

**БИОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ
ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ. СООБЩЕНИЕ 2. СМОЛЫ****Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин, Е.Ю. Коваленко**

Татьяна Викторовна Чешкова (ORCID 0000-0002-7761-6968)*, Татьяна Анатольевна Сагаченко (ORCID 0000-0003-1221-8456), Раиса Сергеевна Мин (ORCID 0000-0002-1019-3622), Елена Юрьевна Коваленко (ORCID 0000-0001-9224-1482)

Лаборатория гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: chtv12@mail.ru *, dissovet@ipc.tsc.ru, rsm@ipc.tsc.ru, kovalenko@ipc.tsc.ru

С использованием комплекса физико-химических методов исследования (элементный анализ, ИК-спектроскопия, селективная химическая деструкция сульфидных и эфирных связей, хроматомасс-спектрометрия) изучено влияние биогенного окисления тяжелой высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения аборигенной почвенной микрофлорой (лабораторный эксперимент) на состав и структуру ее смолистых компонентов. Установлено, что в процессе биодegradации в структуре смолистых веществ тяжелой высоковязкой нефти снижается доля алкильных фрагментов, возрастает условное содержание ароматических фрагментов и кислородсодержащих структур. Биодеструкция смол тяжелой нефти сопровождается изменением качественного и молекулярного состава соединений, связанных в их структуре через сульфидные и эфирные мостики. Среди соединений, идентифицированных в продуктах химической деструкции смол биодegradированной нефти, ниже доля ароматических углеводородов и выше относительное содержание гетероорганических соединений. Стабильным остается преобладание насыщенных углеводородов. В процессе биодegradации наиболее заметно изменяется молекулярный состав связанных n-алканов, n-алкилбензолов и нафталинов. Среди алканов, определенных в продуктах химической деструкции смол биодegradированной нефти, ниже относительное содержание углеводородов линейного строения, в составе которых выше доля высокомолекулярных соединений и гомологов с четным числом атомов углерода, среди нафталинов ниже относительное содержание наименее устойчивых к микробальному окислению гомологов C₀, C₁ и C₂ и выше доля гомологов C₃ и C₄. Моноалкилбензолы смол подвержены биоокислению во всем диапазоне числа атомов углерода. Полученная информация позволяет более детально оценить влияние процесса биодegradации на состав и структуру смол тяжелой высоковязкой нефти.

Ключевые слова: тяжелая нефть, почвенная микрофлора, биодegradация, смолы, асфальтены, структурно-групповой состав хемолиз, состав связанных фрагментов

**BIOGENIC OXIDATION OF RESIN-ASPHALTENE COMPONENTS
OF HEAVY OIL –PART 2: RESINS****T.V. Cheshkova, T.A. Sagachenko, R.S. Min, E.Yu. Kovalenko**

Tatyana V. Cheshkova (ORCID 0000-0002-7761-6968)*, Tatyana A. Sagachenko (ORCID 0000-0003-1221-8456), Raisa S. Min (ORCID 0000-0002-1019-3622), Elena Yu. Kovalenko (ORCID 0000-0001-9224-1482)

Laboratory of Heteroorganic Petroleum Compounds, Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: chtv12@mail.ru*, dissovet@ipc.tsc.ru, rsm@ipc.tsc.ru, kovalenko@ipc.tsc.ru

An effect of biogenic oxidation of heavy high-viscosity oil from the Ashalchinskoye oilfield by native soil microflora (laboratory experiment) on the composition and structure of its resin components is investigated by using a complex of physicochemical research methods (elemental analysis, IR spectroscopy, selective chemical cleavage of sulfide and ether bonds, gas chromatography-mass spectrometry). It has been found out that the share of alkyl fragments decreases, while the conventional content of aromatic fragments and oxygen-containing structures increases in the structure of resin heavy high-viscosity oil substances in the course of biodegradation. The biodegradation of resins heavy oil is accompanied by changes in the qualitative and molecular compositions of the compounds bound in their structure through sulfide and ether bridges. The share of aromatic hydrocarbons is lower, while the relative content of heteroorganic compounds is higher in the compounds identified in the products of chemical destruction of biodegraded oil resins. The predominance of saturated hydrocarbons remains stable. The molecular composition of bound n-alkanes, n-alkylbenzenes, and naphthalenes changes most noticeably in the course of biodegradation. The relative content of linear hydrocarbons is lower in the alkanes determined in the products of chemical degradation of resins of the biodegraded oil. The share of macromolecular compounds and homologues with an even number of carbon atoms is higher in linear hydrocarbons. In naphthalenes, the relative content of the least resistant to microbial oxidation naphthalene and its C₁ and C₂ homologues is lower, while the share of C₃ and C₄ homologues is higher. Monoalkylbenzenes of resins are subject to biooxidation in the entire range of the number of carbon atoms. The obtained information allows a more detailed assessment of the influence of the biodegradation process on the composition and structure of heavy high-viscosity oil resins.

Key words: heavy oil, soil microflora, biodegradation, resins, asphaltenes, structural group composition, chemical destruction, composition of bound fragments

Для цитирования:

Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Коваленко Е.Ю. Биогенное окисление смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти. Сообщение 2. Смолы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 119–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.13t.

For citation:

Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S., Kovalenko E.Yu. Biogenic oxidation of resin-asphaltene components of heavy oil – Part 2: Resins. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 119–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.13t.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением исследований по влиянию биодegradации на состав и структуру высокомолекулярных гетероатомных компонентов тяжелых нефтей, результаты которых имеют важное значение для решения прикладных проблем нефтехимии, связанных с добычей, транспортировкой и переработкой тяжелого углеводородного сырья [1-9]. В предыдущем сообщении приведены результаты изучения состава фрагментов, связанных через эфирные и сульфидные мостики в структуре макромолекул асфальтенов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения до и после ее биодegradации аборигенной почвенной микрофлорой в лабораторных условиях. В предлагаемой работе выявлена направленность изменения относительного содержания различных типов структурных фрагментов в макромолекулах смол тяжелой ашальчинской нефти в процессе ее биодокисления. Получены данные о составе серо- и

эфирсвязанных соединений в составе макромолекул смолистых веществ исходной и биодegradированной нефти.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объект исследования – смолы, выделенные из битуминозной нефти Ашальчинского месторождения (Республика Татарстан, Россия) до и после ее биодegradации аборигенной почвенной микрофлорой в лабораторных условиях [9].

Для выделения смол деасфальтенизированные нефти разделяли колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографией на силикагеле АСК (0,25-0,50 мм) на масла и смолы. Масла элюировали смесью *n*-гексана и бензола в объемном отношении 7:3, смолы – смесью этанола и бензола в объемном отношении 1:1 [10]. Согласно данным, приведенным в [9], биодеструкция смол в условиях опыта составила 85,6%.

Для сравнительной характеристики образцов смол исходной (С) и биодegradированной

нефти (СБ) использовали данные определения элементного состава, результаты ИК-Фурье спектроскопии и селективной химической деструкции.

Содержание С, Н, S, N определяли на автоматическом анализаторе «Vario EL Cube». Абсолютная погрешность анализа для каждого определяемого элемента не превышала $\pm 0,1\%$.

ИК спектры регистрировали с помощью FT-IR спектрометра «Nicolet 5700» в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$. Анализировали пленки, полученные из раствора CHCl_3 .

Для оценки условного содержания структурных фрагментов в макромолекулах смол исходной и биodeградированной нефти из ИК спектров, обработанных с помощью программного обеспечения OMNIC 7.3., рассчитывали спектральные коэффициенты:

$C_1 = D1600/D720$; $C_2 = (D720+D1380)/D1600$; $C_3 = D1380/D1465$; $C_4 = D1710/D1465$; $C_5 = D1030/D1465$, которые являются отношением оптических плотностей полос поглощения на частотах 1710, 1600, 1465, 1380, 1030 и 720 см^{-1} и отражают, соответственно, относительное содержание в макроструктуре САВ ароматических фрагментов (C_1), долю алифатических фрагментов (C_2) и степень их разветвленности (C_3), а также долю фрагментов, содержащих карбонильную (C_4) и сульфоксидную (C_5) функциональные группы [11, 12].

Разрушение сульфидных и эфирных мостиков в образцах С и СБ осуществляли с помощью бориды никеля и трибромида бора [13, 14], применение которых позволяет в мягких условиях разрушать связи углерод-сера в сульфидах и углерод-кислород в простых и/или сложных эфирах.

Жидкие продукты селективных реакций разделяли на силикагеле АСК (100/160) на неполярную и полярную фракции, применяя для десорбции алкилбромидов смеси *n*-гексана и бензола (7:3 по объему) и спирта и бензола (1:1 по объему), а для десорбции растворимых продуктов десульфуризации – смеси *n*-гексана и бензола (1:1 по объему) и метанола и хлороформа (1:4 по объему). Алкилбромиды неполярной фракции восстанавливали алюмогидридом лития. Продукты восстановления алкилбромидов и неполярную фракцию продуктов десульфуризации анализировали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) на магнитном хроматомасс-спектрометре Thermo Scientific DFS [14, 15].

Для разделения соединений использовали кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной DB-5MS фазой толщиной 0,25 мкм. Режим работы

хроматографа: газ-носитель – гелий при постоянном расходе 0,8 мл/мин. Программа термостата: начальная температура $80\text{ }^\circ\text{C}$ (3 мин), подъем до $300\text{ }^\circ\text{C}$ ($4\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$), выдержка при конечной температуре – 30 мин. Режим работы масс-спектрометра: метод ионизации – электронный удар при энергии ионизирующих электронов 70 Эв, температура ионизационной камеры $250\text{ }^\circ\text{C}$. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс от 50 до 500 а.е.м. Обработку масс-спектральных данных проводили с помощью программы Xcalibur. Для идентификации индивидуальных соединений использовали литературные данные и компьютерную библиотеку масс-спектров Национального института стандартов и технологий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, отличительной особенностью смол биodeградированной нефти является более низкое значение параметра Н/С и более высокое содержание кислорода. Снижение атомного отношения Н/С вероятнее всего обусловлено деструкцией ациклических фрагментов в структуре макромолекул смол [9], а существенный рост содержания кислорода свидетельствует об участии смол в процессе микробиологического окисления.

Таблица 1

Характеристика смол до и после биodeградации
Table 1. Characterization of resins before and after biodegradation

Образец	Содержание, % мас.					Н/С _{ат}
	С	Н	N	S	O	
С	78,87	8,65	1,52	5,35	5,61	1,33
СБ	73,11	6,79	0,89	4,88	14,33	1,11

Из обзора ИК спектров следует [16], что в структуре обоих образцов смол присутствуют алифатические ($2925, 2854, 1454, 1377\text{ см}^{-1}$) и ароматические ($3060, 1602, 870-746\text{ см}^{-1}$) фрагменты и фрагменты, содержащие сульфоксидную группу (1036 см^{-1}). В ИК спектре смол биodeградированной нефти дополнительно проявляются полосы поглощения сульфонов (при 1124 см^{-1}) и карбонильной группы алифатических кислот (при 1722 см^{-1}), возрастает интенсивность С–О–С «эфирной полосы» ($1300-1100\text{ см}^{-1}$) и шире становится полоса поглощения гидроксильных групп в области 3400 см^{-1} .

Сопоставительный анализ данных, приведенных в табл. 2, показал, что биodeградация оказывает существенное влияние на количественное распределение и состав структурных фрагментов в

макромолекулах смол. Так в СБ условное содержание ароматических фрагментов (C_1) выше, а условное содержание алифатических фрагментов (C_2) ниже, чем в С.

Таблица 2

Характеристика смол по данным ИК-Фурье спектроскопии

Table 2. Characterization of resins according to FT-IR spectroscopy

Образцы	Спектральные показатели*				
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
С	2,044	2,484	0,615	-	0,370
СБ	2,218	2,153	0,689	1,147	0,336

Примечание: * $C_1 = D1600/D720$; $C_2 = (D720+D1380)/D1600$; $C_3 = D1380/D1465$; $C_4 = D1710/D1465$; $C_5 = D1030/D1465$
 Note: * $C_1 = D1600/D720$; $C_2 = (D720+D1380)/D1600$; $C_3 = D1380/D1465$; $C_4 = D1710/D1465$; $C_5 = D1030/D1465$

При этом в алкильных заместителях СБ возрастает доля терминальных метильных групп (C_3), то есть возрастает степень их разветвленности. Смолы биodeградированной нефти являются более окисленными. В их составе заметно увеличивается доля структурных фрагментов, содержащих карбонильную группу (C_4). Снижение относительного содержания сульфоксидных групп в образце

СБ может быть связано с особенностями структуры исходных С, которые влияют на биодоступность С-S связей в их макромолекулах.

Более широкий набор кислородсодержащих фрагментов в структуре смол биodeградированной нефти и высокое значение параметра C_4 указывают на окислительный характер процессов, протекающих при биodeградации их макромолекул.

По данным ГХ-МС анализа в структуре С среди обоих типов связанных соединений присутствуют *n*-алканы, алканы разветвленного строения, в том числе изопреноиды (пристан, фитан), *n*-алкилциклопентаны, *n*-алкилциклогексаны, гопаны, *n*-алкилбензолы, *n*-алкилтолуолы, фенилалканы с различным положением фенильного заместителя, нафталины, фенантрены и дибензотиофены (табл. 3).

Среди серосвязанных фрагментов дополнительно идентифицированы пальмитиновая и стеариновая кислоты, а среди эфирсвязанных фрагментов – бициклические сульфиды. Особенностью СБ является отсутствие в составе продуктов их химической деструкции моноциклических алканов, появление *n*-алкенов (табл. 3) и существенное увеличение набора серосвязанных *n*-алкановых кислот (рис. 1).

Таблица 3

Состав жидких продуктов химической деструкции эфирных (С-О) и сульфидных (С-S) связей в молекулах смол исходной и биodeградированной нефти

Table 3. Composition of liquid products of chemical destruction of ether (C-O) and sulfide (C-S) bonds in resins molecules of original and biodegraded oil

Соединение, m/z	Смолы			
	исходные		биodeградированные	
	С-О	С-S	С-О	С-S
Алифатические углеводороды				
<i>n</i> -алк-1-ены, 55	не иден.	не иден.	$C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$	$C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$
<i>n</i> -алканы, 57, 71	$C_{12}-C_{29}$	$C_{14}-C_{30}$	$C_{14}-C_{34}$	$C_{14}-C_{31}$
метилалканы, 57, 71	$C_{13}-C_{26}$	$C_{16}-C_{30}$	$C_{16}-C_{28}$	$C_{16}-C_{30}$
изопреноидные алканы	$C_{18}-C_{20}$	$C_{18}-C_{20}$	$C_{18}-C_{20}$	$C_{18}-C_{20}$
<i>n</i> -алкилциклопентаны, 68, 69	$C_{13}-C_{23}$	$C_{12}-C_{24}$	не иден.	не иден.
<i>n</i> -алкилциклогексаны, 82, 83	$C_{13}-C_{26}$	$C_{12}-C_{24}$	не иден.	не иден.
гопаны, 191	$C_{27}, C_{29}-C_{32}$	$C_{27}, C_{29}-C_{35}$	$C_{27}, C_{29}-C_{32}$	$C_{27}, C_{29}-C_{35}$
Ароматические углеводороды				
<i>n</i> -алкилбензолы, 92	$C_{12}-C_{26}$	$C_{16}-C_{28}$	$C_{16}-C_{27}$	$C_{15}-C_{23}$
<i>n</i> -алкилтолуолы, 105	$C_{12}-C_{24}$	$C_{16}-C_{26}$	$C_{16}-C_{25}$	$C_{17}-C_{22}$
фенилалканы, 91	$C_{17}-C_{19}$	$C_{17}-C_{19}$	$C_{17}-C_{19}$	$C_{17}-C_{19}$
нафталины, 128 +14	C_0-C_3	C_0-C_3	C_1-C_4	C_2-C_4
фенантрены, 178+14	C_0-C_3	C_0-C_4	C_0-C_3	C_0-C_4
Гетероорганические соединения				
дибензотиофены, 184+14	C_0-C_1	C_0-C_3	C_0-C_1	C_0-C_3
бициклические сульфиды, 183	$C_{13}-C_{22}$	не иден.	не иден.	не иден.
<i>n</i> -алкановые кислоты, 60	не иден.	C_{16}, C_{18}	не иден.	$C_{16}-C_{31}$

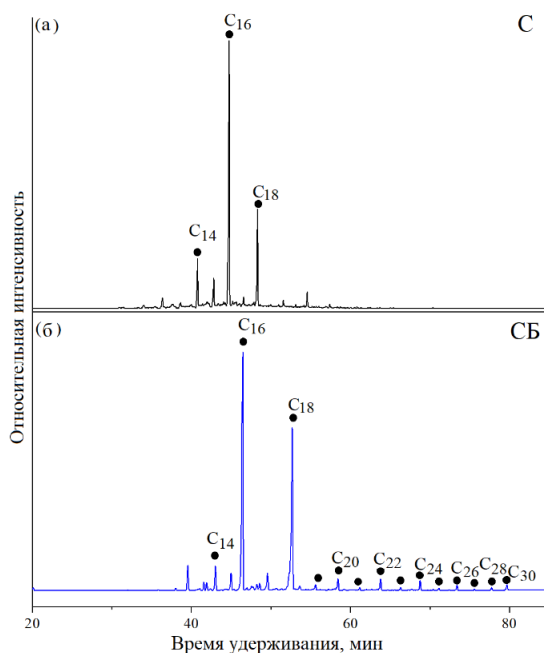


Рис. 1. Масс-хроматограмма продуктов деструкции связей C-S в молекулах исходных С (а) и бидеградированных СБ (б) смол по m/z 60

Fig. 1. Mass chromatogram of the products of destruction of C-S bonds in the molecules of the initial C (a) and biodegraded RB (b) resins at m/z 60

К отличительным особенностям СБ следует отнести и отсутствие бициклических сульфидов в продуктах деструкции эфирных связей, которое может быть обусловлено их биологическим окислением до сульфоксидов и сульфонов. Образование сульфонов подтверждается появлением полосы поглощения сульфо-группы в ИК-спектре СБ.

Среди соединений, идентифицированных в продуктах химической деструкции СБ, преобладают насыщенные углеводороды (УВ), заметно ниже доля ароматических углеводородов (АУ) и выше доля гетероорганических соединений (ГОС) (табл. 4).

Влияние биодegradации на состав связанных фрагментов наиболее заметно проявляется для серосвязанных и эфиросвязанных алканов, представленных линейными, разветвленными и изопреноидными структурами, моноалкилбензолов и соединений нафталинового ряда - наименее устойчивых к биодegradации ароматических структур [17]. Изменения, наблюдаемые для насыщенных углеводородов, аналогичны их изменениям в структуре асфальтенов (сообщение 1). Из сравнения соответствующих масс-хроматограмм (рис. 2, 3) следует, что в процессе биодegradации содержание обоих типов связанных *n*-алканов в структуре макромолекул смол уменьшается на фоне увеличения концентрации разветвленных структур (рис. 2а, 2б и 3а, 3б).

Таблица 4

Содержание соединений в продуктах химической деструкции эфирных (C-O) и сульфидных (C-S) мостиков в смолах до и после биодegradации
Table 4. The content of compounds in the products of chemical degradation of ether (C-O) and sulfide (C-S) bridges of resins before and after biodegradation

	Образец	Содержание, % мас.		
		ГОС	АУ	УВ
C-O	С	3,8	7,9	88,3
	СБ	10,3	4,5	85,1
C-S	С	1,9	5,2	93,0
	СБ	6,6	2,2	91,2

Примечание: УВ - углеводороды, АУ - ароматические углеводороды, ГОС - гетероорганические соединения
Note: HC - hydrocarbons, AU - aromatic hydrocarbons, GOS - heteroorganic compounds

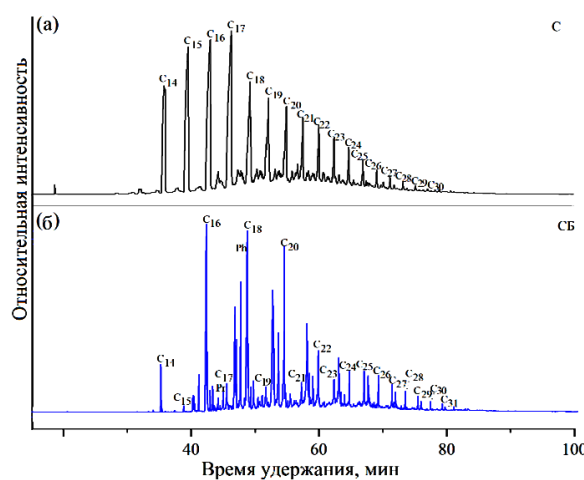


Рис. 2. Масс-хроматограмма продуктов деструкции связей C-S в молекулах С (а) и СБ (б) по фрагментному иону m/z 71
Fig. 2. Mass chromatogram of the products of C-S bond cleavage in R (a) and RB (b) molecules at m/z 71

В составе *n*-алканов возрастает доля высокомолекулярных соединений и доля гомологов с четным числом атомов углерода в цепи.

Характер изменения масс-хроматограмм *n*-алкилбензолов, связанных в макромолекулах смол через кислород и серу, свидетельствует, что моноалкилбензолы смол подвержены биоокислению во всем диапазоне числа атомов углерода. В составе продуктов химической деструкции СБ не идентифицирован незамещенный нафталин, заметно ниже относительное содержание C_1 - и C_2 -алкилнафталинов и выше доля три- и тетраалкилзамещенных нафталинов. Такие особенности состава нафталинов, связанных в структуре С и СБ, могут быть обусловлены как различной биодоступностью, так и устойчивостью идентифицированных соединений к биодegradации. По данным [17, 18] устойчивость алкилнафталинов к биодegradации усиливается с увеличением числа алкильных заме-

стителей. Известно также, что три- и тетразамещенные алкилгомологи нафталина более устойчивы к микробиологическому окислению чем голая ядерная и моно- и диалкилзамещенные структуры [19, 20].

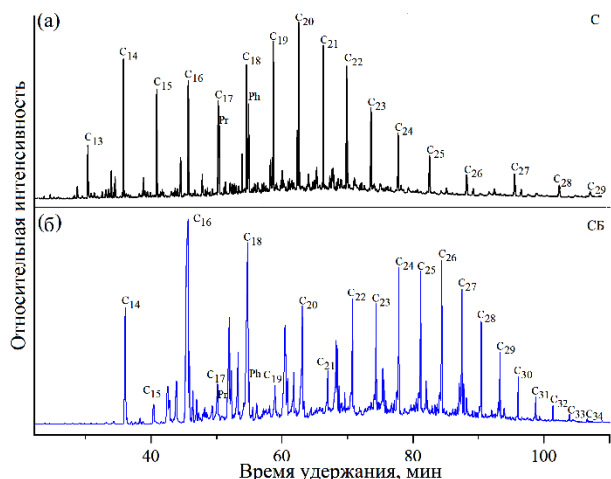


Рис. 3. Масс-хроматограмма продуктов деструкции связей С-О в молекулах С (а) и СБ (б) по фрагментному иону m/z 71
 Fig. 3. Mass chromatogram of the products of C-O bond cleavage in R (a) and RB (б) molecules at m/z 71

ВЫВОДЫ

Выявлена направленность изменения относительного содержания и состава различных типов структурных фрагментов в макромолекулах смол тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в процессе ее биоокисления аборигенной почвенной микрофлорой грунта в лабораторных условиях.

Установлено, что:

- в процессе биodeградации в структуре смолистых веществ снижается доля алкильных фрагментов, возрастает условное содержание ароматических фрагментов и кислородсодержащих структур;

- биодеструкция смол сопровождается изменением качественного и молекулярного состава соединений, связанных в их структуре через сульфидные и эфирные мостики;

- в составе соединений, идентифицированных в продуктах химической деструкции биоокисленного образца, ниже доля ароматических углеводородов и выше относительное содержание гетероорганических соединений. Стабильным остается преобладание насыщенных углеводородов;

- в процессе биodeградации наиболее заметно изменяется молекулярный состав связанных алканов, моноалкилбензолов и углеводородов ряда нафталинов. В составе эфирсвязанных и серосвязанных алканов биомодифицированных смол ниже содержание углеводородов линейного строения и выше доля разветвленных структур. Среди *n*-алканов выше относительное содержание высокомолекулярных гомологов и гомологов с четным числом атомов углерода. Среди нафталинов ниже относительное содержание наименее устойчивых к микробиальному окислению гомологов C_0 , C_1 и C_2 и выше доля три- и тетраалкилзамещенных структур. Моноалкилбензолы смол подвержены биоокислению во всем диапазоне числа алкильных атомов углерода.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6.).

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

The work was carried out within the framework of the state task of the IHN SB RAS, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (R&D 121031200185-6.).

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Acevedo S., Castillo J.** Asphaltenes: Aggregates in terms of A1 and A2 or island and archipelago structures. *ACS Omega*. 2023. N 8. P. 4453–4471. DOI: 10.1021/acsomega.2c06362.
2. **Fang P., Wu J., Chen F., Wang Y., Wang X., Liu K., Zhou M.** The hysteresis of asphaltene-trapped saturated hydrocarbons during thermal evolution. *Fuel*. 2022. V. 329. P. 125374–125384. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125374.
3. **Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Grinko A.A.** Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water. *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 6. P. 668–674. DOI: 10.1134/S096554412006002X.
4. **Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К.** Термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей при температуре 120 °С. *Журн. Сибир. фед. ун-та. Химия*. 2019. № 12. С. 101–117. DOI: 10.17516/1998-2836-0110.

REFERENCES

1. **Acevedo S., Castillo J.** Asphaltenes: Aggregates in terms of A1 and A2 or island and archipelago structures. *ACS Omega*. 2023. N 8. P. 4453–4471. DOI: 10.1021/acsomega.2c06362.
2. **Fang P., Wu J., Chen F., Wang Y., Wang X., Liu K., Zhou M.** The hysteresis of asphaltene-trapped saturated hydrocarbons during thermal evolution. *Fuel*. 2022. V. 329. P. 125374–125384. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125374.
3. **Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Grinko A.A.** Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water. *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 6. P. 668–674. DOI: 10.1134/S096554412006002X.
4. **Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K.** Thermal transformations of asphaltenes in heavy oils at a temperature of 120 °C. *Zhurn. Sibir. Fed. Univ. Khimiya*. 2019. N 12. P. 101–117 (in Russian). DOI: 10.17516/1998-2836-0110.

5. **Филатов Д.А., Гулая Е.В., Сваровская Л.И., Алтунина Л.К.** Биохимическое окисление высоковязкой нефти аборигенной почвенной микрофлорой. *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 1. С. 64–69. DOI: 10.7868/S0028242113010048.
6. **Филатов Д.А., Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головкин А.К., Алтунина Л.К.** Микробное окисление высоковязкой нефти и ее высокомолекулярных гетероорганических соединений в почве. *Биотехнология*. 2014. Т. 30. № 4. С. 74–82.
7. **Filatov D.A., Kopytov M.A., Ovsyannikova V.S., Elchaninova E.A.** Microbiological oxidation of high viscosity bitumen in soil. *Euras. Chem.-Technol. J.* 2018. V. 20. N 2. P. 159–168. DOI: 10.18321/ectj692.
8. **Миллер В.К., Иванова Л.В., Мансур Г., Уэртас Будилова С.К., Кошелев В.Н., Примерова О.В.** Структурные особенности смол и асфальтенов нефтей месторождений Удмуртии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 113–118. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6370.
9. **Филатов Д.А., Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головкин А.К., Алтунина Л.К.** Биогенное окисление высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения и ее гетероорганических соединений. *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 4. С. 386–393. DOI: 10.7868/S0028242117040050.
10. **Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В.** Химия нефти и газа. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние. 1981. 358 с.
11. **Стрельникова Е.Б., Серебренникова О.В., Рябова Н.В.** Типизация нефтей юго-востока Западной Сибири по данным ИК-спектроскопии. *Нефтехимия*. 2008. Т. 48. № 6. С. 418–425.
12. **Каюкова Г. П., Михайлова А. Н., Косачев И. П., Ескин А.А., Морозов В.И.** Влияние природных минералов – пирита и гематита на преобразование органического вещества доманиковой породы в гидротермальных процессах. *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 1. С. 28–38. DOI: 10.1134/S0028242119010088.
13. **Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P.** Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages. *Energy Fuels*. 1997. V. 11. N 6. P. 1171–1187. DOI: 10.1021/ef970027c.
14. **Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S.** Resins and Asphaltenes of Light and Heavy Oils: their Composition and Structure. *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 7971–798. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00285.
15. **Сергун В.П., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.** Состав низкомолекулярных соединений асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское. *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 2. С. 83–87. DOI: 10.7868/S0028242114020087.
16. **Тарасевич Б.Н.** ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ. 2012. 54 с.
17. **Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M.** The Biomarker Guide. Cambridge: Cambridge University Press. 2005.
18. **Rowland S.J., Alexander R., Kagi R.I., Jones D.M.** Microbial degradation of aromatic components of crude oils: A comparison of laboratory and field observations. *Organic Geochem.* 1986. V. 9. P. 153–161. DOI: 10.1016/0146-6380(86)90065-3.
19. **Fishe S.J., Alexander R., Kagi R.I.** Biodegradation of alkyl-naphthalenes in sediments adjacent to an off-shore petroleum production platform. *Polycycl. Arom. Comp.* 1996. V. 11. 1–4. DOI: 10.1080/10406639608544647.
20. **Filatov D.A., Kopytov M.A., Ovsyannikova V.S., Elchaninova E.A.** Oxidation of a mixture of polyaromatic hydrocarbons by a mixed culture of hydrocarbon-oxidizing microorganisms. *Euras. Chem.-Technol. J.* 2021. V. 23. N 1. P. 59–65. DOI: 10.18321/ectj1034.
5. **Filatov D.A., Gulaya E.V., Svarovskaya L.I., Altunina L.K.** Biochemical oxidation of high-viscosity oil by indigenous soil microflora. *Petrol. Chem.* 2013. V. 53. N 1. P. 59–64. DOI: 10.1134/S0965544113010040.
6. **Filatov D.A., Krivtsov E.B., Sviridenko N.N., Golovko A.K., Altunina L.K.** Microbial oxidation of high-viscosity oil and its high-molecular heteroorganic compounds in soil. *Biotechnol.* 2014. N 4. P. 74–82 (in Russian).
7. **Filatov D.A., Kopytov M.A., Ovsyannikova V.S., Elchaninova E.A.** Microbiological oxidation of high viscosity bitumen in soil. *Euras. Chem.-Technol. J.* 2018. V. 20. N 2. P. 159–168. DOI: 10.18321/ectj692.
8. **Miller V.K., Ivanova L.V., Mansur G., Uertas Budilova S.K., Koshelev V.N., Primerova O.V.** The structural features of resins and asphaltenes of crude oils from Udmurtia oilfields. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 113–118 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6370.
9. **Filatov D.A., Krivtsov E.B., Sviridenko N.N., Golovko A.K., Altunina L.K.** Biogenic oxidation of the high-viscosity oil the Ashal'chinskoe field hetero compounds. *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 8. P. 649–656. DOI: 10.1134/S0965544117080059.
10. **Bogomolov A.I., Gaile A.A., Gromova V.V.** Chemistry of oil and gas. L.: Khimiya. Leningr. otd-nie. 1981. 358 p. (in Russian).
11. **Strel'nikova E.B., Serebrennikova O.V., Ryabova N.V.** Classification of jurassic oils from southeastern West Siberia by IR data. *Petrol. Chem.* 2008. V. 48. N 6. P. 420–427. DOI: 10.1134/S0965544108060030.
12. **Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Morozov V.I., Eskin A.A.** Effect of the natural minerals pyrite and hematite on the transformation of Domani rock organic matter in hydrothermal processes. *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. 24–33. DOI: 10.1134/S0965544119010080.
13. **Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P.** Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages. *Energy Fuels*. 1997. V. 11. N 6. P. 1171–1187. DOI: 10.1021/ef970027c.
14. **Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S.** Resins and Asphaltenes of Light and Heavy Oils: their Composition and Structure. *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 7971–798. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00285.
15. **Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S.** Low-molecular-mass asphaltene compounds from Usa heavy oil. *Petrol. Chem.* 2014. V. 54. N 2. P. 83–87. DOI: 10.1134/S096554411402008X.
16. **Tarasevich B.N.** IR spectra of the main classes of organic compounds. М.: МГУ. 2012. 54 p. (in Russian).
17. **Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M.** The Biomarker Guide. Cambridge: Cambridge University Press. 2005.
18. **Rowland S.J., Alexander R., Kagi R.I., Jones D.M.** Microbial degradation of aromatic components of crude oils: A comparison of laboratory and field observations. *Organic Geochem.* 1986. V. 9. P. 153–161. DOI: 10.1016/0146-6380(86)90065-3.
19. **Fishe S.J., Alexander R., Kagi R.I.** Biodegradation of alkyl-naphthalenes in sediments adjacent to an off-shore petroleum production platform. *Polycycl. Arom. Comp.* 1996. V. 11. 1–4. DOI: 10.1080/10406639608544647.
20. **Filatov D.A., Kopytov M.A., Ovsyannikova V.S., Elchaninova E.A.** Oxidation of a mixture of polyaromatic hydrocarbons by a mixed culture of hydrocarbon-oxidizing microorganisms. *Euras. Chem.-Technol. J.* 2021. V. 23. N 1. P. 59–65. DOI: 10.18321/ectj1034.

Поступила в редакцию (Received) 07.07.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 26.07.2023