной природы (2–3; в ОВ аквагенного типа их — 3–4, в нефтяных (родственных битумоидам) асфальтенах 4–6 слоев. Диаметр пластин варьирует в пределах 1.2–2.9 нм) [33, 35]. Вследствие межмолекулярной ассоциации асфальтены рассеянного ОВ существуют в форме мицеллярных образований: полициклические слои образуют «пачки» толщиной 0.8–1.6 нм [15].

Анализ надмолекулярной структуры асфальтенов битумов показал уменьшение числа слоев в ряду нефть (в среднем 6) — мальты (в среднем 4) — асфальт (в среднем 3), что свидетельствует об образовании более компактной структуры макромолекулы [36]. Основная ячейка надмолекулярной структуры асфальтенов битумов — периконденсированный ароматический слой, средний поперечник которого у асфальтенов асфальтов (2.2. нм) выше чем у асфальтенов мальт (1.8 нм), что создает предпосылки для образования такой макроструктуры.

Согласно Т. Йену [65] структура нефтяных асфальтенов включает больше ароматических слоев по сравнению с асфальтенами углей. Алифатические заместители в первом случае имеют более длинные цепи, а сама ароматическая система содержит больше периферийных заместителей. Асфальтены нефтяного происхождения менее полярны за счет более низкого содержания гидроксильных и эфирных группировок, и более ассоциированы по сравнению с угольными [65]. Сравнительный ана-

лиз асфальтенов, выделенных из суббитуминозных углей и ряда нефтей, проведенный методом ЯМР ^{13}C , и ЯМР $^{1}\text{H}^{13}\text{C}$ DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer) в растворе позволил А. Б. Эндриусу установить разницу в длине алкильных цепей и среднее число поликонденсированных ароматических колец в молекуле асфальтенов [43]. В среднем в нефтяных асфальтенах содержание алкильных цепей с более чем 9 атомами углерода более 7%, а в угольных — около 1%. Число конденсированных ароматических циклов в молекуле нефтяных асфальтенов достигает семи, что отвечает молекулярной массе, порядка 700 а.е.м. [43]. Если учитывать, что молекулярная масса угольных асфальтенов в 2–3 раза ниже молекулярной массы нефтяных асфальтенов и соответствует 350–400 а.е.м., то можно предположить, что первые будут содержать меньшее число ароматических колец, чем вторые.

Стоит отметить, что в литературе аналитически понятие «угольные асфальтены» не всегда эквивалентно «нефтяным», поскольку способы их получения могут существенно отличаться. Если в случае выделения нефтяных асфальтенов методика выделения более или менее единообразна (может отличаться используемый растворитель), то выделение угольных асфальтенов подразумевает технически и химически разную процедуру. Чаще всего такие асфальтены получают путем ожижения углей (каменноугольная смола) с последующей гидрогенизацией продуктов ожижения и отгонкой летучих компонентов. Остаток после перегонки условно представляет собой асфальтеновую фракцию углей [43, 91]. Данный процесс обусловлен технологией получения каменноугольной смолы как основного

продукта углехимической промышленности [91]. Но, как правило, при таком процессе может теряться часть кислородсодержащих группировок, а также характерна потеря боковых алкильных цепей [43]. Здесь, и далее по тексту, под угольными асфальтенами понимается именно остаточная фракция, полученная из каменноугольной смолы. Сравнение же состава и структурных фрагментов асфальтенов, выделяемых из битумоидов различной генетической природы (гумусового и сапропелевого ОБ) осадочных пород, проводилось именно с той фракцией, которая выделялась посредством осаждения из битумоида [33, 34].

Работа К. Шенга [87] показала, что в процессе нагрева асфальтенов (400°C), выделенных из Венесуэльской нефти, в автоклаве в среде тетралина, происходит потеря (укорочение) алкильных заместителей. Их структура становится более компактной, с короткими алкильными боковыми цепями (рис. 6). На надмолекулярном уровне действие растворителя приводит к ослаблению π-π-взаимодействий в структуре наноагрегата, за счет чего верхние и/или нижние ароматические слои стопочной структуры «сбрасываются», что приводит к уменьшению размера наноагрегата.

Подобную трансформацию структуры асфальтенов с увеличением степени катагенетической преобразованности ОБ различных генетических типов на этапах среднего мезокатагенеза наблюдала и Л. С. Борисова [14, 17, 19]. На надмолекулярном уровне с глубиной погружения породы по данным рентгеноструктурного анализа происходит графитизация асфальтенов, выражающаяся в росте количества слоев графитоподобных пачек, при этом расстояние между слоями уменьшается.

Таким образом, структура макромолекулы асфальтенов жестко связана с особенностями их химической структуры. Диаметр отдельных пластин макромолекул растет с увеличением концентрации углерода в арилах ($R = 0.94$) и убывает с ростом его концентрации в алифатических углеводородных остатках ($R = -0.98$). Этот параметр возрастает и с общим ростом концентрации углерода в молекулах асфальтенов ($R = 0.72$); при этом толщина макромолекул ($R = -0.81$) и количество слоев ($R = -0.84$) убывает. Обращает на себя внимание сильная корреляционная связь ($R = 0.87$) между толщиной и числом компланарных слоев в макромолекуле и содержанием в ней ванадиловых порфиринов [17, 18, 33].

Работа Б. Шулера по молекулярной структуре асфальтенов, изученной методами АСМ при низких температурах и СТМ вывела исследования последних лет на принципиально новый уровень, позволив авторам получить визуальное изображение отдельных молекул асфальтенов углей и нефтей с атомным разрешением (рис. 7) [76, 84]. Таким методом было изучено порядка 100 молекул асфальтенов, выделенных из углей и нефтей. Установлено, что структура асфальтенов имеет центральное «ядро», состоящее из 4–20 ароматических колец, в основном периконденсированных (типичный пример — перилен), но встречаются и катаконденсированные фрагменты (типичный пример — хризен или трифенилен) с

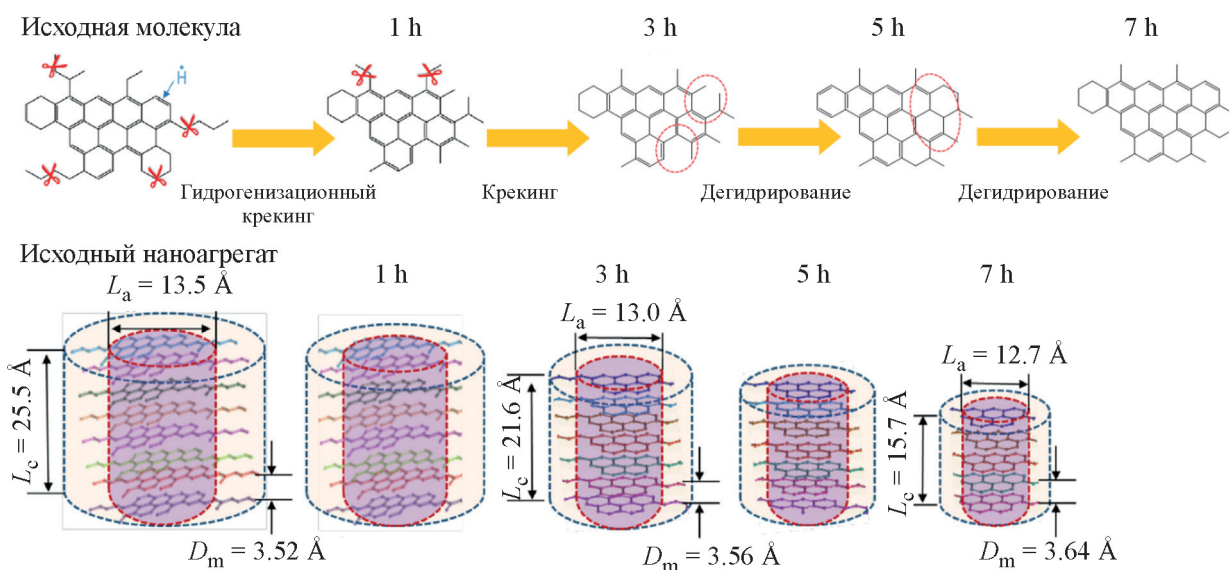


Рис. 6. Преобразование химической и надмолекулярной структуры асфальтенов в процессе гидрогенизации при 400°C: D_m — межплоскостное расстояние между ароматическими слоями, L_c — средняя толщина стопки ароматических слоев, L_a — средний диаметр ароматического слоя [87].

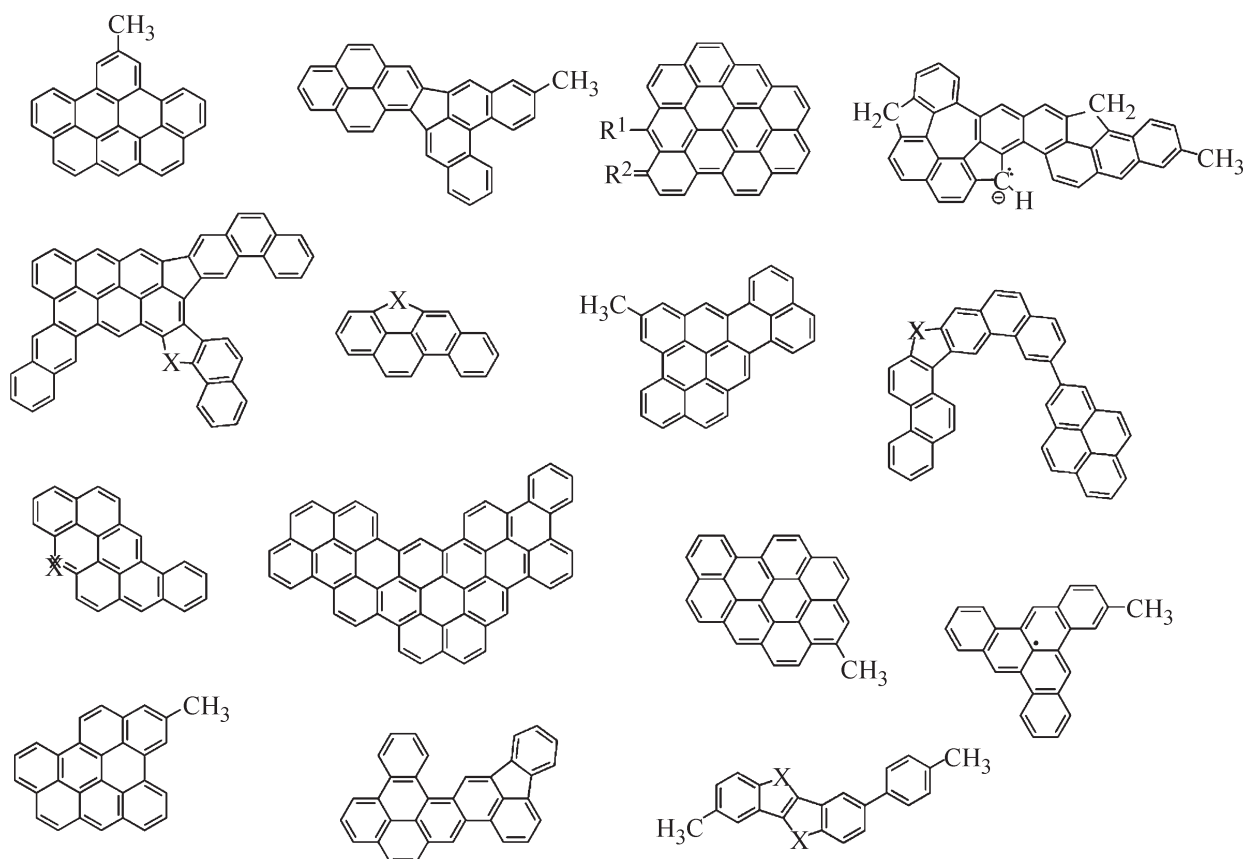


Рис. 7. Химические структуры угольных асфальтенов, исследованных методами АСМ и СТМ [76].

периферийными алкильными цепями. В некоторых случаях это центральное ядро разделено на несколько отдельных полиароматических циклов, соединенных одинарной связью, что может свидетельствовать о наличии молекул типа «архипелаг».

Принципиальное различие между угольными и нефтяными асфальтенами, изученных данным методом, состоит в числе и структуре заместителей, присутствующих в ароматической системе (рис. 8). В нефтяных асфальтенах к ароматической системе прикреплено большее количество алкильных заместителей. Они характеризуются более длинными боковыми цепями, претерпевающие конформационные и пространственные изменения в процессе сканирования в режиме СТМ или АСМ, что несколько усложняет визуализацию структуры и анализ в целом. Другим отличием является наличие большего числа пятичленных циклов в нефтяных асфальтенах относительно угольных [76, 84].

Основные ограничения метода, используемого Б. Шулером [76], заключаются в селективной визуализации или нерепрезентативном анализе асфальтеновых компонентов, связанном в основном с возможностью точного исследования структуры только квазиплоских ароматических систем. В результате

исследования могут быть получены достаточно противоречивые сведения о типе и строении боковых заместителей. Также, к сожалению, в работе [76] отсутствуют данные о способе выделения асфальтенов из углей и какая-либо геолого-геохимическая информация об объектах исследования (геологическая привязка, географическое расположение места отбора проб, зрелость и т.д.), поэтому возникают вопросы, связанные с повышенным числом поли-

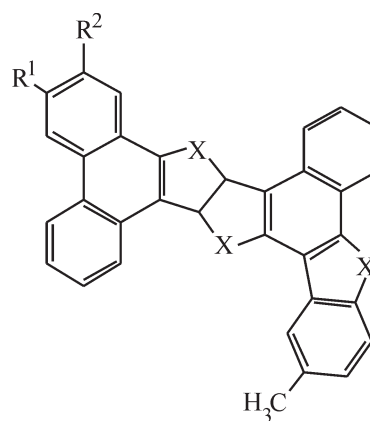


Рис. 8. Химическая структура нефтяных асфальтенов, исследованных методами АСМ и СТМ [76].

конденсированных ядер в структуре угольных асфальтенов.

Суммируя сведения о надмолекулярной организации асфальтенов, выделенных из нефтей, углей и природных битумов можно утверждать, что она неразрывно связана с особенностями химического строения асфальтенов на молекулярном уровне. Наличие поликонденсированных ароматических ядер приводит к образованию более компактной графитоподобной организации макромолекулярной структуры более характерной для асфальтенов углей. Появление нафтеновых колец в структуре, конденсированных с ароматической системой приводит к образованию более рыхлой, менее кристаллической макроструктуры. Алкильные цепи, содержание которых в среднем выше в нефтяных асфальтенах относительно угольных, располагаются на периферии асфальтеновой молекулы и создают стерические препятствия для близкого сближения полиароматических ядер друг с другом. В природных условиях преобразование надмолекулярной структуры асфальтенов связано с укладкой полициклической ароматической системы и потерей алкильных заместителей, что приводит к графитизации асфальтенов, то есть росту количества слоев графитоподобных пачек и уменьшению расстояния между слоями.

Органическая геохимия асфальтенов

Одним из важнейших направлений в исследовании асфальтенов является геохимический поиск генетических особенностей и закономерностей эволюционного развития ОВ осадочных пород, природных битумов и нефтей. Главные особенности молекулярной структуры асфальтенов — ее устойчивость и наличие в ней реликтовых структур, связанных с матрицей через гетероатомные связи и отражающих тип ОВ и его геолого-геохимическую историю [3–5, 33–35, 37]. Все это имеет большое значение при корреляции нефтей и ОВ нефтематеринских отложений.

Формирование асфальтенов

Сибирской школой накоплен крупнейший материал по результатам изучения надмолекулярной и химической структуры асфальтенов нефтей и битумоидов пород из юрских континентальных и морских отложений Западной Сибири, доманиковой свиты Русской платформы и кембрийских отложений восточной части Сибирской платформы [1, 7, 8, 14–22, 31, 33–37, 39, 44]. Работы по органической геохимии асфальтенов, начатые в 70-х гг. прошлого века в СНИИГГИМСе, а затем в ИНГГ СО РАН научной

школой А. Э. Конторовича позволили проследить их эволюцию, выявить особенности состава и структуры в аквагенном и террагенном типах РОВ и сравнить их с асфальтенами соответствующих нефтей. Было показано, что они являются чувствительными индикаторами условий образования, формирования, переформирования нефтяных залежей в недрах.

Комплексное использование методов ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также данных элементного анализа и ЭПР асфальтенов, выделенных из нефтей Западной Сибири, позволило установить, что асфальтены представляют собой нерегулярные сетчатые геосополимеры — геосополимерлипоидины — по терминологии А. Э. Конторовича [35]. В их основе лежат существенно преобразованные и подвергшиеся изомеризации в диагенезе и катагенезе фрагменты органических соединений, наследующие углеродный скелет и изотопный состав липидных компонентов, а также новообразованные в ходе их термической эволюции [1, 35].

Независимые исследования асфальтенов нефтей Западной Сибири позволили установить определяющий фактор в формировании смолисто-асфальтеновых компонентов, связанный с характером условий осадконакопления ОВ [25, 26]. Так, наблюдаемые авторами изменения в соотношении смол и асфальтенов в нефтях объясняются окислительно-восстановительными условиями, в которых происходило накопление исходного ОВ. Формированию высокого содержания асфальтенов способствуют восстановительные (аноксические) условия, в которых происходит сохранение (консервация) полиненасыщенных жирных кислот, ряда азотсодержащих соединений за счет возможных реакций поликонденсации и полициклизации, а также за счет процессов осернения, приводящих к образованию структуры с высокой молекулярной массой. Такие смолисто-асфальтеновые вещества нефтей характеризуются высоким содержанием гетероэлементов и высокой степенью ароматичности. В окислительных условиях создаются предпосылки для сохранения наиболее химически инертных соединений, например насыщенных жирных кислот и спиртов. Азотсодержащие соединения, ненасыщенные жирные кислоты подвергаются преимущественно окислению. Таким образом, лишь незначительная часть оставшихся веществ участвует в формировании асфальтенов, отличаясь низкой ароматичностью и низким содержанием серы и азота [25, 26].

Асфальтены не имеют биологических предшественников, они являются продуктом биохимической и химической деструкции живого вещества [16]. По мнению Л. С. Борисовой [19] можно выделить три генерации асфальтенов: раннедиагенетические ас-

фальтены; мезокатагенетические — образующиеся в главной зоне катагенеза; позднекатагенетические — образующиеся в условиях высоких температур и давлений. Асфальтены первой генерации принадлежат ранней стадии диагенеза. В ходе формирования геосополимерлипоидов, важнейшим из которых является кероген, часть биогенных молекул полимеризуется до макромолекул меньшей, чем кероген массы и дает начало асфальтенам и смолам, которые определяются в аквабитумоидах современных водоемов и в осадках [19, 20]. Вторая генерация асфальтенов происходит в катагенезе за счет деструкции керогена. Следует заметить, что в природе не существует четких границ между первой и второй генерациями асфальтенов. При третьей, позднекатагенетической стадии эволюции — в условиях высоких температур и давлений — происходит формирование новых наиболее устойчивых соединений — асфальтенов, смол и полиароматических углеводородов. Фактически преобразование сопровождается потерей остаточных летучих компонентов и конденсацией асфальтенов, которые теряют способность растворяться в органических растворителях.

Эксперименты по гидротермальному термолизу углеродистых пород однозначно свидетельствуют о последовательном преобразовании компонентного состава термобитумоида (рис. 9). С ростом температуры водного термолиза возрастает содержание асфальтенов, затем при фиксированной температуре происходит разрушение высокомолекулярных гетероорганических блоков [92]; при этом углеводородные компоненты образуются не только из самого керогена, а также в результате разрушения асфальтеновых структур [93].

Л. С. Борисовой [16] выдвинуто предположение, что в диагенезе образуются еще, не собственно асфальтены, а лишь их предшественники — соединения менее конденсированные, с более рыхлой структурой, не имеющие графитоподобной организации,

как у асфальтенов зоны катагенеза. В процессе формирования асфальтенов в результате катагенетических преобразований в поведении гумусового и сапропелевого ОВ проявляются аналогичные тенденции. Для образования асфальтенов обеих форм ОВ характерны полимерконденсационные превращения: в преимущественно алифатических и алициклических структурах сапропелевого ОВ и более ароматических структурах гумусового ОВ (рис. 10) [19]. Они имеют более высокую степень ароматичности и концентрацию парамагнитных центров, макромолекулярную графитоподобную организацию. Изменение элементного состава асфальтенов ОВ разного генезиса на стадии протокатагенеза было прослежено на образцах девонских горючих сланцев и слабозрелых углей Кузбасса, кайнозойских бурых углей и глин Среднеамурского бассейна [21] и выявлено, что формирование двух эволюционных катагенетических ветвей составов асфальтенов происходит в начале протокатагенеза (рис. 10).

На этапах катагенеза $МК_1$ – $МК_3$ идет устойчивая карбонизация асфальтенов: увеличивается концентрация углерода, уменьшаются концентрации водорода, азота и атомное отношение Н/С (рис. 11) [19]. В структуре асфальтенов уменьшается роль алкильных и циклоалкильных углеводородных остатков, образующих по отношению к полиароматическому ядру периферию молекулы [44]. Они претерпевают изменения, подобные установленным для дебитуминизированного ОВ соответствующей генетической группы [8, 17]. Фактически эти исследования химического состава и структуры асфальтенов из битумоидов в зоне катагенеза позволили наметить эволюционную линию преобразования их состава в зависимости от глубины погружения осадка (рис. 11).

Механизм и направленность преобразования состава и структуры асфальтенов в процессе катагенеза, в ОВ разной термической зрелости, были прослежены на примере трансформации структу-

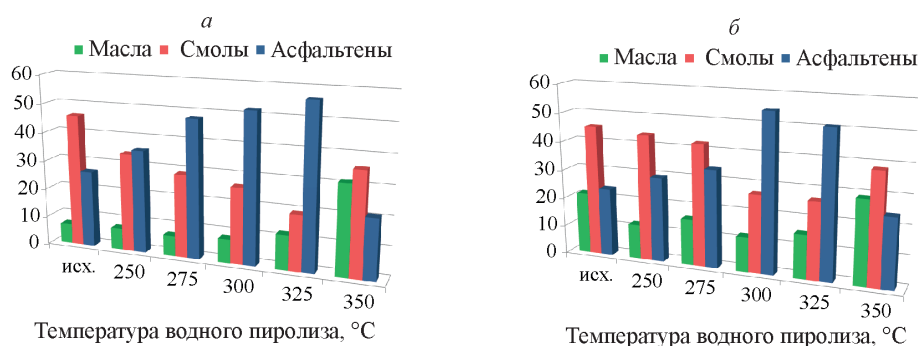


Рис. 9. Изменения группового состава битумоида до и после водного пиролиза при различных температурах: *а* — для верхнеюрского юрского сланца Волжского бассейна; *б* — для доманиковского сланца Тимано-Печорского бассейна [92].

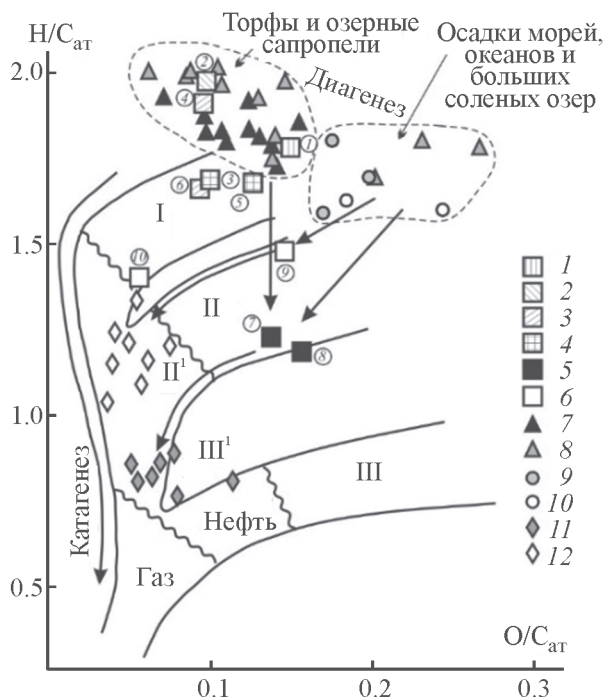


Рис. 10. Диаграмма Ван-Кревелена по асфальтенам [21] (Ушумунское бурогольное месторождение Среднеамурского бассейна: 1 — глины ушумунской свиты (N_1^1) скв. 1138, 2 — глины бирюфельдской свиты (P_3^2) в скв. 1138, 3–5 — глины (3) и бурые угли (4) чернореченской свиты (P_3^{1-2}) скв. 1180; бурые угли барзасской свиты (D_2) Барзасского месторождения (5) и горючие сланцы дмитриевско-перебойской свиты (D_2) Дмитриевского месторождения (6) Кузбасса; торфы (7) и сапропели (8) Западной Сибири; черноморские (9) и океанические (10) осадки по данным Т. Г. Черновой и Е. П. Шишениной (1979); юрское террагенное (11) и аквагенное (12) ОВ Западной Сибири.

ры асфальтенов из современных осадков, углей, горючих сланцев, ОВ материнских отложений из Западной и Восточной Сибири, Тимано-Печорского и Среднеамурского осадочных бассейнов [22]. Также была рассмотрена связь основного геохимического параметра элементного анализа — H/C_{at} и структурных особенностей асфальтенов по данным ЯМР-спектроскопии, выявлен тренд их изменения в ходе катагенеза (рис. 12).

Процесс термического созревания отражается в следующем изменении структуры асфальтенов: уменьшении содержания алифатических групп и росте ароматических структур, увеличении не только количества атомов углерода в ароматических структурах, но и их степени конденсации, при этом число незамещенных атомов углерода увеличивается, а длина алкановых цепей-заместителей становятся меньше [22]. На всех стадиях асфальтены террагенного ОВ заметно отличаются от асфальтенов

аквагенного ОВ более низкими значениями H/C_{at} , большим вкладом ароматических фрагментов и степенью их конденсированности и меньшим — алифатических структур.

По мнению А. Э. Конторовича и Л. С. Борисовой формирование так называемых соединений включения происходит еще в диагенезе в условиях дефицита кислорода или сероводородного заражения, а также в раннем катагенезе одновременно с формированием керогена и образованием асфальтенов и протокерогена [35]. Впервые такой клатратный механизм аккумуляции углеводородов при катагенезе ОВ описали А. Э. Конторович, В. П. Данилова, В. М. Диндойн [94]. В таких асфальтенах и протокерогене могли сформироваться крупные полости, в которые были бы захвачены и оказались бы «законсервированными» молекулы органических соединений [31, 47, 52, 53, 58, 61, 64, 67]. Далее, после завершения главной фазы нефтеобразования происходит деструкция асфальтенов с новообразованием УВ, а оставшаяся часть асфальтенов сильно конденсируется [19, 94]. Дальнейшие исследования подтвердили правоту этих предположений: в апокатагенезе на больших глубинах (на примере Тюменской сверхглубокой скважины [44]) наблюдается деструкция асфальтенов, что приводит к высвобождению окклюдированных УВ. А. Э. Конторовичем, К. В. Долженко, А. Н. Фоминым, наблюдавших подобный эффект на материалах сверхглубокой скважины Средневилюйская-27 (Восточная Сибирь), было предложено называть асфальтены, перешедшие в нерастворимые в органических растворителях разности, эпиасфальтевыми керогенами (ЭПАК) [95]. В. А. Каширцев [31] при изучении скважины Средневилюйская-27 смену распределения n-алканов в сторону относительно низкомолекулярных соединений C_{18} , C_{19} и отношения пристана и фитана с глубиной до не типичных для ОВ угленосных толщ объясняет «выбросом» при разрушении асфальтенов углеводородов-окклюзий, захваченных асфальтенами на ранних стадиях генерации.

Структурные особенности асфальтенов из ОВ гумусового и сапропелевого типов

Сопоставление основных структурных особенностей асфальтенов гумусового ОВ угленосных и субугленосных осадочных формаций Западной Сибири с асфальтенами морского типа, полученные из ОВ баженовской свиты и ряда доманиковых пород Русской плиты, показало существенные отличия, связанные с молекулярной массой, изотопным и элементным составом, надмолекулярным строением и химической структурой асфальтенов. Данные

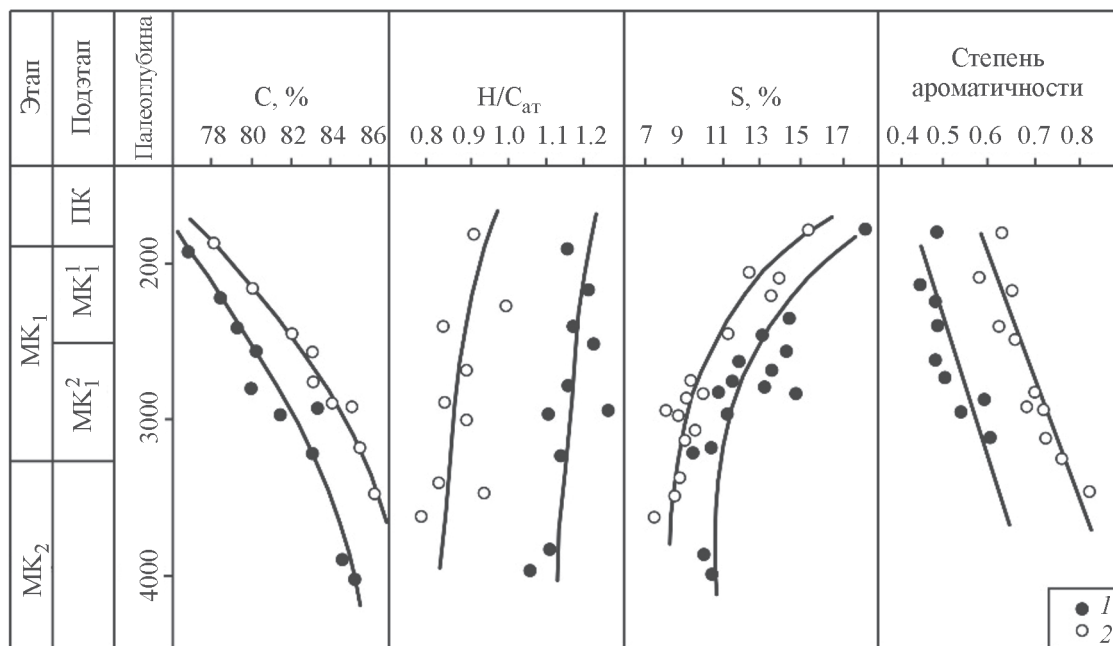


Рис. 11. Изменение состава и структурных особенностей асфальтенов (по усредненным данным) битумоидов из отложений с аквагенным (1) и террагенным (2) типами ОВ в зависимости от максимальной глубины погружения [14].

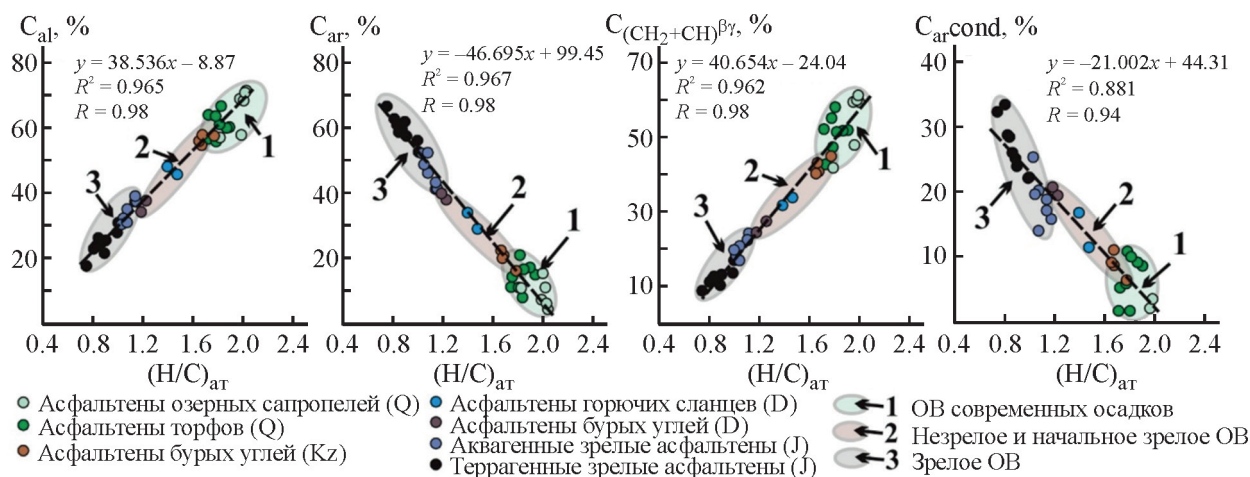


Рис. 12. Тренд термической преобразованности для разных генетических типов ОВ (аквагенного и террагенного) по данным элементного состава ((H/C)_{ар}) и структурных характеристик (C_{ал}, C_{ар}, C(CH₂ + CH)^{βγ}, C_{ар(конд)}) асфальтенов в осадках и породах (1 — ОВ современных осадков, 2 — незрелое и начальное зрелое ОВ, 3 — зрелое ОВ [22]).

отличительные особенности асфальтенов стали критериями диагностики генетического типа рассеянного ОВ, важного для диагностики автохтонного и аллохтонного ОВ, поиске корреляционных связей ОВ — нефть и в анализе биодegradированных нефтей [1, 18, 33, 34].

Было установлено, что асфальтены гумусового типа имеют меньшую молекулярную массу (300–600 а.е.м.) по сравнению с асфальтенами ОВ морского типа (600–1000 а.е.м.) и существенно мень-

шую, чем для асфальтенов генетически родственных им нефтей [1, 33, 34]. Это подтверждается данными, полученными Т. Йеном [65], но для нефтяных асфальтенов диапазон молекулярного веса несколько шире и составляет 800–2500 а.е.м. Экспериментальные данные, полученные Дж. Киршау [51] с использованием различных вариантов выделения асфальтенов из углей — при экстракции углей толуолом в суперкритических условиях или выделение из смолы, полученной в процессе пиролиза, показало, что

их молекулярная масса принципиально не меняется и обычно составляет 300–600 а.е.м. Асфальтены из ОВ углистых отложений менее алифатичны, чем асфальтены ОВ морских отложений и нефтей [1, 15], что подтверждается данными элементного анализа и ЯМР-спектроскопии.

Принципиальным является то, что среди гетероэлементов (O, S и N) наибольшее значение в структуре асфальтенов гумусового ОВ играет кислород, а азот и сера в подавляющем большинстве составляют незначительную долю рассматриваемых элементов. В составе асфальтенов аквагенного типа содержание серы и азота значительно выше. Наличие органически-связанной серы в структуре асфальтенов объясняется формированием ОВ морских осадков в условиях сероводородного заражения (аноксии) наддонных вод и внедрением серы в диагенезе. Азот, присутствующий в структуре асфальтенов, наследуется, из живого вещества [26]. Так, в структуре асфальтенов торфов и сапропелей озерных осадков на ИК-спектрах была обнаружена полоса поглощения, вызванная деформационными колебаниями NH-связей, так называемая полоса поглощения «амид II», используемая, как показатель присутствия белковых соединений [16].

Термические методы в исследовании структуры асфальтенов

Сложность изучения молекулярной структуры асфальтенов состоит в том, что они представляют собой фракцию, содержащую макромолекулы с высоким молекулярным весом и разнообразными структурными звеньями, которые связаны между собой гетероатомными связями. Использование мягкого термолиза дает возможность неселективного разрушения молекул асфальтенов и анализа преимущественно углеводородных компонентов. В России такие работы в 80–90-х гг. прошлого века активно проводились под руководством А. Ал. Петрова [13, 28], А. Э. Конторовича [35, 37], за рубежом — это работы И. Рубинштейна, Ф. Беха, Ф. Кассани, Дж. Эглинтонна, Р. Филпа и др. [2–4, 46, 54]. Более поздние работы [5, 6, 10–12, 23, 27, 30, 32, 38, 39, 45, 66, 68–72] и многие другие включают исследования фракционного состава продуктов термолиза, насыщенных и ароматических УВ, термического превращения асфальтенов в условиях акваермолиза. Изучение углеводородных продуктов мягкого термолиза асфальтенов оправдано тем, что именно эта часть ОВ в меньшей степени подвергается разрушению или биологическому окислению. Состав таких УВ позволяет получить информацию о генетических особенностях объекта исследования, восстановить

геохимический облик исходной нефти или битума до воздействия на них факторов биодеградации [3, 4, 6, 7, 23, 40, 45]. Наличие в продуктах пиролиза асфальтенов биодеградированных нефтей всего комплекса УВ, свойственных «нормальной» нефти, впервые было показано И. Рубинштейном и др. [2] на примере асфальтенов нефти месторождения Прадхо-Бей. Немаловажным является исследование асфальтенов нефтей и ОВ высокой зрелости, где полициклические биомаркеры практически отсутствуют, что осложняет информационный поиск по углеводородным показателям [96]. Миграционные процессы, свойственные нефтяным флюидам, также сказываются на изменении их состава. Изучение продуктов термолиза асфальтенов миграционно-измененных нефтей при сопоставлении с составом асфальтенов из ОВ нефтематеринских отложений дает возможность более надежной корреляции нефть — нефтематеринская порода [3].

На основании результатов, полученных разными исследователями, можно сделать вывод о том, что биодеградация углеводородных структур в составе асфальтенов происходит менее интенсивно, чем углеводородных компонентов нефти, и сопровождается частичным окислением длинных парафиновых цепей. Ароматические УВ являются наиболее устойчивыми к биодеградации, тем не менее, и они могут подвергаться данному процессу [97]. Предполагается, что бактериальное окисление ароматических компонентов начинается после того, как полностью исчезают изопреноидные УВ [40, 98]; при этом считается, что скорость разрушения ароматических УВ снижается с ростом количества ароматических колец и с увеличением числа алкильных заместителей [99]. Например, в составе ароматической фракции биодеградированных нефтей Лабаганского и Усинского месторождений не идентифицируется гомологический ряд *n*-алкилбензолов, а состав полициклических биомаркеров сохраняется, и сопоставим с продуктами термолиза асфальтенов [45]. При проведении ступенчатого термолиза в режиме *off line* при сравнительно низких температурах (до 300°C) происходит высвобождение сорбированных УВ, при более высокой температуре (320–450°C) начинают генерироваться *n*- и *изо*-алканы, полициклические УВ стеранового и тритерпанового ряда, а также ароматические УВ. Таким образом, значительное количество геохимической информации о первичном типе нефти сохраняется в асфальтенах на уровне реликтовых углеводородных структур — изопреноидных алканов, стеранов, тритерпанов. Для биодеградированных нефтей Тимано-Печорского бассейна [45], а также нефтей Салымского и Самотлорского месторождений [5] ряд геохимических

параметров, рассчитанных по ациклическим УВ и стерановым биомаркерам, оказывается близок к параметрам, полученным для продуктов термоллиза асфальтенов. Метилфенантреновый индекс, рассчитанный для исходных нефтей, распределение ароматических арилизопреноидов ряда изорениератена также хорошо коррелируют с таковыми в продуктах термоллиза асфальтенов [45]. Анализ распределения терпановых УВ показал, что продукты термоллиза асфальтенов характеризуются более низкой зрелостью по сравнению с нефтями, что определяется более высокими концентрациями моретана, более низкой величиной отношения Ts/Tm . Значение отношения $22S/22S + R$ для гопанов состава C_{31} и C_{32} хорошо совпадает в продуктах термоллиза и нефтях [5, 45]. Согласно Л. Сноудону [61] более низкая зрелость полициклических биомаркеров может объясняться тем, что данные соединения являются прочно связанными в структуре асфальтенов, что затрудняет их пространственную трансформацию.

По составу стеранов, идентифицированных среди продуктов пиролиза асфальтенов из асфальтита Ивановского месторождения южного Урала и данных по составу ОВ разновозрастных отложений исследуемой территории, было установлено [6], что образование асфальтита проходило в карбонатах в восстановительных морских условиях, а нефтематеринская порода более древняя, чем вмещающие асфальтит отложения, вероятно верхнедевонского возраста. Данные по термоллизу асфальтенов хорошо согласуются с результатами, полученными по совокупности исследований элементного, группового и функционального состава асфальтита, молекулярному составу насыщенных и ароматических УВ, гетероатомных компонентов [9].

На примере асфальтенов, выделенных из тяжелой нефти Усинского месторождения Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции был проведен цикл работ по изучению их структурных особенностей. Был исследован состав сернистых структурных элементов в молекулах и влияние типа сернистой связи в молекулах асфальтенов на устойчивость в ходе термоллиза [29], состав летучих продуктов флэш-пиролиза [11, 38] и нерастворимых продуктов аква-термоллиза асфальтенов [10]. Установлено, что сера в асфальтенах нефтей концентрируется в основном в виде сульфидов (тиацикланы, алкилсульфиды), а также в ароматических циклах в виде бензотиофенов (нафтабензотиофенов, фенилбензотиофенов и т. д.). Разрушение при термоллизе, как правило, происходит по сульфидным связям, поэтому более высокое содержание алкилсульфидной серы в химической структуре асфальтенов снижает термодинамическую стабильность молекул асфальтенов; при

этом бензотиофеновые структуры остаются более стабильными [29].

Наиболее часто используемым способом проведения аналитического пиролиза является пиролиз по точке Кюри [4]. Основное достоинство данного метода — быстрое достижение заданной температуры, ее стабильность и воспроизводимость. В геохимических исследованиях наиболее широко применяется анализ состава продуктов пиролиза керогена и асфальтенов при 610°C по точке Кюри или в варианте флэш-пиролиза. Анализ проводится *on line* при комбинировании пиролизера с газовым хроматографом или хромато-масс-спектрометром — методы Py-GC и Py-GC-MS. Изучение углеводородов-биомаркеров нефтей в продуктах пиролиза асфальтенов подтвердило сходство древних нефтей Восточной Сибири и докембрийских нефтей Омана по близкому распределению нормальных алканов, стерановых и терпановых УВ, 12-метил- и 13-метилалканов [39]. Сходный состав продуктов термоллиза асфальтенов кембрийских нефтей Восточной Сибири с составом самой нефти лишней раз подтверждает факт генетической близости асфальтенов с нефтяными флюидами и сохранением их генетической информации.

Х. Солли и П. Леплатом [62] был проведен флэш-пиролиз керогенов разных типов (I, II, III и переходных II/III и III/IV) и асфальтенов, выделенных из экстрактов пород, содержащих соответствующий тип керогена. Параллельно сравнивались керогены из данной выборки с разной зрелостью ОВ. Для исключения наличия окклюдированных УВ пробы асфальтенов предварительно подвергались кратковременному нагреванию при 325°C . Показано, что на генерацию термопродуктов сильное влияние оказывает зрелость образца. В менее зрелом ОВ для асфальтенов характерна более интенсивная генерация *n*-алкильных фрагментов по сравнению с керогеном. С увеличением степени созревания ОВ наблюдается обратная картина. Значит, в незрелом керогене *n*-алкильные структуры связаны с его матрицей большим количеством перекрестных химических связей по сравнению с таковыми в асфальтенах, тем самым асфальтены «созревают» раньше керогена. С точки зрения авторов [62] асфальтены содержат меньше конденсированных ароматических колец, чем соответствующий кероген, и больше алкильных цепей, которые располагаются по периферии ароматической системы. Для керогена I, II и II/III типов и соответствующих асфальтенов характерно высокое содержание налкильных фрагментов, для керогена III типа и соответствующих асфальтенов пирограммы имеют общие характерные черты и характеризуются повышенным содержанием ароматических

углеводородов и фенолов. В продуктах пиролиза асфальтенов фенолов меньше, что не исключает процесс полимеризации (конденсации с участием фенолов) в ходе пиролиза [62].

Изучение структурных превращений, наблюдаемых в асфальтенах тяжелых нефтей и природных битумов Татарстана, в процессе гидротермальной обработки в проточном режиме проводилось на примере ряда легкие нефти–тяжелые нефти–битум (асфальтит) [32]. Показано, что состав жидких продуктов деструкции асфальтенов очень близок к составу нефтяных флюидов — содержание УВ варьирует от 32% (асфальтит) до 70–80% (нефти) и соответственно 66% смолы (асфальтит) и 12–22% (нефти) [32]. В ходе гидротермального воздействия асфальтены теряют «алифатическую» часть, их структура направленно изменяется в сторону карбонизации с образованием остаточных компонентов карбено-карбонидного типа. Такая структурированность подтверждается и данными, полученными при акватермолизе асфальтенов сернистой нефти Усинского месторождения ГПП при 450 и 650°C [10].

Использование кинетических моделей разложения асфальтенов способствуют раскрытию многих вопросов, связанных с генерацией нефти из нефтематеринских отложений, в частности, в прогнозе качества и оценке уровня зрелости генерируемой нефти [68–72]. В работе по исследованию термического разрушения асфальтенов сернистых нефтей и материнских отложений, содержащих ОВ II-S типа, из южной Италии было показано, что асфальтены нефтей и экстрактов пород менее стабильны, чем кероген [71]. Асфальтены же нефтей характеризуются более узким температурным интервалом образования УВ относительно асфальтенов из экстрактов и керогена, свидетельствуя об однородности структурных фрагментов нефтяных асфальтенов и/или различном типе связывания углеводородных структур в исследуемых объектах. При этом непропорциональное содержание органической серы не объясняет наблюдаемые различия в кинетических моделях. Сопоставление продуктов пиролиза асфальтенов из битумоида нефтематеринских пород и нефти, а также керогена показало, что асфальтены биодegradированных нефтей наиболее пригодны для реконструкции состава неизменной в залежи нефти.

Химические методы исследования структуры асфальтенов

Термическая деструкция высвобождает окклюдируемые УВ и разрушает структуру асфальтенов в соответствии с термической устойчивостью химических связей между их структурными фрагмента-

ми. Химическая деградация позволяет селективно воздействовать на химические связи, что позволяет выявлять фрагменты определенным образом связанные в молекуле асфальтенов. Использование хемолиза дает возможность последовательного разрушения гетероатомных и углерод-гетероатомных связей с высвобождением и последующим анализом реликтовых фрагментов асфальтенов. По данной тематике имеется обстоятельная обзорная статья [61], включающая подробный анализ методических и химических аспектов химической и термической деградации асфальтенов и получение ценной информации о составе биомаркеров, высвобождающихся при этих процессах. Анализ формирования и эволюции окклюдируемых УВ в геологических условиях также детально рассмотрен в обзоре Б. Ченга и др. [47].

Воздействие на асфальтены тетраоксидом рутения, селективно окисляющего ароматический углерод до углекислого газа и оставляя алкильные звенья не затронутыми, позволило авторам работы [63] определить длину алкильных цепочек, входящих в структуру асфальтенов, выделенных из битума Атабаски.

В настоящее время в России активно проводятся работы по химической деструкции асфальтенов разного типа нефтей. Используется разрушение простых эфирных связей и связей углерод–сера трибромидом бора и боридом никеля, окисление асфальтенов тетраоксидом рутения [42, 48, 59]. В ходе такой деструкции происходит высвобождение химически-связанных через гетероатомы гомологических рядов биомаркеров — *n*-алканов, стеранов, гопановых УВ, а также моно- и дикарбоновых кислот [58], что приводит к более глубокому анализу и точному представлению химической структуры асфальтенов. Анализ продуктов химической деструкции асфальтенов двух типов нефтей — метано-нафтеновой нефти из верхнеюрских терригенных отложений Западной Сибири и нафтено-ароматической нефти из карбонатных отложений Тимано-Печоры показал наличие в их составе алканов, нафтенов стеранового и терпанового ряда, моно-, би- и трициклических ароматических УВ, а также гетероатомных компонентов [42, 48, 59]. Распределение *n*-алканов и ароматических УВ типично для состава экстрактов пород и нефтей. Показано более высокое (в 2–3 раза) содержание серосвязанных фрагментов в структуре асфальтенов нежели эфирносвязанных в тяжелой нефти и противоположное соотношение в асфальтенах легкой. В ходе деструкции из асфальтенов легкой нефти высвобождаются полициклические УВ с 4-мя, 5-ю и 6-ю ароматическими циклами, связанные с матрицей исключительно через сульфидные связи [42]. Анализ структурных фрагментов, полу-

ченных в ходе химической деструкции, селективно разрушающей связи по типу углерод — гетероатом (C—O, C—S) и гетероатом-гетероатом (S—S) дополняет информацию об асфальтенах, получаемую при аналитическом пиролизе.

Для разрушения сульфидных связей наиболее используемыми в геохимической практике реагентами являются борид никеля, никель Ренея, литий в этиламинe (Li/EtNH_2) [100–103]. Состав высвобождаемых при обессеривании УВ-биомаркеров, как правило, отличается от состава свободных (не связанных с серой) биомаркеров, свидетельствуя о протекании процессов осернения в процессе диагенеза, сохраняющих структурный углеродный скелет исходных биопредшественников [102, 103].

Одним из методов исследования структуры высокомолекулярных соединений является процесс озонирования асфальтенов, который дает информацию о степени замещенности ароматических фрагментов и типе заместителей в ароматических циклах [104–106]. На данный момент реакции озонирования проводятся преимущественно с ОВ углей с целью изучения влияния процесса озонлиза на изменение химического состава органической массы углей разного генетического типа [107, 108]. Поскольку в данном процессе возможен переход до 90% в растворимые продукты, то он скорее оправдан как один из способов в изучении продуктов переработки углей, нежели как способ исследования структуры ОВ.

Достаточно новым и оригинальным направлением изучения свойств и состава асфальтеновых

является изучение окклюдированных углеводородов, извлекаемых посредством мягкого окисления асфальтенов. Окклюдированные УВ механически захватываются асфальтенами, вследствие чего оказываются защищенными от вторичных изменений, например биологического окисления [61]. Использование окислительного реагента, в частности системы пероксида водорода/ледяной уксусной кислоты, позволяет «ослабить» взаимодействия, ответственные за самоагрегацию асфальтеновых макромолекул и высвободить механически захваченные УВ-биомаркеры (рис. 13) [52, 53, 60, 64, 67].

Одним из важных обобщений работы Л. Сноудона [61] является то, что высвобождаемые окклюдированные биомаркеры оказываются менее зрелыми (термодинамически менее стабильными) относительно УВ-биомаркеров, входящих в состав нефтяной фракции нефтей, что может быть связано с разными механизмами образования асфальтенов. Так, часть соединений оказывается захваченной на стадии формирования керогена и уходит вместе с отделившимися молекулами асфальтенов на ранней стадии катагенеза. Другая часть окклюдированных УВ оказывается захваченной в процессе формирования асфальтеновых агрегатов, который протекает на более поздней стадии преобразования собственно нефтяных флюидов и является более термически преобразованной относительно УВ из адсорбированных в диагенезе. Несмотря на возможную диссоциацию асфальтеновых наноагрегатов в разбавленных растворах, например, дихлорметана,

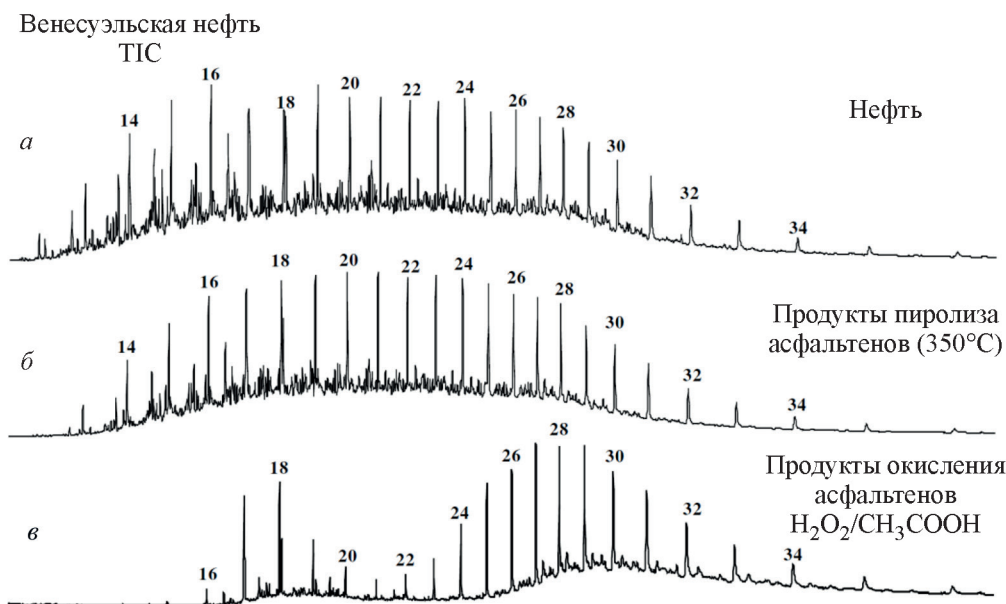


Рис. 13. Хроматограмма насыщенных углеводородов для исходной нефти (а), продуктов пиролиза асфальтенов соответствующей нефти (б) и продуктов окисления асфальтенов (в) [53].

в целом, те же наноагрегаты стабильны в исходной нефти и обмена между двумя видами окклюдированных молекул не происходит. Для исключения влияния адсорбированных в асфальтенах УВ на состав окклюдированных биомаркеров, методически необходимо многократное переосаждение асфальтеновой фракции, либо экстракция более полярными растворителями, чем низкокипящие *n*-алканы, например ацетоном [52, 53, 64, 67].

Заключение

В обзоре констатируется роль новейших методов и методик исследования асфальтенов на молекулярном и надмолекулярном уровнях, что предопределяет основные направления дальнейших исследований, сопоставление молекулярной и надмолекулярной структуры угольных и нефтяных асфальтенов, анализ реликтовых структурных фрагментов асфальтенов и способов их связывания. Прогнозируется применение полученных геохимических данных для установления генетического типа ОВ, нефтей и природных битумов, условий их формирования и вторичных изменений, протекающих в процессе их термической эволюции. Геохимические исследования позволили установить природу и пути формирования асфальтенов в процессе термической эволюции ОВ. Образование асфальтенов связано с раннедиагенетической полимеризацией исходных биомолекул, генерацией асфальтенов керогеном в мезокатагенезе, высвобождение окклюдированных УВ и образование постзрелых асфальтенов в апокатагенезе. Анализ молекулярной и надмолекулярной структур асфальтенов позволил выделить основные структурные элементы в их строении, установить наличие и взаимную ориентацию ароматических слоев, тип и природу заместителей, а также размеры и механизмы формирования наноагрегатов. Определены основные отличительные особенности асфальтенов битумоидов аквагенной и террагенной природы, заключающиеся в разном элементном составе, молекулярной массе, наличии функциональных гетероатомных групп и алкильных цепей. В результате термического и химического воздействия на структуру асфальтенов в лабораторных условиях происходит высвобождение окклюдированных УВ и новообразование УВ-биомаркеров — *n*-алканов, насыщенных полициклических и ароматических УВ, которые дают ценную информацию о геолого-геохимических условиях формирования ОВ, нефтей и природных битумов, что способствует не только развитию теории нефтидогенеза, но и имеет практическую значимость в поиске новых месторождений горючих ископаемых.

Благодарности

Работа выполнена в рамках тем НИР ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН 122040600014-6 и 122040600010-8, а также проекта ФНИ № FWZZ-2022-0011.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Бурдельная Надежда Степановна, д. г.-м. н.
ORCID <https://orcid.org/0000-0003-0597-3170>

Борисова Любовь Сергеевна, д. г.-м. н., доцент
ORCID <https://orcid.org/0000-0002-4155-1832>

Бушнев Дмитрий Алексеевич, д. г.-м. н.
ORCID <https://orcid.org/0000-0002-3860-944X>

Ильченко Александра Анатольевна
ORCID <https://orcid.org/0000-0003-1379-9686>

Список литературы

1. *Конторович А. Э., Борисова Л. С.* Состав асфальтенов как индикатор типа рассеянного органического вещества // *Геохимия*. 1994. № 11. С. 1660–1667.
2. *Rubinstein I., Spyckerelle C., Strausz O.* Pyrolysis of asphaltenes: a source of geochemical information // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1979. V. 43. N 1. P. 1–7.
3. *Behar F., Pelet R.* Characterization of asphaltenes by pyrolysis and chromatography // *Y. Appl. Pyrolysis*. 1984. V. 7. N 1/2. P. 121–135.
[https://doi.org/10.1016/0165-2370\(84\)80045-5](https://doi.org/10.1016/0165-2370(84)80045-5)
4. *Philp R. P., Gilbert T. D.* Source rock and asphaltene biomarker characterization by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry-multiple ion detection // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1985. V. 49. N 6. P. 1421–1432. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90292-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90292-3)
5. *Гордадзе Г. Н., Русинова Г. В.* Генерация насыщенных углеводородов-биомаркеров при термоллизе смол и асфальтенов нефтей // *Нефтехимия*. 2003. Т. 43. № 5. С. 342–355 [*Gordadze G. N., Rusinova G. V.* Generation of saturated biomarker hydrocarbons in the thermolysis of petroleum resins and asphaltenes // *Petrol. Chemistry*. 2003. V. 43. N 5. P. 306–319].
6. *Gordadze G., Kerimov V., Giruts M., Poshibaeva A., Koshelev V.* Genesis of the asphaltite of the Ivanovskoe field in the Orenburg region, Russia // *Fuel*. 2018. V. 216. P. 835–842. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.146>
7. *Борисова Л. С., Фурсенко Е. А.* Влияние процессов биодеградации на состав и строение асфальтенов нефтей Западной Сибири // *Георесурсы*. 2018. Т. 20. № 4. Ч. 1. С. 301–307.
<https://doi.org/10.18599/grs.2018.4.301-307>

8. *Борисова Л. С.* Асфальтены — наследники генетического кода керогена // *Геология нефти и газа*. 2016. № 6. С. 75–78.
9. *Антипенко В. Р., Голубина О. А., Гончаров И. В., Носова С. В.* К вопросу о природе Ивановского асфальтита Оренбургской области // *Известия ТПУ*. 2005. Т. 308. № 2. С. 43–48.
10. *Антипенко В. Р., Гринько А. А., Головки А. К., Меленевский В. Н.* Сравнительная характеристика нерастворимых продуктов автоклавного термолиза смол и асфальтенов Усинской нефти // *Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов*. 2018. Т. 329. № 6. С. 106–117.
11. *Антипенко В. Р., Гринько А. А., Меленевский В. Н.* Сравнительная характеристика состава продуктов флэш пиролиза фракций смол и асфальтенов усинской нефти // *Известия Томского политехнического университета*. 2011. Т. 319. № 3. С. 129–133.
12. *Антипенко В. Р., Меленевский В. Н.* Флэш пиролиз природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // *Известия ТПУ*. 2009. Т. 315. № 3. С. 87–91.
13. *Арефьев О. А., Макушина В. М., Петров Ал. А.* Асфальтены — показатели геохимической типизации нефтей // *Известия АН СССР. Серия геол.* 1980. № 4. С. 124–130.
14. *Борисова Л. С.* Введение в геохимию высокомолекулярных компонентов нефти. Новосибирск: НГУ. 2012. 90 с.
15. *Борисова Л. С.* Геохимия асфальтенов нефтей Западной Сибири // *Геология нефти и газа*. 2009. № 1. С. 76–80.
16. *Борисова Л. С.* Геохимия, состав и структура протоасфальтенов в органическом веществе современных озерных осадков // *Геология и геофизика*. 2017. Т. 58. № 3–4. С. 366–371.
<https://doi.org/10.15372/GiG20170302>
[*Borisova L. S.* Geochemistry, composition, and structure of protoasphaltenes in organic matter of recent lacustrine sediments // *Russ. Geol. Geophys.* 2017. V. 58. N 3–4. P. 294–298. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.09.005>].
17. *Борисова Л. С.* Гетероциклические компоненты рассеянного органического вещества и нефтей Западной Сибири // *Геология и геофизика*. 2004. Т. 45. № 7. С. 884–894 [Borisova L. S. Heterocyclic components of dispersed organic matter and oils from West Siberia // *Russ. Geol. Geophys.* 2004. V. 45. N 7. P. 835–845].
18. *Борисова Л. С.* Изучение асфальтенов нефтей Западно-Сибирской плиты методом рентгеноструктурного анализа // *Органическая геохимия мезозойских и палеозойских отложений Сибири*. Тр. СНИИГГиМС. Новосибирск, 1981. С. 71–78.
19. *Borisova L. S.* The origin of asphaltene and main trends in evolution of their composition in during lithogenesis. // *Petrol. Chemistry* 2019. V. 59. N 10. P. 1118–1123. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100037>
20. *Борисова Л. С., Конторович А. Э.* Методические рекомендации по схеме изучения асфальтенов для целей диагностики нефтематеринских пород и количественной оценки перспектив нефтегазоносности. Новосибирск : СНИИГГиМС, 1991. 28 с.
21. *Борисова Л. С., Тимошина И. Д.* Геохимия асфальтенов слабозрелого органического вещества // *Геохимия*. 2021. Т. 66. № 3. С. 251–261 [Borisova L. S., Timoshina I. D. Geochemistry of asphaltene in organic matter of low thermal maturity // *Geochem. Int.* 2021. V. 59. P. 290–300. <https://doi.org/10.1134/S0965544122060111>].
22. *Борисова Л. С., Тимошина И. Д.* Закономерности изменения состава и структуры асфальтенов в диа- и катагенезе // *Нефтехимия*. 2022. Т. 2. № 1. С. 115–125. <https://doi.org/10.53392/27823857-2022-2-1-115> [Borisova L. S., Timoshina I. D. Regular Trends in Variation of the Asphaltene Composition and Structure in Dia- and Catagenesis // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. N 2. P. 229–239. <https://doi.org/10.1134/S0965544122060111>].
23. *Валяева О. В., Рябинкина Н. Н., Бушнев Д. А.* Состав продуктов термолиза асфальтенов природных битумов Войского месторождения Тимано-Печорской провинции // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 5. С. 502–507. <https://doi.org/10.1134/S0028242119050150> [Valyaeva O. V., Ryabinkina N. N., Bushnev D. A. Composition of the thermolysis products of asphaltene from natural bitumen of the voya deposit in the Timan-Pechora Province // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. N 9. P. 956–960. <https://doi.org/10.1134/S0965544119090159>].
24. *Головки А. К., Камьянов В. Ф., Огородников В. Д.* Высокмолекулярные гетероатомные компоненты нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна // *Геология и геофизика*. 2012. Т. 53. № 12. С. 1786–1795 [Golovko A. K., Kam'yanov V. F., Ogorodnikov V. D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin // *Russ. Geol. Geophys.* 2012. V. 53. N 12. P. 1374–1381. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.10.010>].
25. *Гончаров И. В.* Геохимия нефтей Западной Сибири. М. : Недра, 1987. 181 с.
26. *Гончаров И. В., Бабичева Т. А., Бодак А. Н., Немировская Г. Б., Матигоров А. А.* Некоторые закономерности в составе смол и асфальтенов нефтей Западной Сибири // *Нефтехимия*. 1985. Т. 25. N 3. С. 333–342.
27. *Гордадзе Г. Н., Гируц М. В., Кошелев В. Н., Юсупова Т. Н.* Особенности распределения углеводород-биомаркеров в продуктах термолиза асфальтенов разного фракционного состава (на примере нефтей карбонатных отложений месторождений республики Татарстан) // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 1. С. 25–34 [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. V. 55. N 1. P. 22–31. <https://doi.org/10.1134/S0965544115010053>].

28. Гордадзе Г. Н., Петров Ал. А. Исследование углеводородного состава продуктов термоллиза асфальтенов товарной смеси Западно-Сибирских нефтей // Геология нефти и газа. 1986. № 3. С. 33–36.
29. Гринько А. А. Дис. ... канд. хим. наук. Томск, Институт химии нефти СО РАН. 2011. 179 с.
30. Гринько А. А., Головки А. К. Термоллиз нефтяных асфальтенов и их фракций // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 43–48.
<https://doi.org/10.7868/S0028242113040059>
[Grinko A. A., Golovko A. K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. N 1. P. 42–47.
<https://doi.org/10.1134/S0965544113040051>].
31. Каширцев В. А. Углеводороды, окклюдируемые асфальтенами // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 8. С. 1211–1219.
32. Каюкова Г. П., Киямова А. М., Романов Г. В. Гидротермальные превращения асфальтенов // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 1. С. 7–16 [Kaiukova G. P., Kiyatova A. M., Romanov G. V. Hydrothermal transformations of asphaltenes // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. N 1. P. 5–14.
<https://doi.org/10.1134/S0965544111060089>].
33. Конторович А. Э., Борисова Л. С. Асфальтены аквагенного рассеянного органического вещества Западной Сибири // Геология и геофизика. 1989. № 3. С. 28–36.
34. Конторович А. Э., Борисова Л. С. Геохимия асфальтенов рассеянного органического вещества угленосных толщ // Геология и геофизика. 1989. № 5. С. 3–10.
35. Конторович А. Э., Борисова Л. С., Меленевский В. Н. Некоторые важнейшие черты геохимии асфальтенов нефтей // Геохимия. 1987. № 10. С. 1423–1432.
36. Конторович А. Э., Борисова Л. С., Тимошина И. Д., Ларичев А. И., Чеканов В. И. Геохимия асфальтеновых компонентов и насыщенных углеводородов малых и асфальтов в докембрийских и нижнекембрийских резервуарах Непско-Ботуобинской антеклизы // Материалы Всероссийской научной конференции «Успехи органической геохимии». Новосибирск: ИНГ СО РАН, 2010. С. 56–59.
37. Конторович А. Э., Меленевский В. Н., Борисова Л. С. Диагностика асфальтенов РОВ и нефтей пиролитическим методом // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 700–703.
38. Корнеев Д. С., Меленевский В. Н., Певнева Г. С., Головки А. К. Групповой состав углеводородов и гетероатомных соединений в продуктах ступенчатого термоллиза асфальтенов нефти Усинского месторождения // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 130–136.
<https://doi.org/10.7868/S002824211802003X>
[Korneev D. S., Melenevskii V. N., Pevneva G. S., Golovko A. K. Group composition of hydrocarbons and hetero compounds in stepwise-thermolysis products of asphaltenes from Usa oil // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. N 3. P. 179–185.
<https://doi.org/10.1134/S096554411803012X>].
39. Меленевский В. Н., Конторович А. Э., Каширцев В. А., Ким Н. С. Биомаркеры в продуктах пироллиза асфальтенов древних нефтей Восточной Сибири — индикаторы условий формирования нефтематеринских отложений // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 4. С. 1–8 [Melenevskii V. N., Kontorovich A. E., Kashirtsev V. A., Kim N. S. Biomarkers in the pyrolysis products of asphaltenes from ancient crude oils of East Siberia as indicators of source rock depositional environment // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. N 4. P. 274–281.
<https://doi.org/10.1134/S0965544109040021>].
40. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
41. Спейт Дж., Поконова Ю. В. Структура и химические превращения нефтяных асфальтенов (Обзор) // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 1. С. 3–20 [Speight J. G., Pokonova J. V. Some observations on the structure and chemical transformation of petroleum asphaltenes // Neftekhimiya. 1982. V. 22. N 1. P. 33–50].
42. Чешкова Т. В., Сергун В. П., Коваленко Е. Ю., Саргаченко Т. А., Мин Р. С. Структура асфальтенов нефтей различной химической природы // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 9. 61–71.
43. Andrews A. B., Edwards J. C., Pomerantz A. E., Mullins O. C., Nordlund D., Norinaga K. Comparison of coal-derived and petroleum asphaltenes by ¹³C Nuclear Magnetic Resonance, DEPT, and XRS // Energy and Fuels. 2011. V. 25. P. 3068–3076.
<https://doi.org/10.1021/ef2003443>
44. Borisova L. S., Fomin A. N. Transformation of resin-asphaltene components of dispersed organic matter in the meso- and apocatagenesis zone // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. N 6. P. 648–658.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120060031>
45. Burdelnaya N. S., Bushnev D. A., Golubev E. A., Derevesnikova A. A., Radaev V. A. Thermolysis of asphaltenes of timan-pechora heavy oils // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. N 6. P. 699–708.
<https://doi.org/10.1134/s0965544120060043>
46. Cassani F., Eglinton G. Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy oils. 1. Pyrolysis of asphaltenes: A technique for the correlation and maturity evaluation of crude oils // Chemical Geology. 1986. V. 56. N 3–4. P. 167–83.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(86\)90001-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90001-X)
47. Cheng B., Zhao J., Yang C., Tian Y., Liao Z. Geochemical evolution of occluded hydrocarbons inside geomacromolecules: a review // Energy and Fuels. 2017. V. 31. P. 8823–8832.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00454>
48. Cheshkova T. V., Kovalenko E. Y., Sagachenko T. A., Min R. S., Golushkova E. B. Composition of petroleum asphaltenes derived from ruthenium-catalyzed oxidation // Mendeleev Communications. 2022. V. 32. N 1. P. 139–141. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.045>
49. Cheshkova T. V., Sergun V. P., Kovalenko E. Y., Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their

- composition and structure // *Energy and Fuels*. 2019. V. 33. P. 7971–7982.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
50. *Elofson R. M., Schulz K. F., Hitchon B.* Geochemical significance of chemical composition and ESR properties of asphaltenes in crude oils from Alberta, Canada // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1977. V. 41. N 5. P. 567–580. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90298-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90298-8)
 51. *Kershaw J. R., Koplick A. J.* Chemical nature of pre-asphaltene from flash pyrolysis tars and supercritical gas extracts // *Fuel*. 1985. V. 64. N 1. P. 29–32. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(85\)90272-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(85)90272-8)
 52. *Liao Z., Geng A.* Characterization of n C7-soluble fractions of the products from mild oxidation of asphaltenes // *Org. Geochem.* 2002. V. 33. P. 1477–1486. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00179-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00179-1)
 53. *Liao Z. W., Geng A. S., Graciaa A., Creux P., Chrostowska A., Zhang Y.* Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two Venezuelan oils // *Org. Geochem.* 2006. V. 37. N 3. P. 291–303. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.10.010>
 54. *Magnier C., Huc A. Y.* Pyrolysis of asphaltenes as a tool for reservoir geochemistry // *Org. Geochem.* 1995. V. 23. N 10. P. 963–967. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)00083-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)00083-6)
 55. *Mullins O. C.* The modified Yen model // *Energy and Fuels*. 2010. V. 24. P. 2179–207. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
 56. *Pan Y., Liao Y., Sun Y.* The characteristics of bound biomarkers released from asphaltenes in a sequence of naturally biodegraded oils // *Org. Geochem.* 2017. V. 111. P. 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.06.007>
 57. *Pan Y., Liao Y., Zheng Y.* Effect of biodegradation on the molecular composition and structure of asphaltenes: Clues from quantitative Py–GC and THM–GC // *Org. Geochem.* 2015. V. 86. P. 32–44. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.06.002>
 58. *Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E. M., Strausz O. P.* Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltene and kerogens // *Energy and Fuels*. 1999. V. 13. N 2. P. 248–265. <https://doi.org/10.1021/ef9802532>
 59. *Сергун В. П., Чешикова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С.* Структурные фрагменты, сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 13–18. <https://doi.org/10.7868/s0028242115040103>
 [Sergun V. P., Cheshkova T. V., Sagachenko T. A., Min R. S. Structural units with sulfur and ether/ester bonds in molecules of high and low molecular weight asphaltene of Usa Heavy Oil // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. N 1. P. 10–15. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060109>].
 60. *Silva T. F., Azevedo D. A., Rangel M. D., Fontes R. A., Neto F. R. A.* Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltene // *Org. Geochem.* 2008. V. 39. N 8. P. 1249–1257. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.03.015>
 61. *Snowdon L. R., Volkman J. K., Zhang Z., Tao T. G., Peng Liu* The organic geochemistry of asphaltene and occluded biomarkers // *Org. Geochem.* 2016. V. 91. P. 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.11.005>
 62. *Solli H., Leplat P.* Pyrolysis-gas chromatography of asphaltene and kerogens from source rocks and coals — A comparative structural study [J] // *Org. Geochem.* 1986. V. 10. P. 313–329. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90032-X](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90032-X)
 63. *Strausz O. P., Mojelsky T. W., Lown E. M.* The molecular structure of asphaltene — an unfolding story // *Fuel*. 1992. V. 71. N 12. P. 1355–1363. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90206-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90206-4)
 64. *Tian Y., Zhao J., Yang C., Liao Z., Zhang L., Zhang H.* Multiple-sourced features of marine oils in the Tarim Basin, NW China – Geochemical evidence from occluded hydrocarbons inside asphaltene // *J. Asian Earth Sci.* 2012. V. 54–55. P. 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.jseae.2012.04.010>
 65. *Yen T.* Structural differences between asphaltene isolated from petroleum and from coal liquid // *Chemistry of Asphaltene*. 1982. Chapter 4. P. 39–51. <https://doi.org/10.1021/ba-1981-0195.ch004>
 66. *Zhang Z., Volkman J. K., Lu H., Zhai C.* Sources of organic matter in the Eocene Maoming oil shale in SE China as shown by stepwise pyrolysis of asphaltene // *Org. Geochem.* 2017. V. 112. P. 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.07.007>
 67. *Zhao J., Liao Z. W., Zhang L. H., Creux P., Yang C. P., Chrostowska A., Zhang H. Z., Graciaa A.* Comparative studies on compounds occluded inside asphaltene hierarchically released by increasing amounts of H₂O₂/CH₃COOH // *Appl. Geochemistry*. 2010. V. 25. N 9. P. 1330–1338. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.06.003>
 68. *Di Primio R., Horsfield B., Guzman-Vega M. A.* Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltene // *Nature*. 2000. V. 406. P. 173–176. <https://doi.org/10.1038/35018046>
 69. *Geng A., Liao Z.* Kinetic studies of asphaltene pyrolysis and their geochemical applications // *Appl. Geochemistry*. 2002. V. 17. P. 1529–1541. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00053-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00053-7)
 70. *Skeie J. E., di Primio R., Karlsen D. A., Bjørlykke K.* An integrated basin modelling study applying asphaltene kinetics from reservoir petroleum in the Snorre Area, northern North Sea // *Geol. Soc. Lond., Spec. Publ.* 2004. V. 237. P. 138–156. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.237.01.09>
 71. *Lehne E., Dieckmann V.* Bulk kinetic parameters and structural moieties of asphaltene and kerogens from a sulphur-rich source rock sequence and related petroleum // *Org. Geochem.* 2007. V. 38. P. 1657–1679. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.06.006>

72. *Keum M., Dieckmann V.* Predicting the timing and characteristics of petroleum formation using tar mats and petroleum asphaltenes: A case study from the Northern North Sea // *J. Pet. Geol.* 2006. V. 29. N 3. P. 273–296. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.2006.00273.x>
73. *Акбарзаде К., Хаммами А., Харрат А., Чжан Д., Алленсон С., Крик Д., Кабир Ш., Джамалуддин А. Маршал А. Д., Роджерс Р. П., Маллинс О. К., Солбаккен Т.* Асфальтены: проблемы и перспективы // *Нефтегазовое обозрение.* 2007. С. 28–53.
74. *Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Романов Г. В.* Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. № 10. С. 1034–1050. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
75. *Шуткова С. А., Доломатов М. Ю., Бахтизин Р. З., Телин А. Г., Шуляковская Д. О., Харисов Б. Р., Дезорцев С. В.* Исследование надмолекулярной структуры наночастиц нефтяных асфальтенов // *Баш. Хим. Ж.* 2012. Т. 19. № 4. С. 220–226.
76. *Schuler B., Meyer G., Peña D., Mullins O. C., Gross L.* Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 9870–9876. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>
77. *Zuo P., Qu S., Shen W.* Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications // *J. Energy Chem.* 2019. V. 34. P. 186–207. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.10.004>
78. *Mullins O. C.* The asphaltenes // *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2011. V. 4. N 1. P. 393–418. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-113849>
79. *Hosseini-Dastgerdi Z., Tabatabaei-Nejad S. A. R., Khodapanah E., Sahrae E.* A comprehensive study on mechanism of formation and techniques to diagnose asphaltene structure; molecular and aggregates: A Review // *Asia-Pac J. Chem. Eng.* 2015. N 10. P. 1–14. <https://doi.org/10.1002/apj.1836>
80. *Gharbi K., Benyounes K., Khodja M.* Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: A literature review // *J. of Petroleum Science and Engineering.* 2017. V. 158. P. 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.062>
81. *Rashid Z., Wilfred C. D., Gnanasundaram N., Arunagiri A., Murugesan T.* A comprehensive review on the recent advances on the petroleum asphaltene aggregation // *J. of Petroleum Science and Engineering.* 2019. V. 176. P. 249–268. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.004>
82. *Kamkar M., Natale G.* A review on novel applications of asphaltenes: A valuable waste // *Fuel.* 2021. V. 285. I. 19272. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119272>
83. *Moud A. A.* Asphaltene induced changes in rheological properties: A review // *Fuel.* 2022. V. 316. 123372. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123372>
84. *Schuler B., Zhang Y., Liu F., Poterantz A. E., Andrews A. B., Gross L., Pauchard V., Banerjee S., Mullins O. S.* Overview of asphaltene nanostructures and thermodynamic applications // *Energy and Fuels.* 2020. V. 34. N 12. P. 15082–15105. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00874>
85. *Scott D. E., Schulze M., Stryker J. M., Tykwinski R. R.* Deciphering structure and aggregation in asphaltenes: hypothesis-driven design and development of synthetic model compounds // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 9202–9239. <https://doi.org/10.1039/d1cs00048a>
86. *Behnous D., Bouhadda Y., Moffatt B., Zeraibi N., Coutinho J. A. P.* Chemical characterization of asphaltenes deposits from Hassi Messaoud field // *Fuel.* 2022. V. 328. I. 125305. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125305>
87. *Sheng Q., Wang G., Jin N., Husein M. M., Gao J.* Three-level structure change of asphaltenes undergoing conversion in a hydrogen donor solvent // *Fuel.* 2019. V. 255. I. 115736. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115736>
88. *Долломатов М. Ю., Шуткова С. А., Бахтизин Р. З., Долломатова М. М., Латыпов К. Ф., Гильманишина К. А., Бадретдинов Б. Р.* Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. №1. С. 20–25 [Dolomatov M. Yu., Shutkova S. A., Bakhtizin R. Z., Dolomatova M. M., Latypov K. F., Gilmanshina K. A., Badretdinov B. R. Structure of Asphaltene Molecules and Nanoclusters Based on Them. // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. N 1. P. 16–21. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010077>].
89. *Murgich J., Abanero J. A., Strausz O. P.* Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand // *Energy and Fuels.* 1999. V. 13. N 2. P. 278–286. <https://doi.org/10.1021/ef980228w>
90. *Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев. Р. З.* Нефтяные дисперсные системы М. : Химия, 1990. 226 с.
91. *Zhu Y., Du C., Zheng H., Wang F., Tian F., Liu X., Li D.* Molecular representation of coal-derived asphaltene based on high resolution mass spectrometry // *Arab. J. Chem.* 2022. V. 15. I. 103531. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2021.103531>
92. *Бурдельная Н. С.* Автореф. дис. докт. геол.-минерал. наук. Новосибирск, ИНГ СО РАН, ОИТ. 2017. 37 с.
93. *Behar F., Roy S., Jarvie D.* Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modeling // *Org. Geochem.* 2010. V. 41. P. 1235–1247. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.08.005>
94. *Конторович А. Э., Данилова В. П., Диндойн В. М.* Изменение химического состава гумусового органического вещества и его парамагнитных свойств в зоне катагенеза // *Докл. АН СССР. Сер. Геол.* 1973. Т. 209. № 6. С. 1431–1434.
95. *Конторович А. Э., Долженко К. В., Фомин А. Н.* Закономерности преобразования террагенного органического вещества в мезо- и апокатагенезе // *Геология и геофизика.* 2020. Т. 61. № 8. С. 1093–1108.
96. *Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Шадрин А. Н., Деревесникова А. А.* Доманиковые отложения Денисовского прогиба по результатам исследования керн

- скважины Командиршор-12 // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 7. С. 12–20.
<https://doi.org/10.19110/2221-1381-2017-7-12-20>
97. *Cheng X., Houa D., Mao R., Xu Ch.* Severe biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir crude oils from the Miaoxi Depression, Bohai Bay Basin // *Fuel*. 2018. V. 211. P. 859.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.040>
98. *Williams J. A., Bjoroy M., Dolcater D. L., Winters J. C.* Biodegradation in South Texas Eocene oils — effects on aromatics and biomarkers // *Org. Geochem.* 1986. V. 10. P. 451–461.
[https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90045](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90045)
99. *Volkman J. K., Alexander R., Kagi R. I., Rowland S. J., Sheppard P. N.* Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Subbasin of western Australia // *Org. Geochem.* 1984. V. 6. P. 619–632. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90084-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90084-6)
100. *Schouten S., Pavlovic D., Sinninghe Damste J. S., de Leeuw J. W.* Nickel boride: an improved desulphurizing agent for sulphur-rich geomacromolecules in polar and asphaltene fractions // *Org. Geochem.* 1993. N 20. P. 901–909.
[https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90101-G](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90101-G)
101. *Hold I. M., Brussee N. J., Schouten S., Sinninghe Damsté J. S.* Changes in the molecular structure of a Type II-S kerogen (Monterey Formation, U.S.A.) during sequential chemical degradation // *Org. Geochem.* 1998. V. 29. N 5–7. P. 1403–1417.
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00158-2](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00158-2)
102. *Sinninghe Damsté J. S., Rijpstra W. I. C., Kock-van Dalen A. C., de Leeuw J. W., Schenk P. A.* Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stage of diagenesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. V. 58. P. 1343–1355.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90067-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90067-7)
103. *Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С.* Сероорганические соединения верхнеюрской сланцевосной толщи Сысольского района // *Нефтехимия*. 2003. Т. 43. № 4. С. 256–265 [*Bushnev D. A., Burdel'naya N. S.* Organic Sulfur Compounds from the Upper Jurassic Shale-Bearing Strata of the Sysola Region // *Petrol. Chemistry*. 2003. V. 43. N 4. P. 230–239].
104. *Филимонова Т. А., Ертакова Л. Д., Елисейев В. С., Кряжев Ю. Г.* Озонолиз асфальтенов // *Нефтехимия*. 1976. Т. 16. № 5. С. 769–773 [*Filimonova T. A., Yertakova L. D., Yeliseyev V. S., Kryazhev Yu. G.* Ozonolysis of asphaltenes // *Petrol. Chemistry USSR*. 1976. V. 16. N 3. P. 180–185].
105. *Камьянов В. Ф., Лебедев А. К.* Озонолиз компонентов нефти. 4.1. Теоретические предпосылки и перспективы использования. Томск: ТФ СО АН СССР. 1987. Препринт № 27. С. 42.
106. *Камьянов В. Ф., Филимонова Т. А., Горбунова Л. В. и др.* Нефтяные смолы и асфальтены. Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 1988. С. 285.
107. *Семенова С. А., Патраков Ю. Ф., Батина М. В.* Состав продуктов озонирования в хлороформе низкометаморфизованных углей различного генетического типа // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2008. Т. 16. С. 433–439.
108. *Семенова С. А.* Направления использования продуктов озонирования бурых углей // *Вестник Куз ГТУ*. 2017. № 2. С. 144–152.