

НАФТЕНОАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА***Г.С. Певнева, Н.Г. Воронецкая, Ю.А. Головко, А.К. Головко***Институт химии нефти СО РАН, 634021, Томск, просп. Академический, 4, Россия*

Нафтенобензолы, нафтенонафталины, нафтенофенантрены выделены экстракцией метанолом из фракций моно-, би- и триаренов нефтей различных генетических типов Западно-Сибирского, Тимано-Печорского, Северо-Кавказского и Паннонского (Сербия) нефтегазоносных бассейнов. Методом масс-спектрометрии определены групповой состав и молекулярно-массовое распределение (ММР) нафтеноаренов. В молекулах нафтенобензолов и нафтенонафталинов содержится от 1 до 6 нафтеновых циклов, нафтенофенантронов — от 1 до 3 нафтеновых колец. Количество атомов углерода в алкильной части нафтенобензолов достигает 38, нафтенонафталинов — 20, нафтенофенантронов — 19. Выявлены отличительные особенности группового состава и ММР нафтеноаренов в нефтях, образованных разнотипным исходным органическим веществом.

Нефть, состав, молекулярно-массовое распределение, нафтеномоноарены, нафтенобиарены, нафтенотриарены.

NAPHTHENE-AROMATIC HYDROCARBONS IN OILS OF DIFFERENT GENESIS**G.S. Pevneva, N.G. Voronetskaya, Yu.A. Golovko, and A.K. Golovko**

Naphthene-benzenes, naphthene-naphthalenes, and naphthene-phenantrenes have been extracted with methanol from mono-, bi-, and triarene fractions of oils of different genetic types from the West Siberian, Timan-Pechora, North Caucasian, and Pannonian (Serbia) oil-and-gas-bearing basins. The hydrocarbon composition and molecular-mass distribution (MMD) of naphthene-arenes have been determined by mass spectrometry. Naphthene-benzene and naphthene-naphthalene molecules contain one to six naphthenic cycles, whereas naphthene-phenantrene molecules contain one to three naphthenic rings. The number of carbon atoms in the alkyl groups of naphthene-benzenes, naphthene-naphthalenes, and naphthene-phenantrenes reaches 38, 20, and 19, respectively. Distinctive features of group compositions and MMD of naphthene-arenes have been revealed in oils generated by different organic matter.

Oil, composition, molecular-mass distribution, naphthene-monoarenes, naphthene-biarennes, naphthene-triarennes

ВВЕДЕНИЕ

Многообразие нефтяных нафтеноароматических углеводородов — соединений гибридного строения, содержащих в молекуле алкильные заместители, нафтеновые и ароматические циклы, обусловлено преобразованием биологических стероидных и терпеноидных структур исходного органического вещества в процессах диа- и катагенеза за счет реакций декарбокислирования, диспропорционирования, деалкилирования и ароматизации [Bendoraitis, 1974; Wakeman et al., 1980; Тиссо, Велте, 1981; Остроухов и др., 1983; Петров, 1984; Brassell et al., 1984; Philp, 1985; Rullkotter et al., 1994; Poinsot et al., 1995]. В результате чего образуется широкий набор полициклов, нафтеномоно-, нафтеноби- и нафтенотриаренов со стероидными и тритерпеноидными скелетами молекул, а также других видоизмененных структурных типов. Пути трансформации биотерпеноидов в ароматические соединения можно представить на примере амирина и абиетиновой кислоты [Simoneit, 1977; Radke, 1987; Hautevelle et al., 2006].

Кроме того, предшественниками нафтеноаренов могут являться и природные каротиноиды [Ishiwatari, Fukushina, 1979].

Нафтеноарены с одним и двумя насыщенными циклами, их алкилированные гомологи обнаружены в нефтях различных месторождений [Петров, 1984; Philp, 1985; Rinaldi et al., 1988], в экстрактах сланцев Грин-Ривер (США) [van Aarssen et al., 1990], в осадочном органическом веществе карбонатных лагунных отложений [Heidy, Kaam-Peters, 1998], в морских и озерных осадках [Simoneit, 1977; Rullkotter et al., 1994; Prartono, Wolff, 1998; Philp, 1998]. Нафтеноарены, имеющие в своем составе 4—5 нафтеновых колец, найдены в нефтях, неэвапоритовых и дельтовых осадках [Philp, 1985; Poinsot et al., 1995; Heidy, Kaam-Peters, 1998].

В геохимических исследованиях широко используется информация о составе нефтяных моно- и триароматических стеранов, содержащих от 1 до 3 ароматических циклов [Philp, 1985; Moldowan, Fago,

* Статья планировалась к публикации в спецномере, посвященном 75-летию академика А.Э. Конторовича.

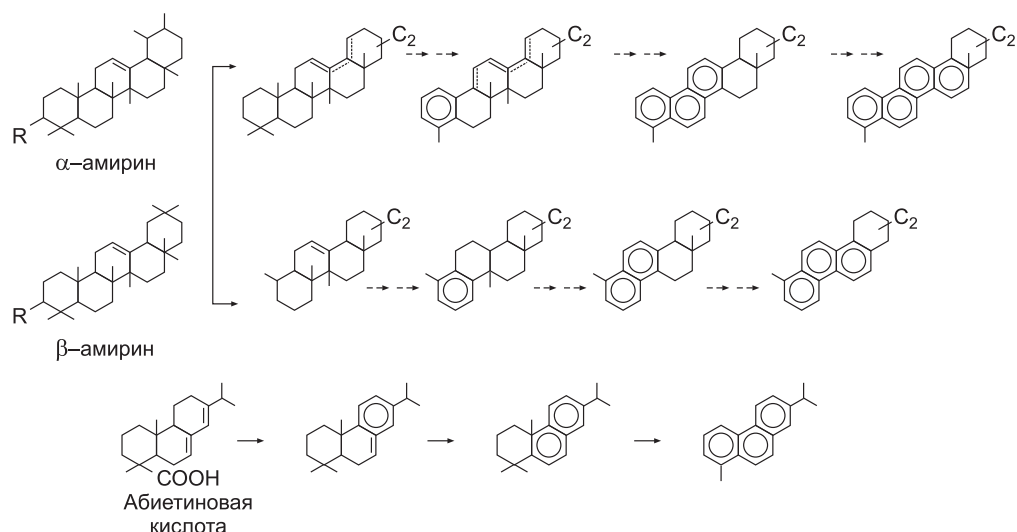


Рис. 1. Пути трансформации биотерпеноидов в ароматические соединения.

1988; Rullkotter et al., 1994]. Однако в нефтях присутствуют и более высокомолекулярные нафтеноароматические углеводороды, имеющие в молекуле до 6 насыщенных циклов [Hussler et al., 1984] с длинным алкильным заместителем или 1—4 метильными заместителями, связанных преимущественно с нафтеновыми кольцами. Предшественниками этих соединений могут являться поликадинены, из которых при термическом воздействии образуются кадинаны и секобикадинаны [Philp et al., 1992; Sosrowidjojo et al., 1996].

Доля нефтяных полицикланов, содержащих одновременно нафтеновые и ароматические циклы, может достигать 50 %. Несмотря на это, сведения об их распределениях в нефтях весьма ограничены и практически не используются в геохимических исследованиях ввиду сложности их выделения из нефти и разделения на узкие фракции сходного строения. Число возможных структурных изомеров гибридного строения значительно расширяется при увеличении числа насыщенных циклов в конденсированной би- и триароматической системе. Изучение нафтеноароматических соединений не утрачивает своей актуальности в связи с наличием в структуре этих углеводородов фрагментов, характерных для биомолекул и сохраняющихся в преобразованном ОВ.

Целью данной работы является выделение фракций нафтеноароматических УВ ряда бензола, нафталина и фенантрена из нефтей различных генетических типов и исследование их группового состава и молекулярно-массового распределения (ММР).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования явились нефти Западно-Сибирского, Тимано-Печорского, Северо-Кавказского и Паннонского (Сербия) нефтегазоносных бассейнов, отличающиеся глубиной и условиями залегания, возрастом нефтемещающих пород (табл. 1). Определение типов исходного ОВ, принимавшего участие в формировании этих нефтей, проведено на основе данных по составу насыщенных углеводородов (алканов, терпанов и стеранов) и описано в работах [Воронцовская и др., 2003; Головкин и др., 2006]. Для изучения нафтеноаренов нами отобраны нефти трех генотипов: морского, континентального и смешанного (см. табл. 1).

МЕТОДИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА

Выделение нафтеномоно- и нафтенобиаренов. Выделение концентратов моно-, би- и триароматических углеводородов проводили методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии из деасфальтизированных нефтей. В качестве адсорбента использовали нейтральный оксид алюминия активностью II по Брокману, а в качестве элюента — гексан. Объединение полученных элюатов проводили с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ), сравнивая значения R_f хроматографической зоны элюатов и индивидуальных соединений стандартной смеси. Последнюю готовили из четырех компонентов: *n*-гексилбензол, 1,6-диметилнафталин, фенантрен, хризен (20:5:3:1 по весу). Чистоту разделения фракции контролировали по УФ-спектрам, снятым на спектрофотометре UNICO-2804.

Таблица 1.

Характеристика объектов исследования

Месторождение	Глубина залега- ния, м	Возраст отложе- ний	Содержание в нефти, мас.%				Тип исходного ОВ
			цик- ланы	нафтен- бензолы	нафтен- нафталины	нафтен- фенантрены	
Западно-Сибирский НГБ							
Нивагальское	1840—1847	K	43.0	3.7	1.6	0.3	Морской
Тагринское	2182—2187	K	24.4	1.4	1.0	0.7	Смешанный
Северное	2134—2144	J ₃	43.1	4.5	3.0	0.4	Морской
Нивагальское	2728—2736	J ₃	34.3	4.9	4.0	0.6	»
Толпаровское	3216—3227	J ₁₇	29.3	1.3	0.8	0.4	Континентальный
Приколтогорское	3280—3292	J ₁₇	32.7	3.2	1.7	0.5	»
Герасимовское	2779—2791	PZ	37.5	5.3	2.5	4.4	Смешанный
Северо-Калиновое	3031—3044	PZ	36.4	4.9	3.6	0.4	Морской
Паннонский НГБ							
Сираково	1429—1436	N ₁	43.6	4.2	2.3	0.4	»
»	1440—1444	N ₁	42.3	4.6	1.6	0.2	»
»	1544—1548	N ₁	45.8	5.0	2.1	0.3	»
»	1701—1704	N ₁	44.1	5.2	1.6	0.2	»
»	1778—1782	N ₁	36.5	6.6	3.2	0.5	»
Брадарак-Малюревац	1804—1808	N ₁	36.6	5.7	3.1	0.4	»
»	1985—1989	N ₁	42.6	5.7	2.3	0.6	»
»	2156—2170	N ₁	33.6	11.9	6.3	2.0	»
Тимано-Печорский НГБ							
Верхнеомринское	942	D ₃	32.8	10.7	0.4	0.1	Смешанный
Нижнеомринское	950	D ₃	40.5	9.7	0.9	0.2	»
Западный Тэбук	1365	D ₃	37.2	11.5	0.8	0.1	»
Северо-Кавказский НГБ							
Троицко-Анастасьевское	200	N ₂	44.6	5.7	3.1	1.3	Морской
Старогрозненское	4469	N ₁	48.4	5.2	3.2	0.4	»

Экстракцию метанолом использовали для разделения концентратов аренов на фракции алкил- и циклоароматических (нафтеноаренов) углеводородов, методика которой показана в [А.с..., 1992].

Масс-спектральный анализ нафтеноароматических углеводородов. Состав и молекулярно-массовые распределения нафтеномоно-, нафтеноби- и нафтенотриароматических УВ определяли методом масс-спектрометрии на приборе МХ-1310 с прямым вводом пробы в ионизационную камеру. Масс-спектры регистрировали при максимальном значении полного ионного тока, при котором достигалась наибольшая полнота испарения. Энергия ионизирующих электронов 70 и 12 эВ. Обработку спектров, расчеты группового состава и молекулярно-массовых распределений компонентов изобарно-гомологических серий проводили по методике, описанной в работе [Головко и др., 2005].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Доля нафтенобензолов в различных нефтях колеблется от 15.1 до 39.6 мас.% на фракцию моноаренов. Содержание нафтенонафталинов составляет от 20.0 до 54.0 мас.% на фракцию биаренов, а нафтенофенантронов — от 45.3 до 61.1 мас.%.

Нафтеномоноарены. По данным масс-спектрального анализа в исследованных нефтях выявлены нафтенобензолы шести гомологических рядов общей формулы C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} , C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-14} , C_nH_{2n-16} , C_nH_{2n-18} , содержащие от 1 до 6 нафтеновых циклов (табл. 2).

По данным масс-спектрометрии установлено, что нафтеномоноарены содержат до 38 атомов углерода в алкильном обрамлении (рис. 2). С увеличением числа нафтеновых циклов в молекуле количество атомов углерода в алкильных заместителях уменьшается. Молекулярно-массовые распределения нафтеномоноаренов являются полимодальными. Изученные нефти различного генезиса и возраста отличаются по характеру ММР нафтеномоноаренов. В нефтях всех типов первый максимум ММР нафтеномоноаренов с одним и двумя нафтеновыми циклами приходится на соединения с 1—3 атомами углерода в алкильном окружении (см. рис. 2, а, б), а положение второго максимума имеет свои особенности.

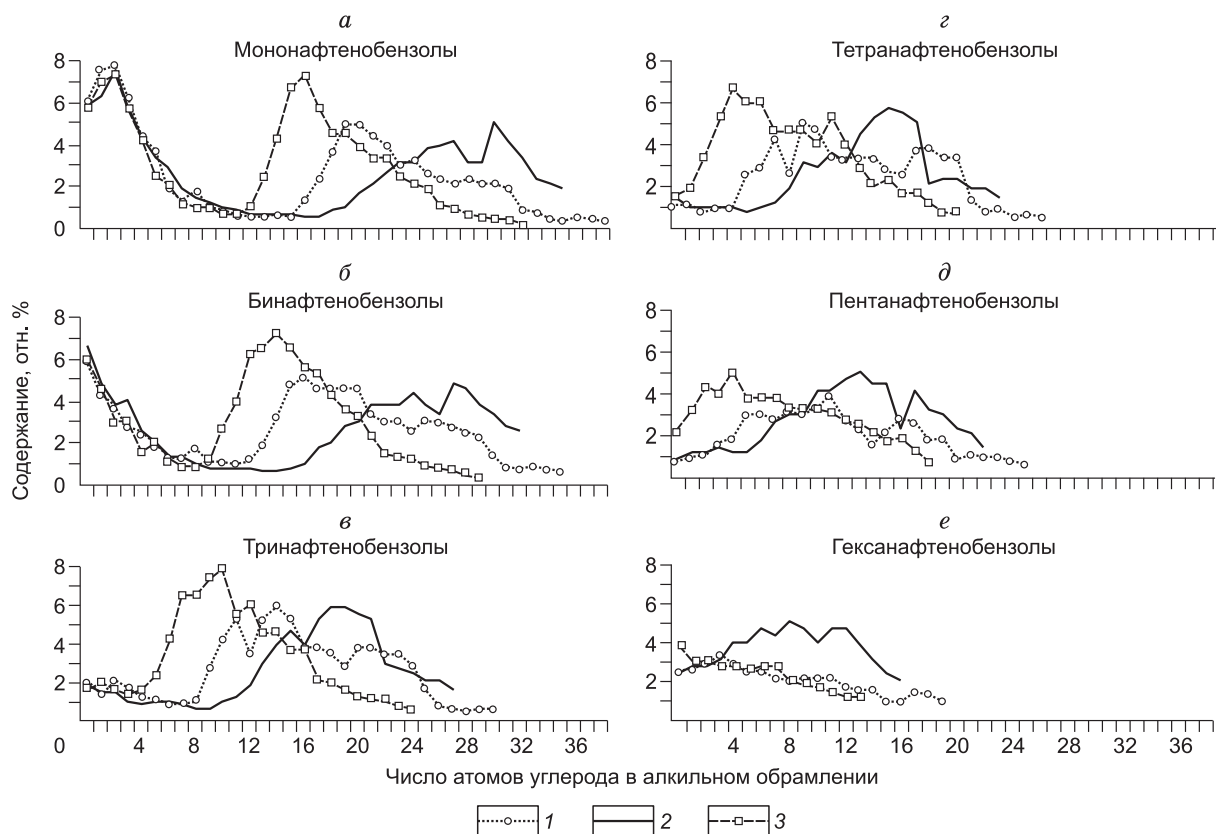


Рис. 2. ММР нафтеномоноаренов нефтей разного генезиса.

1 — тагринская нефть (смешанный тип ОВ), 2 — толпаровская (континентальный), 3 — северо-калиновская (морской).

Так, в нефтях, сформированных исходным органическим веществом смешанного типа, второй максимум ММР нафтеномоноаренов с 1—2 нафтеновыми циклами сдвинут в низкомолекулярную область относительно нефтей морского и континентального типов и приходится на соединения с 15—16 атомами углерода в алкильном обрамлении. Аналогично максимум ММР нафтенобензолов с 3—6 нафтеновыми циклами нефтей смешанного типа также сдвинут в низкомолекулярную область по сравнению с остальными нефтями (см. рис. 2, в—е).

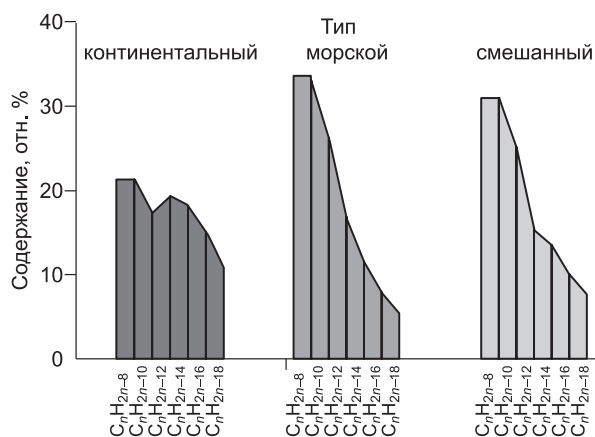
Особенности группового состава нафтеномоноаренов нефтей различной генетической природы были выявлены при сопоставительном анализе и показаны на рис. 3. В нефтях морского и смешанного типов преобладают бензоцикланы с одним и двумя насыщенными циклами в молекуле. Отличительной особенностью бензоцикланов нефтей континентального типа является то, что содержание структур с количеством циклов от 1 до 4 практически равно. Содержание нафтеномоноаренов уменьшается с увеличением числа нафтеновых колец в молекуле.

Повышенное содержание полинафтенозамещенных бензоцикланов в нефтях континентального типа может быть обусловлено значительным вкладом гумусового исходного ОВ. На приуроченность богатых полициклическими аренами скоплений к отложениям гумусового (или смешанного) типа ОВ указывалось в работе [Тиссо, 1981]. В то же время значительно более высокое содержание в остальных нефтях бензоцикланов с одним и двумя насыщенными циклами обязано повышенной доле сапропелевого ОВ.

Таблица 2. **Групповой состав нафтеномоноаренов нефтей Западной Сибири**

Месторождение	Глубина залегания, м	Содержание, отн. %					
		C_nH_{2n-8}	C_nH_{2n-10}	C_nH_{2n-12}	C_nH_{2n-14}	C_nH_{2n-16}	C_nH_{2n-18}
Нивагальское	1840—1847	33.2	25.3	16.9	11.7	7.6	5.4
Тагринское	2182—2187	28.2	23.8	17.4	14.5	9.3	6.9
Северное	2134—2144	35.0	26.6	15.8	11.0	6.7	4.8
Нивагальское	2728—2736	25.8	21.6	16.2	15.3	12.0	9.0
Северо-Калиновое	3031—3044	28.5	26.4	18.6	12.9	7.9	5.7
Толпаровское	3216—3227	20.3	16.8	20.0	17.8	14.4	10.8

Рис. 3. Групповой состав нафтенобензолов нефтей Западной Сибири.



Нафтенобиарены. В исследованных нефтях нафтенонафталины представлены соединениями с общими формулами C_nH_{2n-14} , C_nH_{2n-16} , C_nH_{2n-18} , C_nH_{2n-20} , C_nH_{2n-22} , C_nH_{2n-24} , содержащими от 1 до 6 нафтеновых циклов соответственно (табл. 3).

В алкильном обрамлении нафтенонафталинов содержится до 20 атомов углерода (рис. 4). По мере увеличения числа нафтеновых циклов количество атомов углерода в алкильном окружении сокращается до 12. ММР нафтенонафталинов нефтей различного типа не имеют столь существенных отличий как ММР нафтеномоноаренов.

Групповой состав нафтенонафталинов в нефтях разного генезиса имеет свои особенности. В нефтях континентального типа доминируют нафтенонафталины с одним насыщенным циклом. В нефтях,

Таблица 3. Групповой состав нафтенонафталинов

Месторождение	Глубина залегания, м	Содержание, отн. %					
		C_nH_{2n-14}	C_nH_{2n-16}	C_nH_{2n-18}	C_nH_{2n-20}	C_nH_{2n-22}	C_nH_{2n-24}
Нивагальское	1840—1847	24.1	21.4	15.1	19.7	11.3	8.4
Тагринское	2182—2187	25.2	25.4	18.6	14.4	9.3	7.1
Северное	2134—2144	19.3	19.2	15.9	20.8	13.9	10.9
Нивагальское	2728—2736	22.3	20.7	15.1	20.6	12.0	9.3
Герасимовское	2779—2791	23.8	23.5	19.3	16.8	9.0	7.6
Северо-Калиновое	3031—3044	19.2	20.2	16.7	20.8	13.3	9.7
Толпаровское	3216—3227	30.4	25.4	18.2	13.3	6.7	5.9
Сираково	1429—1436	21.7	23.7	18.2	14.4	11.7	10.3
»	1440—1444	19.1	26.8	17.2	13.1	14.6	9.3
»	1544—1548	20.8	31.0	21.8	12.9	16.9	13.9
»	1701—1704	26.7	31.0	17.1	11.7	6.4	7.0
»	1778—1782	26.0	24.3	19.3	11.3	10.5	8.6
Брадарак-Малюревац	1804—1808	30.7	26.0	12.5	12.8	9.9	8.1
»	1985—1989	34.6	26.5	12.6	11.3	7.9	7.2
»	2156—2170	24.2	25.2	19.8	15.6	9.3	5.8
Верхнеомринское	942	22.1	22.2	15.3	18.2	12.4	9.7
Нижнеомринское	950	24.0	19.3	9.7	19.6	13.4	14.1
Западный Тэбук	1365	19.7	20.3	16.3	20.1	13.7	9.8
Троицко-Анастасьевское	200	27.2	27.3	17.6	11.2	7.7	9.0
Старогрозненское	4469	30.3	26.5	12.2	12.8	9.2	9.0

Таблица 4. Групповой состав нафтенофенантронов

Месторождение	Глубина залегания, м	Содержание, отн. %		
		C_nH_{2n-20}	C_nH_{2n-22}	C_nH_{2n-24}
Нивагальское	2728—2736	47.1	33.5	19.5
Герасимовское	2779—2791	37.5	36.4	26.1
Сираково	1429—1436	25.9	36.5	37.7
»	1440—1444	52.9	29.9	17.3
»	1544—1548	47.9	28.4	23.7
»	1701—1704	38.9	31.6	29.6
»	1778—1782	31.8	37.4	30.8
Брадарак-Малюревац	1804—1808	28.5	33.1	38.4
»	1985—1989	44.4	36.0	19.6
Нижнеомринское	950	47.3	30.8	21.9
Западный Тэбук	1365	55.2	26.4	18.4
Троицко-Анастасьевское	200	44.3	34.6	21.1
Старогрозненское	4469	46.1	34.5	19.5

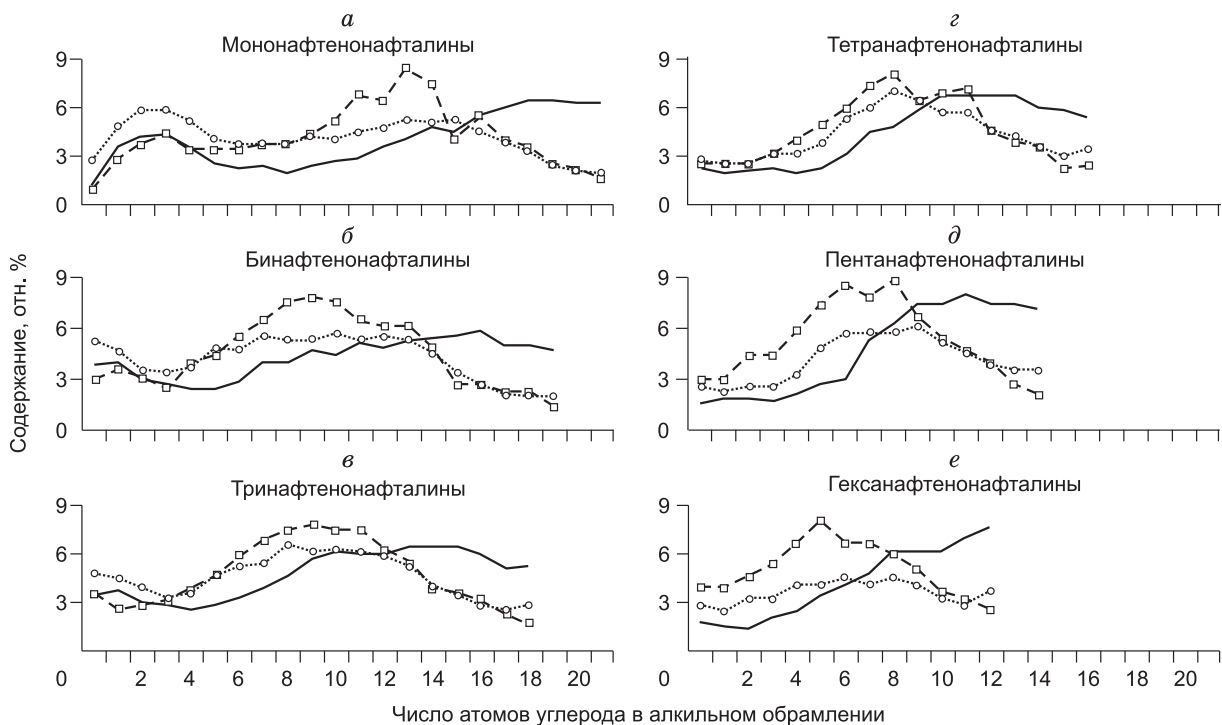


Рис. 4. ММР нафтенонафталинов нефтей разного генезиса.

Усл. обозн. см. на рис. 2.

сформированных из ОВ морского типа, преобладают структуры с одним и четырьмя насыщенными циклами (рис. 5).

Нафтенобиарены с одним насыщенным циклом преобладают в нефтях смешанного типа ОВ, второй менее ярко выраженный максимум приходится на структуры с четырьмя насыщенными циклами. Такой состав нафтенонафталинов в этих нефтях, вероятно, обусловлен тем, что в образовании этих нефтей участвовало ОВ гумусовой и сапропелевой природы.

Различия в составе и распределении нафтенозамещенных биаренов в изученных нефтях могут быть связаны не только с разной природой исходного ОВ, но и с разной степенью катагенной преобразованности. Соединения гибридного строения с двумя ароматическими циклами являются промежуточными на пути превращения исходных полицикланов в еще более дегидроароматизированные производные на стадии катагенетических преобразований углеводородных систем [Петров, 1984; ten Haven et al., 1988].

Нафтенотриарены, по данным масс-спектрального анализа, представлены соединениями с общими формулами C_nH_{2n-20} , C_nH_{2n-22} , C_nH_{2n-24} , содержащими от 1 до 3 нафтеновых циклов соответственно (табл. 4).

В алкильном обрамлении нафтенотриаренов содержится 15—19 атомов углерода (рис. 6). По мере увеличения числа нафтеновых циклов количество атомов углерода в алкильном окружении уменьшается. Различия в характере ММР нафтенотриаренов изученных нефтей, которые могли быть связаны с типом исходного ОВ, практически отсутствуют. Это, вероятно, может быть обусловлено тем, что в цепи преобразований они являются крайними, а также их сложной структурой.

Принимая во внимание, что предшественниками нафтенаренов являются полицикланы, был проведен сопоставительный анализ изменения содержания три-, тетра- и пентацикланов, би- и триароматических нафтенов (цикланов и нафтенаренов, содержа-

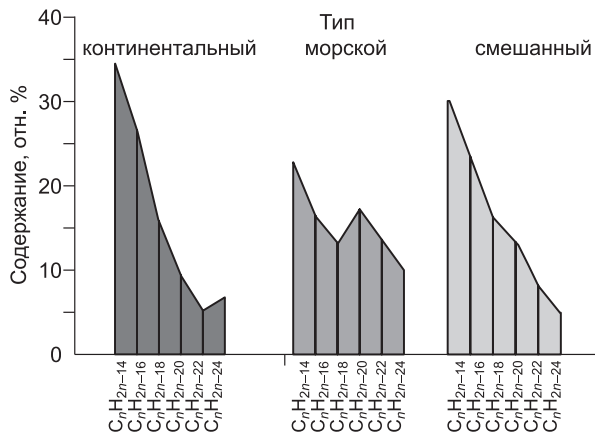


Рис. 5. Групповой состав нафтенонафталинов в нефтях Западной Сибири.

Рис. 6. ММР нафтенотриаренов в нефтях.

1 — нивагальская нефть (морской тип ОВ), 2 — герасимовская (континентальный).

щих в молекуле одинаковое общее количество циклов) в зависимости от глубины залегания на примере миоценовых нефтей двух многопластовых месторождений Паннонского бассейна (Сербия) (рис. 7).

В нефтях месторождения Брадарак-Малюревац, залегающих на больших глубинах, чем нефти Сираково, количество цикланов и нафтенаренов выше по сравнению с нефтями Сираково (см. табл. 1). Следует отметить значительный разброс по содержанию трицикланов в нефтях месторождения Сираково в зависимости от глубины залегания, тогда как количество тетра- и пентацикланов сохраняется примерно на одном уровне.

Сравнение изменения содержания соединений с тремя циклами в молекуле с глубиной залегания свидетельствует об антибатном изменении концентраций трицикланов и мононафтенонафталинов, т.е. при высоком количестве трицикланов содержание мононафтенобиаренов низкое. Аналогичная антибатная закономерность характерна для тетрацикланов и бинафтенонафталинов с четырьмя циклами в молекуле. Содержание мононафтенотриаренов изменяется симбатно с изменением тетрацикланов. Такие же закономерности выявлены и для соединений с пятью циклами в молекуле.

Концентрационные изменения в ряду цикланы > нафтеномоно- > нафтеноби- > нафтенотриарены могут быть обусловлены тем, что в условиях нефтеобразования происходит постепенная ароматизация колец тритерпеноидов в последовательности D → C → B → A с одновременной потерей алкильных заместителей [Петров, 1984], что приводит сначала к образованию нафтеномоноаренов, затем нафтеноби- и нафтенотриаренов.

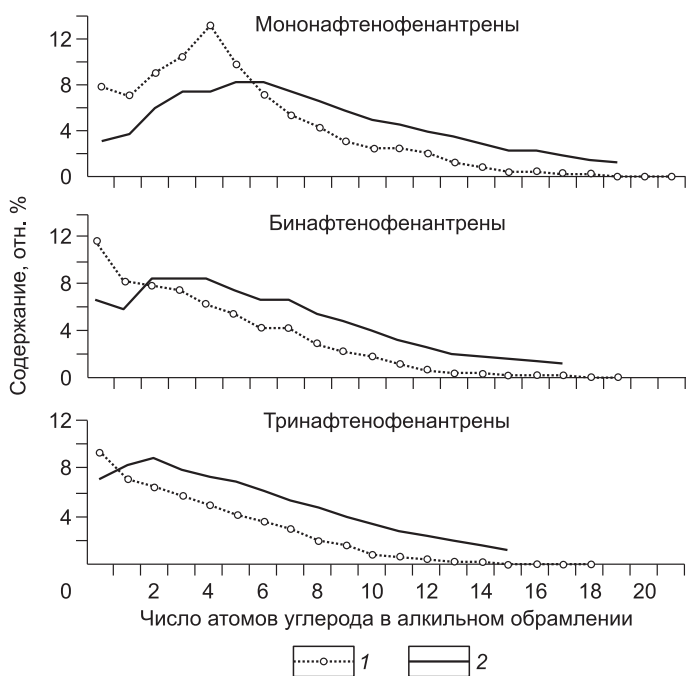


Рис. 7. Зависимость содержания цикланов и нафтенаренов от глубины залегания нефтей Паннонского бассейна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выделение и разделение нефтяных ароматических углеводородов на узкие фракции моно-, би- и триаренов, которые затем методом экстракции разделялись на алкил- и нафтеноароматические фракции, позволило методом масс-спектрометрии проанализировать групповой состав и молекулярно-массовые распределения нафтенобензолов, нафтенонафталинов и нафтенофенантренов.

Показано, что нафтенобензолы и нафтенонафталины содержат 1—6 нафтеновых циклов в молекуле, нафтенофенантрены — 1—3 нафтеновых цикла. Показано, что с увеличением числа циклов в молекулах нафтеноаренов уменьшается число атомов углерода в алкильном обрамлении. Количество атомов углерода в алкильном обрамлении нафтенобензолов достигает 38, нафтенонафталинов — 20, нафтенофенантренов — 19.

Выявлены особенности группового состава и ММР нафтеноаренов в нефтях, сформированных разнотипным исходным органическим веществом. Наиболее существенные различия в характере ММР в зависимости от типа исходного ОВ, принимавшего участие в формировании изученных нефтей, наблюдаются для нафтенобензолов.

Таким образом, изучение состава сложных гибридных соединений, имеющих в своем составе насыщенные и ароматические циклы, является источником дополнительной информации о путях формирования скоплений углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

А.с. № 1719388 СССР. Способ разделения фракций полициклических нефтяных аренов / Коржов Ю.В., Головки А.К. Оpubл. в БИ, 15.03.1992, № 10, 4 с.

Воронцовская Н.Г., Стоянович К., Певнева Г.С., Головки А.К., Йованчичевич Б. Углеводородный состав нефтей миоценовых отложений: Паннонский бассейн, депрессия Дрмно // Материалы V Международной конф. «Химия нефти и газа», Томск, Изд-во ИОА СО РАН, 2003, с. 139—142.

Головки А.К., Горбунова Л.В., Йованчичевич Б., Камьянов В.Ф., Стоянович К. Состав и структурные характеристики кайнозойских нефтей Паннонского бассейна (Югославия) // Нефтехимия, 2005, т. 45, № 3, с. 178—188.

Головки Ю.А., Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Головки А.К. Нефтяные нафтеномоно- и нафтенобиарены // Нефтехимия, 2006, т. 46, № 2, с. 89—99.

Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Петров Ал.А. Гексациклические моноароматические углеводороды нефти // Нефтехимия, 1983, т. 23, № 2, с. 152—159.

Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 263 с.

Тиссо Б., Велте Д. Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 500 с.

van Aarssen B.G.K., Cox H.C., Hoogendoorn P., de Leeuw J.W. A cadinene biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South East Asia // Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, v. 54, № 11, p. 3021—3031.

Bendoraitis J.G. Hydrocarbons of biogenic origin in petroleum-aromatic triterpenes and bicyclic sesquiterpenes // Adv. Org. Geochem., 1974, p. 209—224.

Brassell S.C., McEvoy J., Hoffmann C.F., Lamb N.A., Peakman T.M., Maxwell J.R. Isomerisation, rearrangement and aromatisation of steroids in distinguishing early stages of diagenesis // Org. Geochem., 1984, v. 6, p. 11—23.

Hauteville Y., Michels R., Malartre F., Trouiller A. Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France) // Org. Geochem., 2006, v. 37, № 5, p. 610—625.

ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Sinnighe Damste J.S., Schenck P.A., Palmer S.E., Zumbege J E. Applications of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environment // GSSP, 1988, № 40, p. 123—130.

Heidy M.E., Kaam-Peters V. A high resolution biomarker study of different lithofacies of organic sulfur-rich carbonate rocks of a Kimmerigian lagoon // Org. Geochem., 1998, v. 28, № 3/4, p. 151—177.

Hussler G., Connan J., Albrecht P. Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils // Org. Geochem., 1984, № 1, p. 39—49.

Ishiwatari R., Fukushima K. Generation of unsaturated and aromatic hydrocarbons by thermal alteration of young kerogen // Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, v. 43, № 8, p. 1343—1349.

Moldowan J.M., Fago F.I. Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum // Geochim. Cosmochim. Acta, 1988, v. 52, p. 1145—1154.

Philp R.P. Fossil fuel biomarkers. Applications and spectra. Amsterdam, Elsevier, 1985, 294 p.

Philp R.P., Chen J.H., Fu J.M., Sheng G.Y. A geochemical investigation of crude oils and source rocks from Biyang Basin, China // *Org. Geochem.*, 1992, № 6, p. 805—812.

Poinsot J., Adam P., Trendel J.M., Connan J., Albrecht P. Diagenesis of higher plant triterpenes in evaporitic sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, № 22, p. 4653—4461.

Prartono T., Wolff G.A. Organic geochemistry of lacustrine sediments: a record of the changing trophic status of Rostherne Mere, U.K. // *Org. Geochem.*, 1998, № 11, p. 729—747.

Radke M. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons // *Advances in petroleum geochemistry* / Eds. J. Brooks, D. Welte. London, Academic Press, 1987, p. 141—207.

Rinaldi G.G.L., Leopold V.M., Koons C.B. Presence of benzohopanes, monoaromatic 8,14-secohopanes and saturate hydrocarbons in petroleums from carbonate environments // *Geochemical biomarkers*, New York, Harwood Academic Publishers, 1988, p. 345—353.

Rullkotter T., Peakman T.M., ten Haven H.L. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry // *Org. Geochem.*, 1994, № 3, p. 215—233.

Simoneit B.R.T. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, v. 41, № 4, p. 463—476.

Sosrowidjojo I.B., Murray A.P., Alexander R., Kagi R.I., Summons R.E. Biscadinanes and related compounds as maturity indicators for oils and sediments // *Org. Geochem.*, 1996, № 1, p. 43—55.

Wakeman S.G., Schaffner C., Giger W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments.- II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, v. 44, p. 415—429.

*Рекомендована к печати 24 октября 2008 г.
В.А. Каширцевым*

*Поступила в редакцию
5 сентября 2008 г.*