

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АДАМАНТАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_{10} – C_{14} В СОСТАВЕ ВЫСОКОВЯЗКИХ НАФТЕНОВЫХ НЕФТЕЙ

© 2023 г. М. Г. Кульков^{1,3,*}, Г. Т. Салахидинова^{1,3}, Э. А. Вторушина^{2,3},
Р. И. Бутырин^{1,3}, А. Э. Алиев¹

¹АУ Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпилемана,
Ханты-Мансийск, 628007 Россия

²ООО Тюменский нефтяной научный центр, Тюмень, 625048 Россия

³Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, 628012 Россия

*E-mail: mgk83@bk.ru

Поступила в редакцию 24 июля 2023 г.

После доработки 7 ноября 2023 г.

Принята к публикации 4 декабря 2023 г.

Методом комплексообразования с тиокарбамидом проведена обработка парафино-нафтеновых фракций (т. кип. до 310°C) трех высоковязких нафтеновых нефтей, относящихся к типам Б¹ и Б² по классификации Ал. А. Петрова. По особенностям молекулярного состава полициклических углеводородов-биомаркеров и адамантанов C_{11} – C_{13} выбранных нефтей определен преимущественно морской генотип их исходного органического вещества (ОВ) и глинистый состав нефтематеринских пород; при этом в составе одного из образцов обнаружены маркеры, отражающие некоторый вклад террагенных компонентов в нефтематеринское ОВ. Показано, что все нефти образованы в условиях главной зоны нефтеобразования и предположительно подвергались микробальной трансформации в залежах. Выполнено сравнительное исследование состава адамантановых углеводородов C_{10} – C_{14} в исходной парафино-нафтеновой фракции, образовавшемся тиокарбамидном аддукте, а также в фильтрате (после выделения аддукта) каждого из образцов нефти. Условия проведенного эксперимента обеспечили степень концентрирования адамантана в аддукте более чем в 100 раз, что позволило определить его содержание в нефти количественно и, используя его как внутренний стандарт, оценить содержание в нефти алкиладамантанов C_{11} – C_{14} . Показано, что среди адамантанов C_{10} – C_{14} способность к образованию аддукта селективна; при этом коэффициенты извлечения отдельных компонентов различны. Найденные с учетом коэффициентов извлечения концентрации адамантана в расчете на нефть составили $(2.7\text{--}7.6) \times 10^{-3}$ мас. %, для суммы адамантанов C_{10} – C_{14} – $(87\text{--}267) \times 10^{-3}$ мас. %. В ходе идентификации адамантановых углеводородов (УВ) в исходных парафино-нафтеновых фракциях, аддуктах и фильтратах выявлен ряд других трицикланов (возможных предшественников алкиладамантанов), а также декалиновых УВ, для которых, как и в случае с адамантанами, прослеживается селективная способность к комплексообразованию с тиокарбамидом.

Ключевые слова: нафтеновая нефть, адамантаны, парафино-нафтеновая фракция, комплексообразование с тиокарбамидом, аддукт, коэффициент извлечения, трицикланы, декалины, углеводороды-биомаркеры

DOI: 10.31857/S0028242123050039, **EDN:** RVAXSG

Изучение УВ ряда адамантана с алмазоподобной структурой молекулы, определяющей их уникальные и весьма полезные физико-химические свойства, актуально с момента обнаружения их в нефтях С. Ландой и В. Махачеком в 1930-х гг. [1–2]. Такая особая молекулярная структура адамантанов обуславливает их перспективность в качестве

сырья для фармацевтического синтеза, полифункциональных добавок, повышающих устойчивость к окислению, термостабильность, электроизолирующие свойства масел, смазочных материалов, полимеров, а также производства топливных смесей с улучшенными техническими и эксплуатационными свойствами [3–8]. С другой стороны, ада-

Таблица 1. Сведения о содержании адамантана и алкиладамантанов в нефтях разных месторождений по литературным данным, мас. % (на нефть)

Месторождение	Адамантан	Адамантаны $\Sigma(C_{10}-C_{14})$	Лит. источник
Ромашкинское ¹	0.0001	–	
Сураханы ² , Понка ³	0.0004	–	
Балахано-Сабунчино-Раманы ²	0.001	–	
	0.0013	–	[2]
Зыбза-Глубокий Яр ¹	0.005	–	
Мартыши ⁴	0.0066	–	
Годонинское ⁵	0.02–0.03	–	
Русское ¹	0.03	–	[10]
Ярудейское ¹	–	0.002*	[11]
Тенгиз ⁴	–	0.01*	
Fort Worth Basin ³	–	0.0199	[12]
Талаканское ¹ , Иреляхское ¹	–	0.04	[13]
Fort Worth Basin ³	–	0.2306	[12]
Мастахское ¹	–	0.28	[13]

*По сумме компонентов $C_{10}-C_{13}$; ¹ Россия, ² Азербайджан, ³ США, ⁴ Казахстан, ⁵ Чехия; «–» – нет данных.

мантановые УВ находят все большее применение в геохимических исследованиях газоконденсатов и нефтей, в значительной степени преобразованных процессами биodeградации, где традиционные углеводороды-биомаркеры дискриминированы или вовсе отсутствуют [9].

Наряду с существующими каталитическими и синтетическими способами получения адамантана, алкиладамантанов и их более высокомолекулярных производных [2] остается актуальной и количественная оценка содержания и распределения адамантаноидов в природных источниках, таких как нефть. Считается, что концентрация адамантанов в нефти определяется ее химической природой и наиболее высока в нефтях нафтенового типа [2]. Так, по литературным данным, содержание самого адамантана и суммы адамантанов состава $C_{10}-C_{14}$ в нефтях различных нефтегазоносных бассейнов может составлять 0.0001–0.03 и 0.002–0.28 мас. % соответственно (табл. 1).

Известно [14, 17], что адамантаны состава $C_{10}-C_{14}$ преимущественно содержатся в дизельной фракции нефти с диапазоном кипения 180–287°C, в связи с чем на первом этапе пробоподготовки обычно отгоняют из нефти соответствующую дистиллятную фракцию. При этом, по некоторым сведениям [2, 10, 11], перегонка с водяным паром считается более эффективной, чем прямая перегонка

ка при атмосферном давлении. Мешающие ароматические соединения в нефти или дистиллятных фракциях удаляют с помощью колоночной или высокоэффективной жидкостной хроматографии на силикагеле [14, 18, 19] с получением парафинонафтеновой фракции, в которой содержатся искомые адамантаноиды.

На втором этапе для концентрирования адамантанов применяются два наиболее известных метода – комплексообразование (аддуктообразование) с тиокарбамидом и термодиффузия [2, 9, 10, 14, 15, 20]. Также имеются сведения о ряде иных способов концентрирования, в основном для высокомолекулярных адамантановых УВ – пиролизическая очистка с последующей колоночной и высокоэффективной колоночной хроматографией [21], извлечение комплексообразованием с β -циклодекстрином [18], конкурентная адсорбция/десорбция на колонке с силикагелевым и цеолитовым адсорбентами [12].

В ходе подготовки нефтей для ХМС-анализа любым из вышерассмотренных методов необходимо принимать во внимание возможность изменения исходного состава адамантановых УВ (изменение соотношений или потеря отдельных компонентов) в получаемых концентратах. Кроме того, в опубликованной литературе зачастую отсутствует подробная информация о способах количественного

расчета содержания адамантаноидов в нефти, что вызывает затруднения в сравнительной оценке данных из разных источников. Обозначенные вопросы обуславливают актуальность работ, связанных с количественным анализом адамантаноидов C_{10} – C_{14} в нефтях, исходя из специфики пробоподготовки.

Цель настоящей работы – исследование состава и особенностей извлечения адамантанов C_{10} – C_{14} при обработке парафино-нафтеновых фракций нефти тиокарбамидом, а также выработка методического подхода к количественной оценке их содержания в расчете на нефть.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были взяты два образца высоковязких нафтеновых нефтей из залежей покурской свиты (апт-альб-сеноманские отложения) месторождений, расположенных на территории Ханты-Мансийского АО-Югры (ХМАО) – образец № 1, образец № 2 и нефть Нафталанского месторождения (коммерческий продукт, свободно реализуемый в розничной торговле) – образец № 3. Перед исследованием образцы нефти были обезвожены.

С помощью автоматического плотномера/вискозиметра Штабингера SVM 3001 (Anton Paar, Австрия) и установки для криоскопического определения молекулярной массы КРИОН–1 (Термекс, Россия), для образцов нефти были измерены соответствующие физико-химических параметры.

Препаративное концентрирование адамантановых УВ выполняли следующим образом. На первом этапе отгоняли дистиллят, выкипающий до 310°C , методом разгонки по Энглеру на автоматическом аппарате Diana 700 (Anton Paar, Австрия). Дистиллят деароматизировали методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ) на силикагеле – элюировали парафино-нафтеновую фракцию дистиллята (далее ПНФ/д) смесью петролейный эфир 40–70/толуол (6 : 1 по объему) до появления люминесценции элюата под УФ-светом. Чистоту ПНФ/д дополнительно контролировали по показателю преломления (n_D^{20}), который для всех трех образцов не превысил значения 1.4694.

Полученные на первом этапе ПНФ/д нефтей разделяли на две части методом комплексообразования с тиокарбамидом [10, 20]: «концентрат»,

обогащенный УВ адамантанового ряда (компоненты, образовавшие аддукт с тиокарбамидом), и «фильтрат» (компоненты, полностью или частично не образовавшие аддукт). Для этого к 10 г ПНФ/д каждого образца, последовательно добавляли 1 г метанола и 1 г тиокарбамида при постоянном помешивании, обеспечив, таким образом, массовое соотношение ПНФ : метанол : тиокарбамид = 10 : 1 : 1. Приготовленную реакционную смесь герметично закрывали и перемешивали на шейкере при комнатной температуре в течение 3 ч. Образовавшийся твердый комплекс УВ и тиокарбамида фильтровали через воронку Шотта (пор. 16 мкм) с последующей промывкой холодным ($-(15-20^{\circ}\text{C})$) *n*-пентаном. Фильтрат собирали в отдельные емкости и упаривали растворитель. Отфильтрованный твердый аддукт просушивали под вакуумом от остатков *n*-пентана (15 мин) и помещали в делительную воронку, где выполняли его разложение добавлением горячей воды. Высвободившийся УВ-концентрат трижды экстрагировали смесью *n*-пентана и воды (3 : 1), упаривали растворитель и рассчитывали его выход (мас. %) на ПНФ/д.

ПНФ/д и выделенные из них концентраты и фильтраты перерастворяли в *n*-гексане до концентрации 10 мг/см^3 и анализировали их молекулярный состав с помощью хромато-масс-спектрометра Trace 1310/TSQ 8000EVO (Thermo Fisher Scientific, США). Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка TG-5MS 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм; режим программирования температуры термостата – от 60°C , изотерма 1 мин, далее нагрев со скоростью 4°C/мин до 300°C , изотерма 40 мин; газ-носитель гелий при постоянной скорости потока 1 мл/мин; ввод пробы с делением потока (split) в соотношении 1/10; объем вводимой пробы 1 мкл; температура испарителя хроматографа 310°C , температура интерфейса хроматограф/масс-спектрометр 300°C ; ионизация электронами при энергии 70 эВ; температура источника ионизации 200°C ; скорость сканирования 0.2 с/скан. Масс-хроматограммы регистрировали в режиме сканирования по полному ионному току (ТИС) с регистрацией образующихся ионов в диапазоне m/z 45–550. С помощью программы XCalibur 4.0 выполняли селективную реконструкцию масс-хроматограмм по сумме характеристических ионов адамантанов состава C_{10} – C_{14} – m/z 136 + 135 + 149 + 163 + 177. Иден-

Таблица 2. Основные физико-химические параметры нефтей

Образец	Плотность, г/см ³	Кин. вязкость, мм ² /с	Мол. масса, г/моль	Выход, мас. % на нефть			
				ПНФ/о	смола	асфальтенов	дист. до 310°C
Образец № 1	0.922	237	336	36.5	14.2	0.3	26.4
Образец № 2	0.956	2033	424	24.8	20.4	1.4	12.4
Образец № 3	0.926	133	302	48.2	11.6	0.5	29.4

тификацию компонентов выполняли с помощью библиотеки масс-спектров NIST'2017, известных индексов удерживания (индекса Ковача) и сведений из научных источников [14, 22, 23]. Для всех рассматриваемых УВ адамантанового ряда за величину интенсивности сигнала принимали значение площадей их пиков на реконструированных масс-хроматограммах, а для адамантана – дополнительно площадь пика по ТИС хроматограмме и суммарную площадь пиков ТИС хроматограммы.

Дополнительно, для определения химического типа исследуемых нефтей (по классификации Ал.А. Петрова [24]), вероятной природы генерировавшего их ОВ, условий его фоссилизации и степени катагенеза, а также воздействия процессов биодеградации, выполнен ХМС-анализ общих парафино-нафтеновых фракций нефтей (далее ПНФ/о), выделенных из исходных образцов нефти колоночной ЖАХ на силикагеле по методике [25], после предварительной деасфальтизации *n*-пентаном. Полученные ПНФ/о растворяли в *n*-гексане (10 мг/см) и анализировали в условиях аналогичных описанным выше для ПНФ/д, концентратов и фильтратов методом. Кроме того, в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM) по *m/z* 217, 218 и *m/z* 191, 177 регистрировали соответствующие тетрациклические (прегнаны C₂₁–C₂₂ и стераны C₂₇–C₃₀) и пентациклические (гопаны C₂₇–C₃₅) УВ-биомаркеры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические параметры и геохимические особенности исследованных образцов нафтеновых нефтей

По результатам измерения основных физико-химических параметров все образцы нефти ха-

рактеризуются высокими значениями плотности, кинематической вязкости и молекулярной массы (табл. 2), при этом максимальные значения данных параметров определены в образце нефти № 2, с наибольшим количеством смолисто-асфальтеновых веществ и минимальным содержанием ПНФ/о и дистиллята, выкипающего до 310°C. Образцы № 1 и № 3, в целом, более близки между собой в отличие от образца № 2.

Анализ масс-хроматограмм ПНФ/о по полному ионному току (рис. 1а) показал, что по химической классификации нефтей Ал.А. Петрова [24], образцы № 1 и № 3 относятся к типу Б², а образец № 2 – к типу Б¹.

С геохимических позиций, все изученные нефти происходят из ОВ преимущественно аквагенного генезиса (рис. 1, табл. 3), что прослеживается по соотношениям изопреноидных алканов пристан/фитан (П/Ф) и стеранов (C₂₇ : C₂₈ : C₂₉), наличию в их составе 24-пропилхолестана (C₃₀), прегнанов, хейлантанов [26–28], а также по адамантановым индексам C₁₁/C₁₃ и C₁₂/C₁₃ [15]. Вместе с тем, в составе образца № 3 был идентифицирован олеанан, являющийся маркером высших растений [26], что наряду с более высоким значением отношения П/Ф и небольшому преобладанию стеранов C₂₉ над C₂₇, вероятно отражает привнесение континентального ОВ в бассейн седиментации при формировании исходного ОВ данной нефти.

В образце нефти № 2 идентифицированы деметилированные гопаны – 25-норметилгопаны C₂₇–C₃₄, происхождение которых обычно связывают с процессами микробиального окисления нефтей в залежи [26, 29]; вместе с тем в литературе описаны случаи обнаружения их в недеградированных нефтях и экстрактах нефтематеринских пород [30], что оставляет вопросы генезиса 25-нор-

Таблица 3. Значения молекулярных геохимических параметров ПНФ/о нефтей

Параметр	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
П/Ф	0.78	–	1.72
TRI : STER : PENT, %	9 : 33 : 58	10 : 47 : 43	7 : 50 : 43
$C_{27} : C_{28} : C_{29}$, %	43 : 26 : 31	39 : 31 : 30	33 : 32 : 36
Диа/Рег	0.68	0.67	0.49
C_{11}/C_{13}	0.67	0.43	0.52
C_{12}/C_{13}	2.1	2.8	2.4
C_{35}/C_{34}	0.55	1.38	0.57
Γ_{29}/Γ_{30}	0.50	0.57	0.56
Кзр ¹	0.66	0.60	0.62
Кзр ²	0.65	0.59	0.65
$\Gamma_{31} 22S/(S + R)$	0.55	0.57	0.56
Ts/Tm	1.31	1.18	1.07
Кзр ^{МА} , %	50.5	37.4	41.9
Кзр ^{ЭА} , %	16.9	12.2	16.8

Расшифровка индексов: П/Ф = пристан/фитан; TRI : STER : PENT – соотношение трициклических терпанов (хейлантанов), стеранов и пентациклических терпанов (гопанов); $C_{27} : C_{28} : C_{29}$ – относительное содержание стеранов; Диа/Рег = $C_{27}13\beta17\alpha20(S + R)/(C_{27}5\alpha 14\beta17\beta20(S + R) + C_{27}5\alpha14\alpha17\alpha20(S + R))$; C_{11}/C_{13} = Σ метиладамантанов/ Σ триметиладамантанов; C_{12}/C_{13} = Σ диметиладамантанов/ Σ триметиладамантанов; C_{35}/C_{34} = гомогопаны $C_{35}(22S + R)/C_{34}(22S + R)$; Γ_{29}/Γ_{30} = норгопан C_{29} /гопан C_{30} ; Кзр¹ = стераны $C_{29}\alpha\alpha 20S/C_{29}\alpha\alpha 20(S + R)$; Кзр² = стераны $C_{29}20R \beta\beta/C_{29}20R(\beta\beta + \alpha\alpha)$; $\Gamma_{31} 22S/(S + R)$ = гомогопаны $C_{31} 22S/(22S + 22R)$; Ts/Tm = $C_{27} 18\alpha$ триснорнеогопан/ $C_{27} 17\alpha$ трисноргопан, Кзр^{МА} = $1-MA/(1-MA + 2-MA) \times 100\%$, Кзр^{ЭА} = $1-ЭА/(1-ЭА + 2-ЭА) \times 100\%$ – метил- и этиладамантановые индексы соответственно.

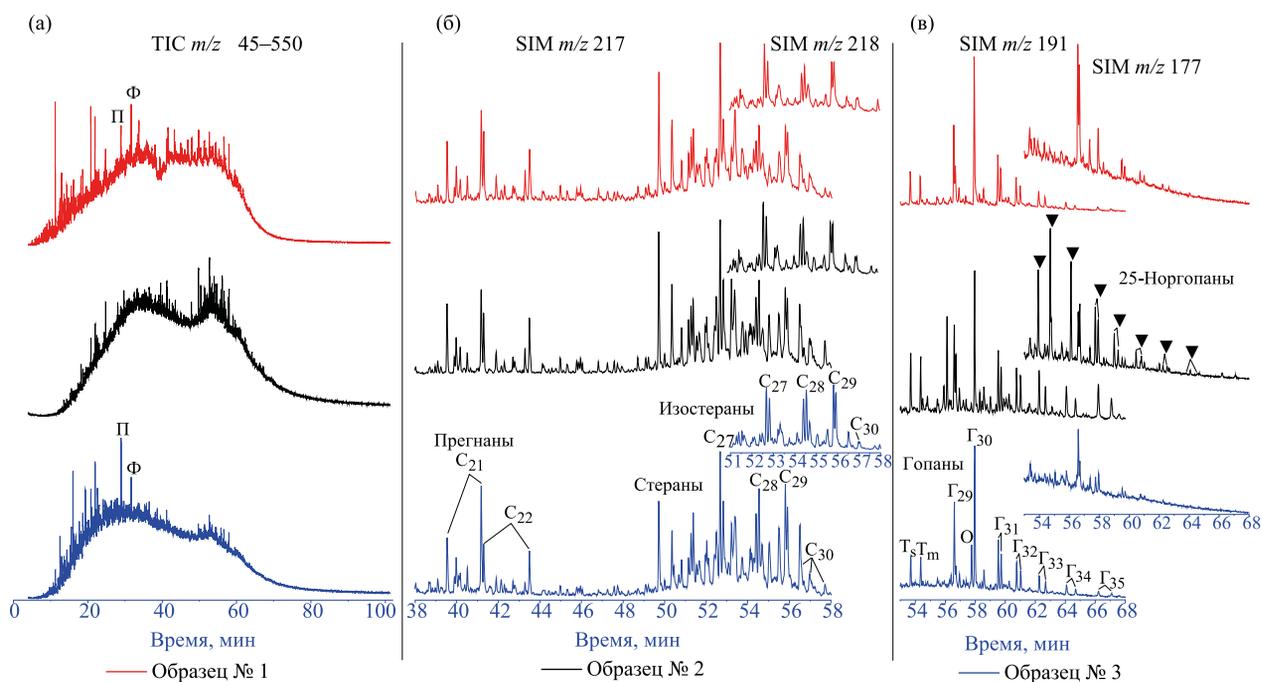


Рис. 1. Масс-хроматограммы по полному ионному току (ТIC) m/z 45–550, масс-фрагментограммы (SIM) тетрациклических m/z 217, 218 и пентациклических m/z 191, 177 углеводородов ПНФ/о нефтей. Обозначения: Ts – 18 α (H)-22,29,30-триснорнеогопан; Tm – 17 α (H)-22,29,30-трисноргопан; Γ_{29} – 17 α (H),21 β (H)-30-норгопан; Γ_{30} – 17 α (H),21 β (H)-гопан; Γ_{31} – Γ_{35} – гомогопаны C_{31} – C_{35} ; O – олеанан.

Таблица 4. Результаты препаративного концентрирования адамантовых УВ C_{10} – C_{14} из нефтей для ХМС анализа

Образец	Выход ПНФ/д ($\omega_{\text{ПНФ/д}}$), мас. % на нефть	Выход тиокарбамидного «концентрата» ($\omega_{\text{К}}$), мас. % на ПНФ/д (мас. % на нефть)
Образец № 1	19.4	2.34 (0.45)
Образец № 2	7.3	1.54 (0.11)
Образец № 3	23.4	1.83 (0.43)

гопанов открытыми. Предполагается, что в процессе биodeградации происходит микробильное деметилирование гопанов путем отрыва метильной группы у атома C_{10} , приводящее к образованию 25-норгопанов [29], что вероятно искажает нативное соотношение исходных гопаноидов в образцах нефти, подвергшихся данному воздействию. В связи с этим, не исключая также и возможность поступления 25-норгопанов из альтернативных источников, для образца нефти № 2 характеристика геохимических особенностей по молекулярным гопановым соотношениям (C_{29} – C_{35} -гопаны) не приводится.

Для образцов № 1 и № 3 значения соотношений перегруппированных и регулярных стеранов (Диа/Рег), триснорнеогопана и трисноргопана (Ts/Tm), а также адиантана и гопана (Γ_{29}/Γ_{30}) могут указывать на глинистый состав нефтематеринских пород, а по соотношению гомогопанов C_{35}/C_{34} предполагаются восстановительные обстановки фоссиллизации исходного ОВ [26]. Генерацию нефти для образца № 2 также в глинистых толщах можно предположить по параметрам Диа/Рег и Ts/Tm.

Значения стеранового параметра зрелости исследованных нефтей $K_{\text{зр}}$ указывают на достижение в них термодинамического равновесия R- и S-эпимеров стеранов C_{29} , изомерные соотношения R- и S-эпимеров гопанов C_{31} во всех нефтях и $\alpha\alpha$ и $\beta\beta$ -эпимеров стеранов C_{29} ($K_{\text{зр}}^2$) в образцах № 1 и № 3 также близки к равновесию [26]. В образце № 2 значения параметра зрелости $K_{\text{зр}}^2$ немного понижены (0.59). Значения адамантановых индексов $K_{\text{зр}}^{\text{МА}}$ и $K_{\text{зр}}^{\text{ЭА}}$ в изученной выборке образцов изменяются подобно значениям параметра $K_{\text{зр}}^1$. Значения терпанового показателя Ts/Tm во всех нефтях больше 1. С учетом отмеченных катагенетических характеристик нефтей, их нафтеновый тип (отсутствие нормальных алканов) и наличие 25-норгопанов в образце № 2 более вероятно объясняется процес-

сами микробильного окисления данных нефтей в залежах, а не генерацией их слабо преобразованным ОВ [15].

Результаты концентрирования и идентификации адамантанов C_{10} – C_{14} и других полициклонафтенных в составе нефтяных фракций до и после обработки тиокарбамидом

В табл. 4 представлены результаты препаративного концентрирования адамантовых УВ из дистиллятной фракции (до 310°C) исследованных образцов нефти, которые были использованы для количественного определения адамантановых УВ состава C_{10} – C_{14} .

На масс-хроматограммах по суммарному ионному току m/z 135 + 136 + 149 + 163 + 177 ПНФ/д каждого образца нефти было идентифицировано 20 адамантоидов с числом атомов углерода от 10 до 14 (пики с номерами от 1 до 20 (рис. 2, табл. 5), только 7 из которых, включая адамантан, были обнаружены на масс-хроматограммах тиокарбамидных «концентратов», выделенных из ПНФ/д. Это указывает селективное образование аддукта алкиладамантанами C_{10} – C_{14} , причем у разных компонентов доля, образовавшая аддукт, различна.

$$RI = 100 \times \left[\frac{\lg(t_{R(x)}) - \lg(t_{R(n)})}{\lg(t_{R(n+1)}) - \lg(t_{R(n)})} + n \right]. \quad (1)$$

О том, что только определенные алкиладамантаны могут образовать комплекс с тиокарбамидом, ранее сообщалось в монографии [2], где автор объясняет избирательность соответствием размера поперечного сечения молекулы УВ и диаметра канала кристаллической решетки образуемого тиокарбамидного комплекса. Так, по данным [2], ориенти-

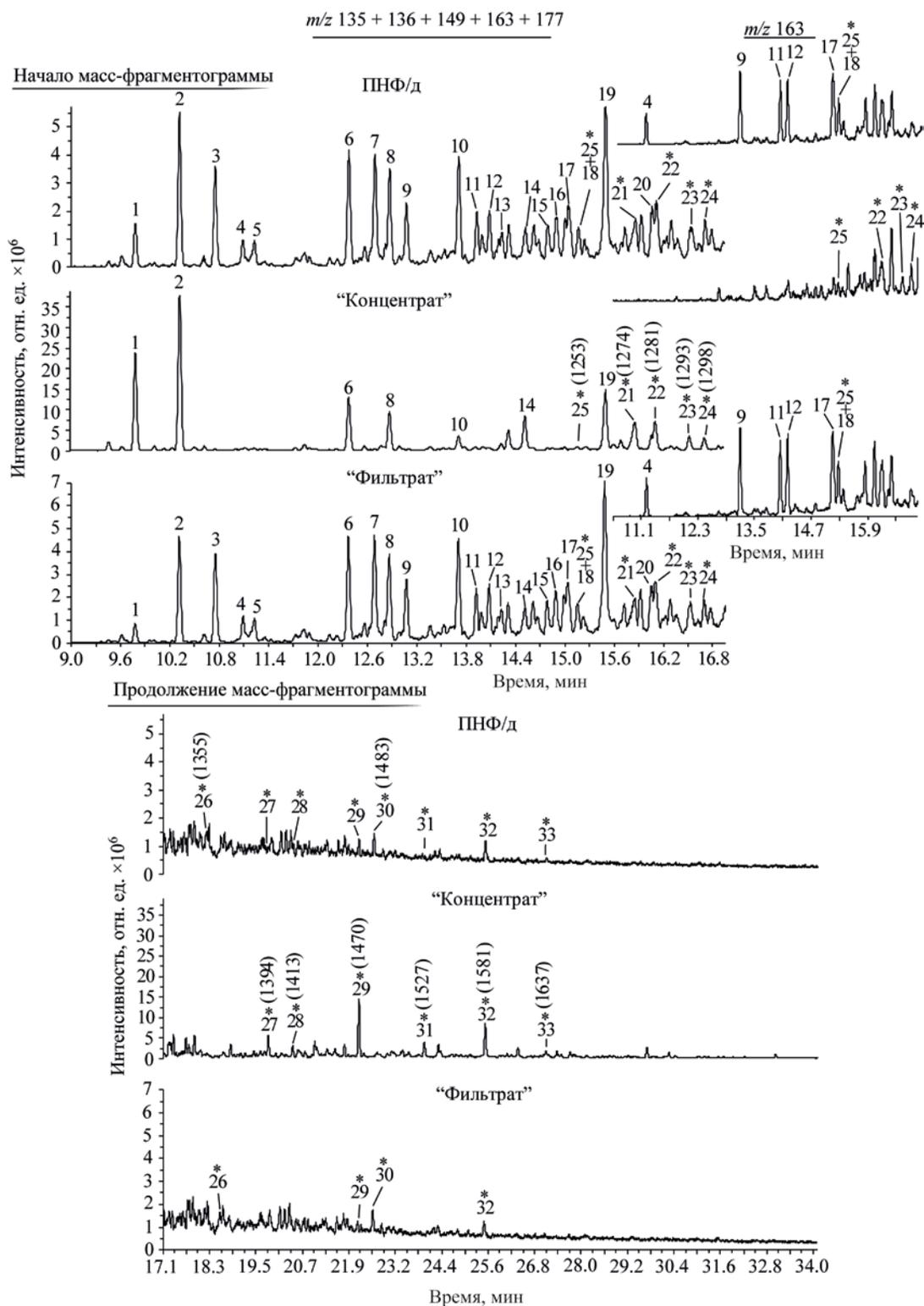


Рис. 2. Масс-фрагментограммы адамантанов C_{10} – C_{14} (пики 1–20, согласно табл. 5) и других неидентифицированных полициклонафthenов C_{12} – C_{16} (пики 21–33) на примере образца нефти № 1 в ПНФ/д и выделенных из нее «концентрата» и «фильтрата». В скобках приведены рассчитанные индексы удерживания.

Таблица 5. Адамantanовые углеводороды C₁₀–C₁₄, идентифицированные в составе исследованных образцов высоковязких нефтяных нефтей

№ пика на рис. 1	Компонент	<i>n</i> C	RI *	Характеристические фрагментный/молекулярный пики на масс-спектре, <i>m/z</i>	Обнаружение в аддукте
1	Адамantan	10	1085	136/136	+
2	1-Метиладамantan	11	1101	135/150	+
3	1,3-Диметиладамantan	12	1117	149/164	–
4	1,3,5-Триметиладамantan	13	1128	163/178	–
5	1,3,5,7-Тетраметиладамantan	14	1136	177/192	–
6	2-Метиладамantan	11	1168	135/150	+
7	1,4-Диметиладамantan (<i>цис</i>)	12	1177	149/164	–
8	1,4-Диметиладамantan (<i>транс</i>)	12	1182	149/164	+
9	1,3,6-Триметиладамantan	13	1188	163/178	–
10	1,2-Диметиладамantan	12	1207	149/164	+
11	1,3,4-Триметиладамantan (<i>цис</i>)	13	1214	163/178	–
12	1,3,4-Триметиладамantan (<i>транс</i>)	13	1219	163 /178	–
13	1,3,5,6-Тетраметиладамantan	14	1224	177/192	–
14	1-Этиладамantan	12	1234	135/164	+
15	2,4-Диметиладамantan	12	1242	149/164	–
16	1-Этил-3-метиладамantan	13	1245	149/178	–
17	1,2,6-Триметиладамantan	13	1250	163/178	–
18	1-Этил-3,5-диметиладамantan	14	1254	163/192	–
19	2-Этиладамantan	12	1264	135/164	+
20	1,2,3,5-Тетраметиладамantan	14	1281	177/192	–

Плюс – обнаружен; минус – не обнаружен; *n*C – число атомов углерода в молекуле; RI – значение рассчитанного индекса удерживания (индекса Ковача) по формуле (1), где $\lg(t_R)$ – время удерживания искомого соединения (*x*) и *n*-алканов с *n* и *n* + 1 атомами углерода, элюируемых соответственно, перед и после искомого соединения.

ровочные размеры поперечного сечения молекул адамantanов, способных к образованию аддукта с тиокарбамидом, составляют от 6.1 до 6.5 Å, что соразмерно каналу образуемого тиокарбамидного комплекса – 5.8 × 6.8 Å, согласно [31].

На рис. 2 по шкалам интенсивностей, с учетом равных концентраций и объемов проанализированных растворов, также прослеживаются существенно более высокие содержания адамantanов в «концентрате», что показывает его обогащенность данными компонентами (примерно в 5–7 раз выше) относительно «фильтрата» и ПНФ/д исходной нефти. То же подтверждается и по масс-спектру пика адамantanа (рис. 3) в «концентрате» – молекулярный ион *m/z* 136 является базовым пиком, а также присутствует серия фрагментных ионов – *m/z* 135, 121, 107, 93, 79, 67 [2, 32], что соответствует библиотечному масс-спектру адамantanа NIST'2017, а на масс-спектрах «фильтрата» и ПНФ/д, помимо пе-

речисленных выше ионов присутствует ряд посторонних *m/z* 55, 81, 97, 105, 110, 154, указывающих на наложение соэлюируемых соединений.

Для всех масс-спектров идентифицированных алкиладамantanов, как и у самого адамantanа, характерна общая серия фрагментных ионов *m/z* 79, 93, 107 от распада адамantan-иона *m/z* 135 – это прослеживается на примере масс-спектров пиков адкиладамantanов на рис. 4 (соединения под номерами 2, 6, 8, 10, 14, 19) в составе тиокарбамидного «концентрата» образца № 1.

Моно-, ди-, три- и тетраалкилзамещенные адамantanы определяются на масс-спектрах по соответствующим фрагментным ионам *m/z* 135, 149, 163, 177, образуемым при элиминировании алкильных групп. Кроме того, на всех масс-спектрах, идентифицированных алкиладамantanов обнаруживаются соответствующие молекулярные ионы, при этом для 2-моноалкиладамantanов наблюда-

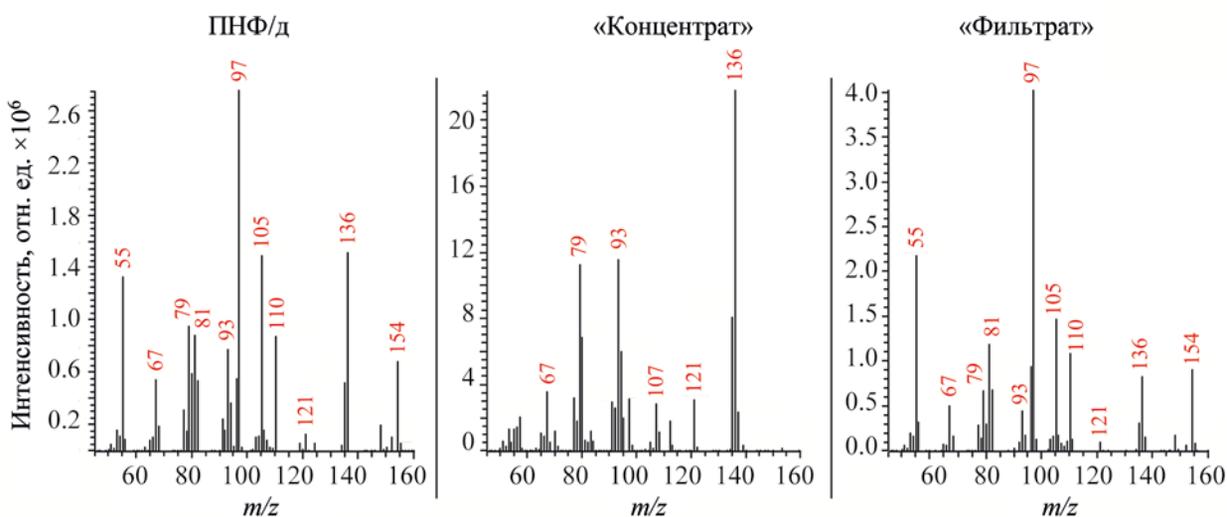


Рис. 3. Масс-спектр пика адамантана в «концентрате» и масс-спектры пиков адамантана с наложением соэлюируемых соединений в исходной фракции (ПНФ/д) и «фильтрате» образца № 1.

ется бóльшая интенсивность молекулярного иона чем для 1-моноалкиладамантанов.

Правильность идентификации алкиладамантанов в исследованных образцах, кроме масс-спектров, подтверждается и корреляционной зависимостью с высоким коэффициентом детерминации $R^2 = 0.997$ при сопоставлении рассчитанных нами индексов удерживания и индексов, опубликованных в работе [14] (рис. 5).

Кроме идентифицированных адамантанов C_{10} – C_{14} , на масс-хроматограммах по m/z 135 + 136 + 149 + 163 + 177 был обнаружен ряд пиков других соединений, часть из которых, как видно на рис. 2, также образовали комплекс с тиокарбамидом. Среди данных соединений выделяется группа пиков под номерами 27–30 и 32, имеющих схожие масс-спектрометрические характеристики (рис. 4) – базовый (максимальный по интенсивности) фрагментный ион m/z 135, общая серия менее интенсивных фрагментных ионов (в том числе m/z 150, 121, 107, 67), а также интенсивные молекулярные ионы m/z 178, 192, 206. Из пары соединений под номерами 29 и 30 с наиболее похожими масс-спектрами, в «концентрате» было обнаружено только одно соединение, что вероятно может указывать на подобную, как и в случае с *цис*- и *транс*-диметил-адамантанами, стереоизомерную избирательность их комплексообразования с тиокарбамидом. Близким набором фрагментных ионов характеризуются

масс-спектры пиков соединений под номерами 31 и 33, у которых выделяется интенсивный ион m/z 149, присутствуют соответствующие интенсивные молекулярные ионы m/z 206 и 220, кроме того набор остальных менее интенсивных m/z данных пиков аналогичен пикам под номерами 27–30 и 32. В целом, масс-спектрометрические характеристики пиков под номерами 27–33 и предлагаемые библиотекой масс-спектров NIST’2017 варианты их идентификации, могут указывать, что данные соединения относятся к трицикланам состава C_{14} – C_{16} , которые рассматриваются в литературе [2, 15] как возможные предшественники появления в нефти (в результате термического, термокаталитического и биологического воздействий в процессе созревания нефти) более низкомолекулярных трициклических пергидроароматических УВ состава C_{12} – C_{14} , из которых в ходе дальнейшей изомеризации могло происходить образование нефтяных алкиладамантанов. Селективная реконструкция масс-хроматограмм и фракций до и после обработки тиокарбамидом по m/z 121 и 137, соответственно, для структур типа пергидроаценафтена и пергидрофеналена (трициклические пергидроароматические предшественники изомерных им алкиладамантанов) и использование библиотечного поиска по базе NIST’2017, позволили выявить пики с похожими масс-спектрометрическими характеристиками (пики 25 и 26 на рис. 2 и масс-спектры на рис. 4 соответственно), при этом в «концентрате» из этих

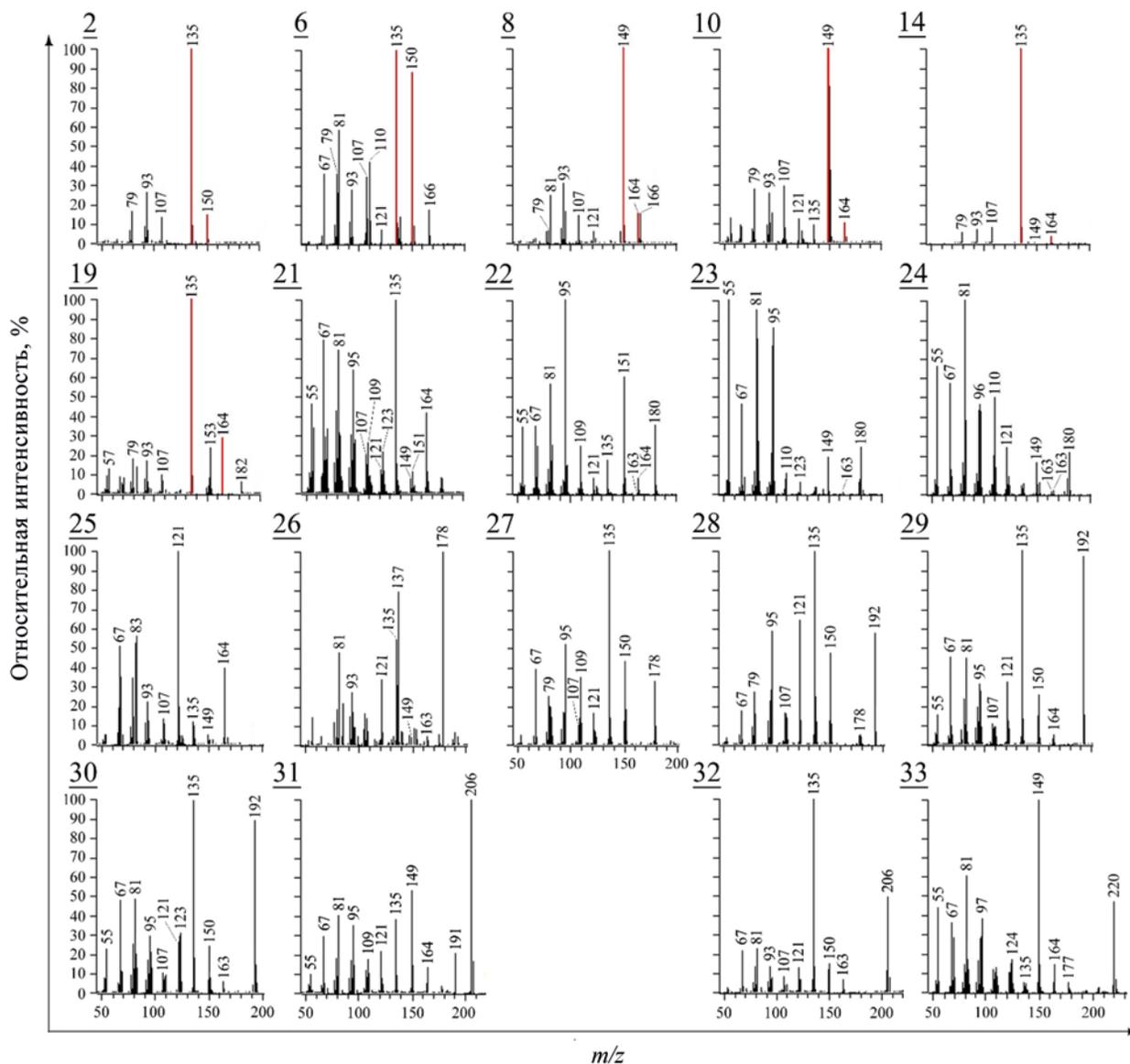


Рис. 4. Масс-спектры пиков идентифицированных адамантанов и неидентифицированных соединений в составе тиокарбамидного «концентрата» и ПНФ/д, на примере образца № 1 (цифры в левом верхнем углу масс-спектров соответствуют номерам пиков на масс-фрагментограммах рис. 2; красными линиями спектров выделены характеристичные m/z алкиладамантанов).

пиков обнаружилось только соединение под номером 25. Как видно на масс-спектрах данных пиков также имеются ионы характеристичные для алкиладамантанов C_{11} – C_{13} (в частности m/z 135, 149, 163), т.е. эти соединения могут просматриваться на соответствующих по m/z хроматограммах.

На рис. 2 для сравнения (с правой стороны в уменьшенном масштабе) также представлены масс-фрагментограммы ПНФ/д, «концентрата» и

«фильтрата», реконструированные только по значению m/z 163, что, согласно сведениям из работы [14], позволяет селективно выделить на масс-хроматограммах кроме триалкилзамещенных адамантанов, также группу пиков изомерных им протоадамтанов (предшественников), элюируемых после пика 1-этил-3,5-диметиладамтанана (пик 18, рис. 2) и содержащих соответствующий фрагментный ион. Как видно из рисунка, в «концентратах», триалкиладамтананы не обнаружены, а масс-спектры

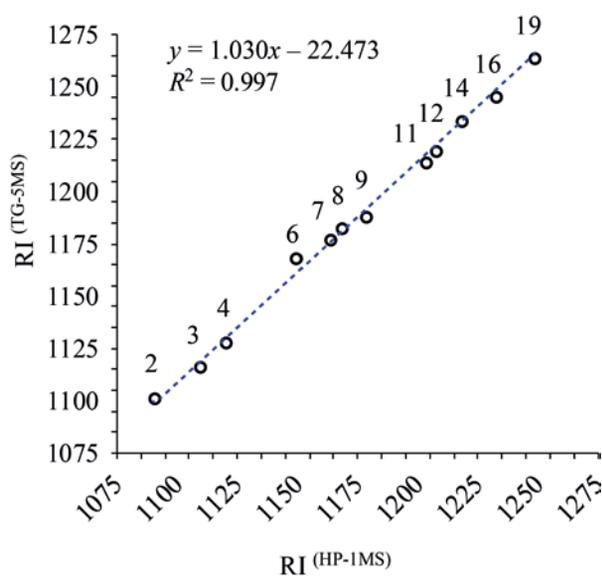


Рис. 5. Сравнение индексов удерживания алкилаадамантанов при элюировании на капиллярных колонках TG-5MS (95% диметилполисилоксан + 5% фенилсилоксан) 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм и HP-1MS (100% диметилполисилоксан) 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм.

пиков под номерами 22–24 (рис. 4) элюируемые позже 1-этил-3,5-диметил-адамантана характеризуются наиболее интенсивными ионами m/z 81, 95, а также одинаковым молекулярным ионом m/z 180, при этом фрагментный m/z 163 имеет очень низкую интенсивность. По всей видимости, в данном случае на масс-спектрах пиков соответствующих временному окну элюирования протоадамантанов C_{13} (согласно [14]), регистрируются наложения значительно более интенсивных ионов других соэлюируемых соединений с молекулярным ионом m/z 180, что не позволяет достоверно идентифицировать наличие протоадамантанов C_{13} во фракциях до обработки тиокарбамидом и их способность к образованию соответствующего аддукта.

Среди неидентифицированных соединений для пика 21 заметна большая интенсивность в «концентрате» относительно ПНФ/д (рис. 2), что указывает на способность данного соединения к комплексообразованию с тиокарбамидом. При этом его масс-спектрометрические характеристики (рис. 4) близки к таковым у диалкилаадамантанов C_{12} (интенсивные фрагментный m/z 135 и молекулярный m/z 164 ионы), что позволяет отнести это соединение, вероятно, к группе протоадамантанов C_{12} изомерных соответствующим диалкилаадамантанам.

При реконструкции по m/z 137 + 138 в «концентратах» образцов №1 и 3 был выявлен гомологический ряд алкилдекалинов C_{11} – C_{20} с серией фрагментных ионов m/z 67, 81 (базовый), 95 в низкомолекулярной области, довольно интенсивный ион m/z 137 (характерный для фрагментации моноалкилзамещенных декалинов) в среднеммолекулярной области и соответствующие молекулярные ионы m/z 152–278. В «концентрате» образца № 2 из ряда данных УВ были обнаружены в следовых количествах только два наиболее высокомолекулярных гомолога C_{19} – C_{20} . Кроме того, во всех образцах по m/z 138 были идентифицированы *транс*- и *цис*-стереоизомеры декалина, подтвержденные анализом соответствующего стандартного образца (Merk № 8.03101). Для пар пиков декалинов C_{11} и C_{12} , вероятно, являющихся соответствующими стереоизомерами, было установлено, что комплекс с тиокарбамидом образует только одно из соединений в каждой паре, элюируемое раньше.

Количественный расчет содержания адамантанов C_{10} – C_{14} в нефтях по результатам препаративного концентрирования

В настоящей работе, принимая допущение, что все компоненты, введенные в хроматографическую систему, полностью элюируются из колонки и детектируются, для расчета адамантана в «концентрате» был использован метод внутренней нормализации. Результаты представлены в табл. 6.

Поскольку на реконструированной хроматограмме «филтрате» (рис. 2) также обнаруживается адамантан, для корректного расчета полной концентрации адамантана в ПНФ/д, и далее в нефти, необходимо учесть коэффициент его извлечения, т.е. долю от исходного содержания в ПНФ/д, образовавшую аддукт. Коэффициент извлечения адамантана ($x_{\text{адм К}}$) рассчитан через изменение отношения площади адамантана и компонента, заведомо не образующего аддукт (1,3-диметилаадамантан, пик 3 на рис. 2) на хроматограммах «филтрате» и ПНФ/д по формуле (2):

$$x_{\text{адм К}} = 1 - \left(\frac{\frac{S_{\text{адм Ф}}}{S_{\text{дма Ф}}}}{\frac{S_{\text{адм ПНФ/д}}}{S_{\text{дма ПНФ/д}}}} \right), \quad (2)$$

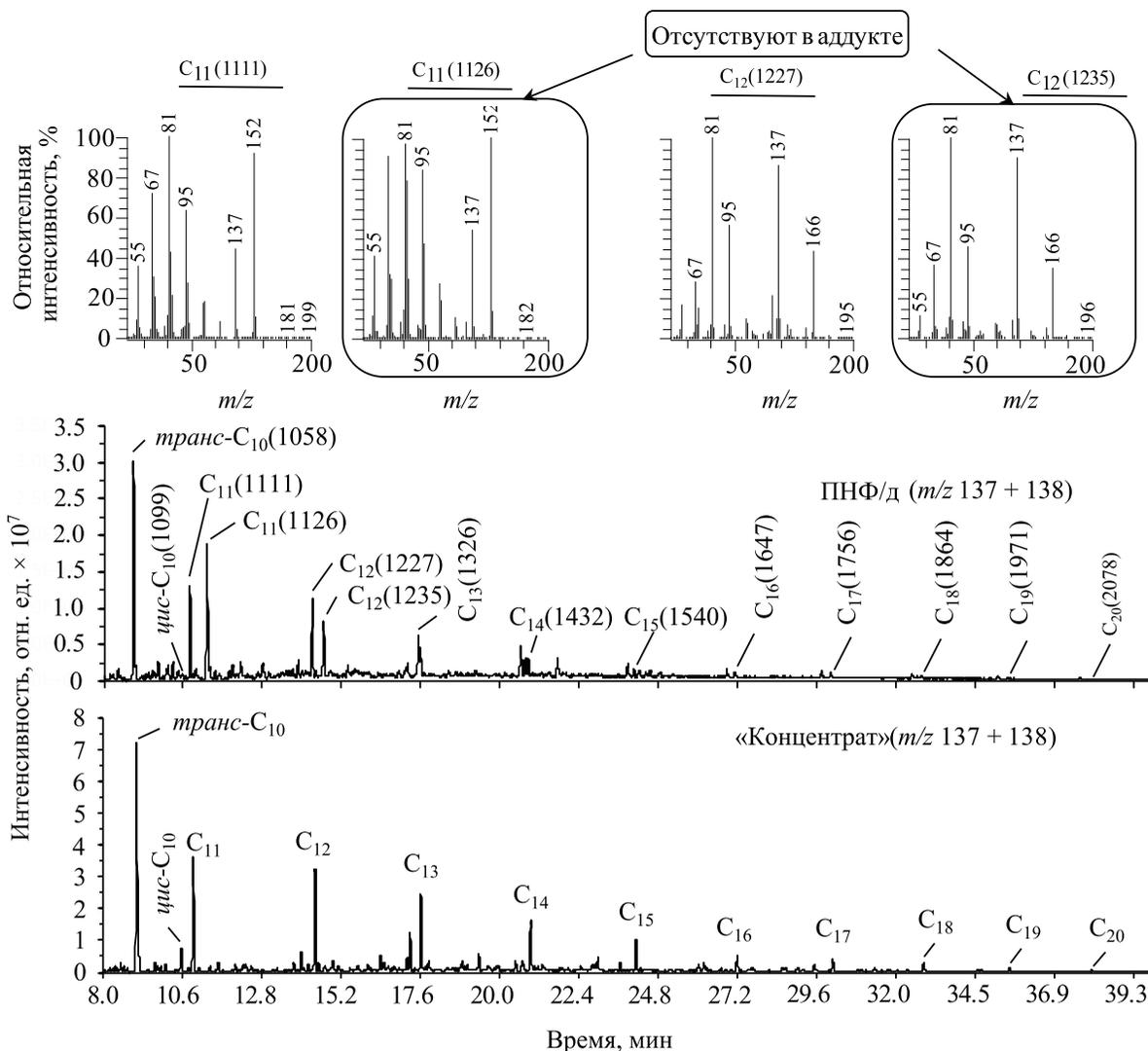


Рис. 6. Масс-фрагментограммы УФ ряда декалина в составе исходной ПНФ/д и выделенного из нее тиокарбамидного «концентрата», на примере образца № 1 (в скобках над пиками приведены рассчитанные значения индексов удерживания).

где $S_{адм Ф}$, $S_{дма Ф}$, $S_{адм ПНФ/д}$, $S_{дма ПНФ/д}$ – площади пиков адамантана и 1,3-диметиладамантана на хроматограммах «фильтра» и ПНФ/д соответственно.

Содержание адамантана ($\omega_{адм ПНФ/д}$) в ПНФ/д по формуле (3):

$$\omega_{адм ПНФ/д}, \text{ мас. \% (на ПНФ/д)} = \omega_{адм К} \cdot \omega_K / 100\% \cdot x_{адм К}, \quad (3)$$

где $\omega_{адм К}$ – содержание адамантана в «концентрате», мас. % (табл. 6), ω_K – выход «концентрата» на ПНФ/д, мас. % (табл. 6).

Содержание отдельных алкиладамантанов C_{11} – C_{14} в ПНФ/д ($\omega_{алк-адм i ПНФ/д}$) определили, исходя из отношений площадей соответствующих i -компонентов к адамантану по хроматограммам

Таблица 6. Содержание адамантана в «концентрате» и коэффициент его извлечения аддуктом из ПНФ/д

Образец	В «концентрате», мас. % ($\omega_{адм К}$)	Коэффициент извлечения ($x_{адм К}$)
Образец № 1	0.50	0.54
Образец № 2	0.30	0.13
Образец № 3	0.57	0.32

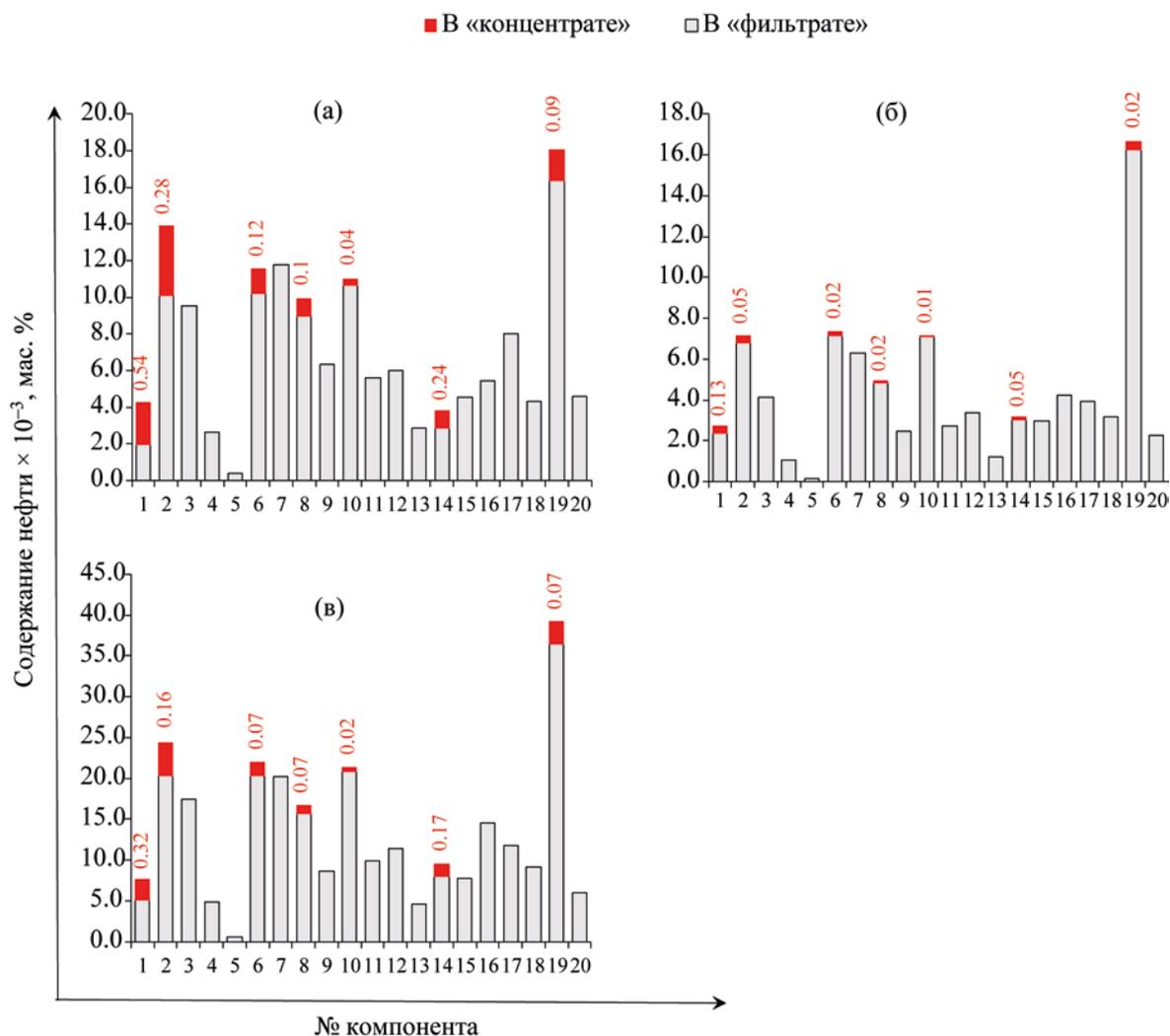


Рис. 7. Результаты определения адамантанов C_{10} – C_{14} в составе высоковязких нефтяных нефтей: (а) образец № 1, (б) образец № 2, (в) образец № 3. Наименования компонентов по номерам приведены в табл. 5. Цифрами обозначены коэффициенты извлечения адамантанов из ПНФ/д.

ПНФ/д ($A_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}}$) и концентрации адамантана в ПНФ/д ($\omega_{\text{адм ПНФ/д}}$) по формуле (4), т.е. используя адамантан в качестве внутреннего стандарта.

$$\omega_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}}, \text{ мас. \% (на ПНФ/д)} = \frac{\omega_{\text{адм ПНФ/д}}}{A_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}}}. \quad (4)$$

Пересчет концентраций адамантана и алкиладамантанов C_{11} – C_{14} на нефть ($\omega_{\text{алк-адм } i \text{ Н}}$) выполнен через их содержания в ПНФ/д ($\omega_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}}$) с учетом доли ПНФ/д в нефти ($\omega_{\text{ПНФ/д}}$, табл. 4) по формуле (5):

$$\begin{aligned} \omega_{\text{алк-адм } i \text{ Н}}, \text{ мас. \% (на нефть)} \\ = \omega_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}} \cdot 0.01 \omega_{\text{ПНФ/д}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Концентрации алкиладамантанов C_{11} – C_{12} , образовавших комплекс с тиокарбамидом, в пересчете на ПНФ/д рассчитаны по формуле (6):

$$\omega_{\text{алк-адм } i \text{ К}}, \text{ мас. \% (на ПНФ/д)} = \frac{\omega_{\text{адм К}} \cdot \omega_{\text{К}} \cdot 0.01}{A_{\text{алк-адм } i \text{ К}}}, \quad (6)$$

где $A_{\text{алк-адм } i \text{ К}}$ – отношение площадей соответствующих i -компонентов к адамантану по хроматограммам «концентрата».

Коэффициенты извлечения i -алкиладамантанов C_{11} – C_{12} аддуктом из ПНФ/д ($x_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}}$) получены по формуле (7):

Таблица 7. Изменение молекулярных геохимических индексов при концентрировании адамантановых УВ комплексообразованием с тиокарбамидом относительно ПНФ/д

Образец	Кзр ^{МА} , %		Кзр ^{ЭА} , %	
	ПНФ/о	«концентрат»	ПНФ/о	«концентрат»
Образец № 1	50.5	74.2	16.9	34.8
Образец № 2	37.4	69.2	12.2	29.7
Образец № 3	41.9	71.9	16.8	37.2

Расшифровка индексов: $Kзр^{МА} = 1-МА/(1-МА + 2-МА) \times 100\%$, $Kзр^{ЭА} = 1-ЭА/(1-ЭА + 2-ЭА) \times 100\%$ – метил- и этиладамантановые индексы соответственно.

$$x_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}} = \frac{\omega_{\text{алк-адм } i \text{ К}}}{\omega_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}}} \quad (7)$$

Рассчитанные для каждого образца нефти концентрации индивидуальных адамантановых УВ C₁₀–C₁₄ приведены на рис. 7.

Все три образца нефти имеют похожий характер концентрационного распределения индивидуальных адамантановых УВ. В то же время в образце № 2 с самой высокой плотностью, вязкостью и наименьшим выходом дистиллятной фракции выражена повышенная доля 2-этиладамантана относительно адамантана и 1-метиладамантана.

По результатам выполненных анализов и расчетов наибольшим содержанием адамантана и суммой адамантановых УВ C₁₀–C₁₄ характеризуется образец № 3 – 7.6×10^{-3} и 267×10^{-3} мас. %. В образцах № 1 и № 2 концентрации адамантана составили 4.3×10^{-3} и 2.7×10^{-3} мас. %, а сумма адамантанов C₁₀–C₁₄ – 145×10^{-3} и 87×10^{-3} мас. %, соответственно.

При сравнении по каждому образцу нефти коэффициентов извлечения и концентраций соответствующих компонентов не было выявлено взаимозависимости, что может быть связано с различиями в соотношениях индивидуальных углеводородов или их групп в составе исходной УВ-матрицы (парафино-нафтеновых фракций) исследованных образцов.

Также выявлено, что для решения геохимических задач, предполагающих расчет молекулярных индексов по алкиладамантанам, использование «концентратов», выделенных методом комплексообразования с тиокарбамидом, некорректно ввиду того, что одна часть компонентов вовсе не образует аддукт, а другая только частично, что искажает

истинную картину распределения алкиладамантанов в нефти. Для примера в табл. 7 приведены результаты расчета двух известных геохимических индексов, характеризующих степень катагенетической преобразованности нефтей.

Так как используемые в расчете соединения в разной степени способны к образованию аддукта (т.е. различаются долями, образовавшими комплекс с тиокарбамидом), величины геохимических индексов в «концентратах» существенно отличаются от истинных значений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что исследованные нефти по физико-химическим параметрам являются тяжелыми, высоковязкими, смолистыми. По химической классификации Ал.А. Петрова нефти имеют нафтеновое основание и относятся к типам Б¹ и Б². По результатам изучения стерановых и терпановых УВ-биомаркеров, а также адамантанов C₁₁–C₁₃ предполагается, что исследованные нефти образовались преимущественно за счет исходного ОВ аквагенного генезиса, накапливавшегося в восстановительных условиях в составе глинистых нефтематеринских отложений; при этом для нефтематеринского ОВ образца № 3 прослеживается некоторый вклад террагенных компонентов. Поскольку биомаркерные параметры зрелости нефтей указывают на их генерацию в условиях главной зоны нефтеобразования, отсутствие нормальных алканов во всех образцах, а в образце № 2 появление 25-норгопанов наряду с полным отсутствием и изопреноидных алканов, вероятно объясняется вторичными процессами биodeградации нефтей в залежах.

Из исследованных образцов нефтей были выделены деароматизированные дистиллятные фракции до 310°C, которые далее подвергались обработке тиокарбамидом (метод аддуктообразования) с получением углеводородных концентратов, обогащенных адамантановыми УВ состава C₁₀–C₁₂. Такая схема позволила сконцентрировать адамантан более чем в 100 раз и количественно оценить его содержание в исследованных образцах нефти методом внутренней нормализации. Концентрации алкиладамантанов C₁₁–C₁₄ рассчитаны относительно найденных концентраций адамантана, который принимался в качестве внутреннего стандарта. Для каждого компонента определены коэффициенты извлечения (в принятых в работе экспериментальных условиях), с учетом которых были найдены их концентрации в расчете на нефть, составившие для адамантана – $(2.7-7.6) \times 10^{-3}$ мас. %, для суммы адамантанов C₁₀–C₁₄ – $(87-267) \times 10^{-3}$ мас. %.

По результатам исследований было определено, что при идентичных условиях обработки парафино-нафтенных фракций нефтей тиокарбамидом степень извлечения из них одних и тех же адамантановых УВ отличается и не имеет зависимости от концентрации компонента. Возможно, это связано с особенностями относительного распределения отдельных УВ или их групп в составе исходной парафино-нафтенной матрицы.

Непропорциональное извлечение отдельных адамантанов не позволяет использовать «концентраты», получаемые комплексобразованием с тиокарбамидом, для расчета молекулярных индексов в целях восстановления геохимической истории углеводородных флюидов. Для данных целей необходимо использовать результаты ХМС-анализа исходных (не обработанных тиокарбамидом) парафино-нафтенных фракций.

При идентификации адамантанов C₁₀–C₁₄ на масс-хроматограммах фракций до и после обработки тиокарбамидом было обнаружено присутствие ряда других трицикланов, которые по сведениям из литературных источников могут являться вероятными предшественниками алкиладамантанов. При этом способность к комплексобразованию с тиокарбамидом у данных соединений, как и у адамантанов, селективна. В ходе работы также было выявлено, что в составе тиокарбамидного аддукта

наряду с трицикланами концентрируется гомологический ряд алкилдекалинов вплоть до C₂₀, а для низкомолекулярных алкилдекалинов прослеживается стереоизомерная избирательность при образовании комплекса.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кульков Михаил Григорьевич, зав. лаб., ORCID: 0000-0002-1784-6315

Салахидинова Гульмира Темирхановна, к.г.-м.н.,с.н.с., доцент, ORCID: 0000-0003-4055-6831

Вторушина Элла Александровна, к.х.н., доцент, ORCID: 0000-0002-3068-7603

Бутырин Роман Иванович, вед. инж., аспирант, ORCID: 0009-0006-5897-7182

Алиев Азим Энверович, инж. 1-ой кат., ORCID: 0009-0009-3220-4562

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Landa S., Macháček V. Sur l'adamantane, nouvel hydrocarbure extrait du naphte // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 1933. № 5. P. 1–5. <https://doi.org/10.1135/cccc19330001>
2. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 254 с.
3. Толкачева А.В. Постадийный контроль производства и стандартизация лекарственного средства кемантан. Дис. ... канд. фарм. наук. Первый МГМУ им. И.М. Сеченова. М. 2015. 214 с.
4. Багрий Е.И., Маравин Г.Б. Адамантансодержащие сложные эфиры как возможные компоненты термостойких смазочных масел // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 467–472. <https://doi.org/10.7868/S0028242113060026> [Bagrii E.I., Maravin G.B. Adamantane-containing esters as potential components of thermostable lubricating oils // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 6. P. 418–422. <https://doi.org/10.1134/S0965544113060029>].
5. Ohshita J., Hino K., Inata K., Kunai A., Maehara T. Palladium-catalyzed silylation of adamantane di- and triol, leading to adamantane-siloxane alternating polymers with high heat resistance // Polymer. 2007. № 48(15). P. 4301–4304. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.052>

6. *Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Малиновская Ю.А., Климошкин Ю.Н., Тыщенко В.А., Куликова И.А., Поздняков В.В., Овчинников К.А.* Синтез, физико-химические свойства и термоокислительная стабильность сложных триэфиров 1,3,5-адамantanтриола и 7-этил-1,3,5-адамantanтриола // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 6. С. 684–689. <https://doi.org/10.1134/S002824211906008X> [*Ivleva E.A., Baimuratov M.R., Malinovskaya Y.A., Klimochkin, Y.N., Tyshchenko V.A., Kulikova, I.A., Pozdnyakov V.V., Ovchinnikov K.A.* Synthesis, physicochemical properties, and thermo-oxidative stability of triesters of 1,3,5-adamantanetriol and 7-ethyl-1,3,5-adamantanetriol // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 11. P. 1235–1239. <https://doi.org/10.1134/S0965544119110082>].
7. *Podhradská J., Vodička L., Štěpina V.* Synthesis and properties of adamantane synthetic lubricants // *J. of Synthetic Lubrication*. 1989. V. 6. № 2. P. 123–131. <https://doi.org/10.1002/jsl.3000060204>
8. *Harrison K.W., Rosenkoetter K.E., Harvey B.G.* High density alkyl diamondoid fuels synthesized by catalytic cracking of alkanes in the presence of adamantane // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. № 7. P. 7786–7791. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00792>
9. *Гируц М.В.* Алмазоподобные углеводороды в нефтях и моделирование процессов их образования. Дис. ... д-ра хим. наук. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. М. 2015. 280 с.
10. *Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Каширцев В.А., Горбунова О.В., Василевич А.В., Кудря Е.Н., Нестеров И.И., Меленевский В.Н., Фурсенко Е.А.* Выделение адамантановых углеводородов из нефти сеноманских отложений Русского месторождения // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 2. С. 115–119. <https://doi.org/10.7868/S0028242116020039> [*Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Gorbunova O.V., Vasilevich A.V., Kudrya E.N., Kashirtsev V.A., Nesterov I.I., Melenevskii V.N., Fursenko E.A.* Isolation of adamantane hydrocarbons from cenomanian oil of the Russkoe oilfield // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. № 2. P. 96–100. <https://doi.org/10.1134/S0965544116020031>].
11. *Вишнякова Д.Р., Мухаматдинова Р.Э.* Выделение адамантанов методом аддуктообразования из непреработанных нефтей // *Фундаментальная и прикладная наука: состояние и тенденции развития: сборник статей XVI Межд. науч.-практ. конф., Петрозаводск, 13 декабря 2021 г.* 2021. С. 330–336.
12. *Nguyen T.X., Philp R.P.* Separation of diamondoids in crude oils using molecular sieving techniques to allow compound-specific isotope analysis // *Organic Geochemistry*. 2016. V. 95. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.005>
13. *Чалая О.Н., Лифшиц С.Х., Каширцев В.А.* Адамantanовые углеводороды в нефтях и конденсатах Западной Якутии // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2014. № 4 (76). С. 16–21.
14. *Гаджиев Г.А.* Особенности процессов образования адамантанов нефти. Дис. ... канд. хим. наук. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. М. 2022. 115 с.
15. *Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н.* Органическая геохимия углеводородов: Учеб. пособие для вузов: В 2 кн. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2012. 695 с.
16. *Гаджиев Г.А., Гируц М.В., Вылекжанина Д.С., Буоров Е.А., Гордадзе Г.Н.* К вопросу идентификации адамантанов C₁₁–C₁₃ в нефтях // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 5. С. 606–610. <https://doi.org/10.31857/S0028242121050038> [*Gadzhiev G.A., Giruts M.V., Vylekzhanina D.S., Burov E.A., Gordadze G.N.* On identification of C₁₁–C₁₃ adamantanes in crude oils // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 9. P. 989–993. <https://doi.org/10.1134/S096554412109005X>].
17. *Nekhaev A.I., Maksimov A.L.* Diamondoids in oil and gas condensates // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 10. P. 1108–1117. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100098>
18. *Huang L., Zhang S., Wang H., Fu X., Zhang W., Xu Y., Wei C.* A novel method for isolation of diamondoids from crude oils for compound-specific isotope analysis // *Organic Geochemistry*. 2011. V. 42. № 5. P. 566–571. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.02.010>
19. *Bender A.O., Said E.Z., Abdulsada A.K.* Gas chromatographic identification of adamantanes in some Iraqi crude oils // *Analyst*. 1986. V. 111. № 5. P. 575–576.
20. Ковязин В.Е. Разделение смесей насыщенных углеводородов методом комплексообразования с тиокарбамидом // *Современные методы исследования нефтей*. Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Тмянко, Л.И. Хотыгцевой. Л.: Недра, 1984. С. 107–109.
21. *Dahl J.E.P., Moldowan J.M., Wei Z., Lipton P.A., Denisevich P., Gat R., Liu S., Schreiner P.R., Carlson R.M.K.* Synthesis of higher diamondoids and implications for their formation in petroleum // *Angewandte Chemie*. 2010. V. 122. № 51. P. 10077–10081. <https://doi.org/10.1002/ange.201004276>
22. *Wang Z., Stout A.S., Fingas M.* Forensic Fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification // *Environmental Forensics*. 2006. № 7. P. 105–146. <https://doi.org/10.1080/15275920600667104>
23. *Каширцев В.А., Нестеров И.И., Меленевский В.Н., Фурсенко Е.А., Казаков М.О., Лавренов А.В.* Биомаркеры и адамантаны в нефтях из сеноманских отложений Западной Сибири // *Геология и геофизика*. 2013. Т. 54. № 8. С. 1227–1235.
24. *Петров А.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.

25. *Салахидинова Г.Т., Кульков М.Г., Вторушина Э.А.* Повышение достоверности оценки степени катагенеза органического вещества баженовской свиты путем комплексирования пиролитических и молекулярных параметров (в пределах северо-западной части территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры) // *Геология нефти и газа*. 2022. № 6. С. 85–98. <https://doi.org/10.31087/0016-7894-2022-6-85-98>
26. *Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.* The Biomarker Guide. 2nd ed. V. 2. New York: Cambridge University Press, 2005. 713 p.
27. *Матвеева И.А., Петров Ал.А.* Геохимическое значение стеранов состава C₂₁–C₂₂ // *Геохимия*. 1997. № 4. С. 456–461.
28. *Volkman J.K., Banks M.R., Denwer K., Aquino Neto F.R.* Biomarker composition and depositional setting Tasmanite oil shale from northern Tasmania, Australia // 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, September 18–22. Paris, 1989. Abstract № 168.
29. *Каширцев В.А., Конторович А.Э., Филл Р.П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Иванова И.К., Меметова Н.П.* Биодegradация насыщенных циклических хемофосфорилей // *Геология и геофизика*. 2001. Т. 42. № 11–12. С. 1792–1800.
30. *Ким Н.С., Родченко А.П.* Гопановые углеводороды в битумоидах мезозойских отложений западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба // *Геология и геофизика*. 2016. Т. 57. № 4. С. 758–770. <https://doi.org/10.15372/GiG20160408>
31. *Schiessler R.W., Flitter D.* Urea and thiourea adduction of C₅–C₄₂-hydrocarbons // *Journal of the American Chemical Society*. 1952. V. 74. № 7. P. 1720–1723. <https://doi.org/10.1021/ja01127a033>
32. *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.