

УДК 537.632:537.635:539.266

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНОЙ НЕФТИ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ
МАГНИТНОГО КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА****И.С. Эдельман¹, А.Э. Соколов¹, В.Н. Заблуда¹, А.А. Шубин², О.Н. Мартьянов³**¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: ise@iph.krasn.ru

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 23 сентября 2015 г.

Проведены экспериментальные исследования оптических и магнитооптических свойств растворов природной нефти различного происхождения в видимом и ближнем УФ диапазонах оптического излучения. Получены спектры магнитного кругового дихроизма (МКД) нефти в окрестности длин волн ~410, 533 и 576 нм. Показано, что интенсивность сигнала МКД зависит от происхождения сырья и пропорциональна концентрации нефти в растворе. Сопоставление данных магнитооптической спектроскопии с химическим составом образцов позволило сделать вывод о том, что наблюдаемая магнитооптическая активность обусловлена присутствием комплексов VO^{2+} в исследованных образцах нефти. Обнаруженная магнитооптическая активность природной нефти может стать основой нового метода анализа состава и свойств нефти различного происхождения.

DOI: 10.15372/JSC20160220

Ключевые слова: магнитный круговой дихроизм (МКД), МКД спектроскопия, абсорбционная спектроскопия нефти.**ВВЕДЕНИЕ**

Одним из важных направлений деятельности Святослава Петровича Габуды было развитие физических методов исследования в приложении к сложным органическим и неорганическим соединениям. Работая в Институте физики в Красноярске, он посвятил серию работ изучению различных компонентов нефти с помощью протонного магнитного резонанса [1–4]. Эти исследования получили продолжение в последние годы уже с привлечением методов, основанных на магнитооптических резонансах в видимой области спектра [5]. Обращение к такой тематике связано с необходимостью расширения аналитической базы исследования свойств нефти и продуктов ее переработки. Как известно, для выявления особенностей молекулярного строения нефти и ее компонентов, прежде всего высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), широко используют методы оптической абсорбционной спектроскопии. При этом основное внимание уделяется изучению спектров инфракрасного (ИК) диапазона [6], в которых присутствует большое количество узких характерных пиков, облегчающих расшифровку молекулярных структур САВ [7]. Спектры поглощения в видимом и ультрафиолетовом диапазонах считаются менее информативными [7], так как для большинства нефтяных систем и растворов САВ они описываются достаточно гладкими кривыми. Однако само отсутствие характерных особенностей в этих спектрах непосредственно связано со свойствами САВ. Специфическая коричневатая окраска, являющаяся одним из типичных признаков САВ [7, 8], обусловлена

присутствием широких электронных полос поглощения в видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Проблеме изучения спектров поглощения растворов нефти в этих диапазонах посвящен цикл работ И.Н. Евдокимова с соавторами [9, 10, 12—16], в которых им удалось наблюдать узкие полосы вблизи 410 и 570 нм на фоне резкого роста поглощения с увеличением энергии световой волны [15]. Применив процедуру "удаления континуума делением" [17], они выделили еще две полосы, центрированные при 533 и 573 нм. Все три полосы были отождествлены с порфиринами ванадила [15], аналогично идентификации полос поглощения в спектрах порфиринов, экстрагированных из сланцев Марокко [18]. В то же время в работе [19] спектры оптической плотности растворов нефти с различной концентрацией асфальтенов представлены совершенно гладкими кривыми.

Присутствие в нефти и ее тяжелых фракциях комплексов переходных металлов позволяет использовать для их анализа методы магнитооптической спектроскопии, которые широко применяются в химии как органических, так и комплексных неорганических соединений и в биологических исследованиях (например, [6, 20]). Магнитооптическая спектроскопия дает дополнительные возможности экспресс- и лабораторного анализа вещества. Основным измеряемым эффектом является магнитный круговой дихроизм (МКД), представляющий собой разность поглощения электромагнитных волн, поляризованных по правому и левому кругу по отношению к вектору магнитного поля (или намагниченности вещества), параллельному направлению распространения волны. Спектры МКД, как правило, характеризуются узкими линиями, что позволяет получать достоверную информацию об оптических резонансах в веществе. Однако до последнего времени МКД весьма редко использовался при исследовании нефти и ее компонентов. Одними из немногих были работы [21, 22], в которых МКД был использован для анализа примесей азота в сырой нефти. В [5] мы представили спектральные зависимости МКД для ряда образцов растворов нефти и асфальтенов, в которых был обнаружен резонанс МКД в области 576 нм.

В настоящей работе расширен диапазон измерения МКД, благодаря чему обнаружен резонанс вблизи 410 нм. Исследована также возможность наблюдения МКД в растворах нефти из различных месторождений, сопоставлены характеристики спектров МКД с данными об элементном составе образцов, полученными с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА), предложена идентификация особенностей наблюдаемых спектров МКД.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованы образцы природной нефти из нескольких месторождений, указанных в табл. 1. Нефть растворяли в петролейном эфире или толуоле в различных концентрациях от 0,05 до 1,6 об.%. Оптические и магнитооптические измерения проведены как для растворов, так и для растворителей в идентичных кюветах.

Определение элементного состава указанных образцов проводили методом РФА с использованием установок ARL Quant'X в центре коллективного пользования Сибирского федераль-

Т а б л и ц а 1

Происхождение нефти и амплитуды полос МКД

| № образца | Месторождение | Амплитуда МКД | |
|-----------|------------------------------------|---------------------|---------------------|
| | | 410 нм | 570 нм |
| Н1 | Ашальчинское (Татарское) | $5,10^{-5}—10^{-4}$ | $2,10^{-4}—10^{-4}$ |
| Н2 | Казанское (Западносибирское) | — | $< 10^{-6}$ |
| Н3 | Дзунбаянское (Монгольское) | — | $< 10^{-6}$ |
| Н4 | Юрубчен-Тахомское (Ленотунгусское) | — | $< 10^{-6}$ |
| Н5 | Ачинский НПЗ, сырая нефть | — | $< 10^{-6}$ |
| Н6 | Ванкорское (Западносибирское) | $5,10^{-5}—10^{-4}$ | $2,10^{-4}—10^{-4}$ |
| Н7 | Краснооктябрьское (Татарское) | $5,10^{-5}—10^{-4}$ | $2,10^{-4}—10^{-4}$ |

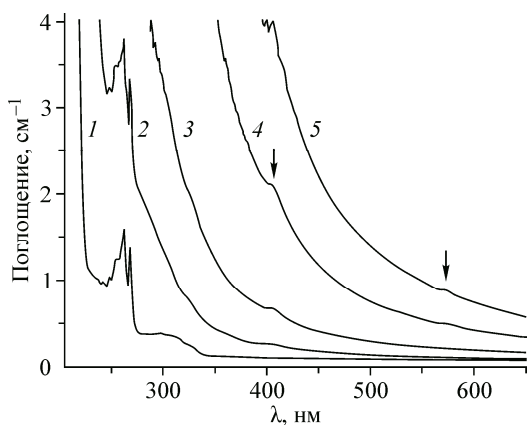
ного университета и ARL Advant'X в аналитической лаборатории Института катализа СО РАН. Регистрацию спектров осуществляли с применением точечного коллиматора.

Регистрация спектров оптического поглощения в области 250—2250 нм проведена с использованием спектрометра Shimadzu UV-3600.

Спектры МКД в области 350—650 нм были записаны на спектрально-поляриметрической установке, изготовленной в Институте физики на базе монохроматора МДР-12. Для достижения достаточной чувствительности (10^{-5}) была использована модуляция состояния поляризации световой волны: от правой до левой круговой поляризации. Модулятор представляет собой призму из плавленого кварца с приклеенным к ней пьезокерамическим элементом. В отсутствие акустического возбуждения призма является оптически изотропной. Подача на пьезокерамический элемент переменного электрического сигнала частоты ω , соответствующей частоте собственных колебаний системы, приводит к возбуждению в кварцевой призме стоячей упругой волны. При прохождении через нее полуволны сжатия направление распространения акустического возбуждения (вдоль горизонтальной оси призмы) становится "медленной" осью призмы. При прохождении второй полуволны — полуволны растяжения — картина изменяется на противоположную: ось растяжения становится "быстрой" осью призмы. Если на призму падает линейно поляризованный свет с плоскостью поляризации, повернутой на угол 45° по отношению к горизонтальной оси призмы, то при возбуждении в ней стоячей акустической волны свет на выходе из призмы будет поляризован по кругу, притом попеременно либо по правому, либо по левому с частотой акустических колебаний призмы. При наличии в исследуемом образце МКД коэффициенты поглощения световых волн, поляризованных по правому (k_+) и левому (k_-) кругу относительно направления магнитного момента образца, различаются, благодаря чему световой поток, прошедший через образец и попадающий затем на фотоприемник, оказывается модулированным по интенсивности. Направление магнитного момента образца задавали внешним магнитным полем, приложенным вдоль направления световой волны. Постоянную составляющую фототока приемника при изменении длины световой волны поддерживали на одном уровне, и, таким образом, переменный сигнал на выходе фотоприемника соответствовал величине $2\Delta k/k$, где $\Delta k = k_+ - k_-$ и $k = k_+ + k_-$. Калибровку абсолютной величины МКД проводили по методике, описанной в [23]. Измерения МКД были проведены в магнитном поле 0,5 или 1,2 Т при комнатной температуре. Точность измерения МКД составляла 10^{-5} , спектральное разрешение $\sim 20 \text{ см}^{-1}$, в качестве источников света использовали лампу HAMAMATSU Mercury Xenon Flash Lamp 150 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

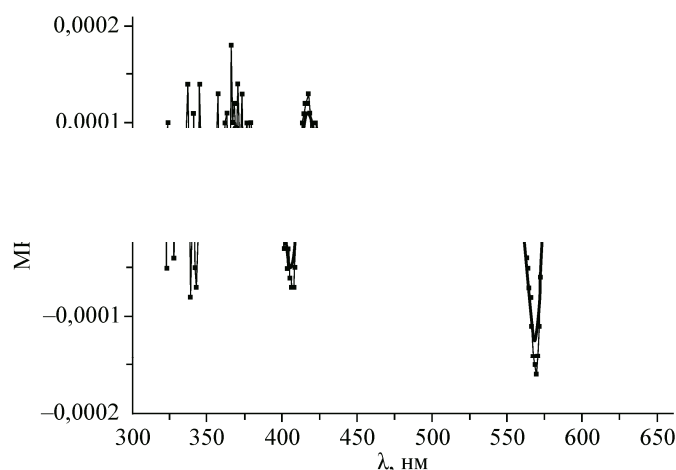
На рис. 1 показаны спектры поглощения петролейного эфира, который использовался в качестве растворителя, и растворов образца нефти Н1 с различными концентрациями в спектральном интервале 200—600 нм. Край сильного поглощения резко сдвигается в длинноволновую область при возрастании концентрации нефти в растворе. На краю поглощения растворов нефти заметны особенности: вблизи 400 нм и значительно более слабая в окрестности 570 нм.



Эти особенности присутствуют также в спектрах поглощения растворов Н6 и Н7 и не наблюдаются в спектрах растворов остальных образцов нефти. В спектрах всех образцов просматривается также отклонение от плавного хода в районе 320 нм, особенно заметное для растворителя, и выраженный структурированный пик вблизи 250 нм. Структура и интенсивность этого пика практически одинакова

Рис. 1. Спектры поглощения петролейного эфира (1) и растворов нефти Н1 с концентрациями 0,006, 0,025, 0,1 и 0,2 об.% (кривые 2—5 соответственно)

Рис. 2. Спектр МКД раствора нефти Н1 (концентрация 0,2 об.%), $H = 1,2$ Т



и для растворов, и для растворителя. Таким образом, можно заключить, что компоненты сырой нефти, ответственные за особенности в спектре коротковолнового поглощения, сохраняются в процессе получения петролейного эфира из нефти. Особенности на коротковолновом краю поглощения в области 240—300 нм наблюдались для растворенных в гексане образцов нефти, полученных с поверхности Балтийского моря, а также из месторождения Ромашкино (Татарстан) [24].

В работе [16] были исследованы спектры поглощения тонких пленок Татарской нефти, нанесенных на кварцевое стекло. Благодаря такому приему удалось наблюдать, по-видимому, впервые полосы поглощения при ~275 нм (4,51 эВ) и ~244 нм (5,08 эВ). Авторы [16] сравнили эти наблюдения с данными работы [25], в которой при близких значениях энергий наблюдались пики поглощения карбоновых нанотрубок, которые приписывались анизотропным свойствам графена. Однако близкое соответствие результатов работ [16] и [24] с нашими данными позволяет предположить, что особенности поглощения в области 250—300 нм связаны с составляющими нефти. К сожалению, измерить МКД в этой области пока не удалось.

Как было отмечено во введении, особенности на спектрах поглощения вблизи 400 и 570 нм наблюдались многими авторами и связывались с поглощением порфириновых комплексов ванадила. Ввиду крайне малой интенсивности по сравнению с основным краем поглощения представляется целесообразным получить их более точное положение и идентификацию на основании спектров МКД.

На рис. 2 показан спектр МКД, записанный при комнатной температуре для раствора нефти Н1. В спектре отчетливо видны две особенности при ~410 и ~576 нм и очень слабая особенность вблизи 535 нм.

Аналогичные спектры МКД наблюдаются для нефти Н6 и Н7. Для остальных образцов при использованной чувствительности установки величина МКД крайне слаба (на уровне шумов). Таким образом можно отметить, что: (1) в указанном спектральном интервале МКД значительной величины обнаруживается не во всех образцах нефти, и что (2) наблюдается сходство между магнитооптическими свойствами образцов нефти из различных, расположенных далеко друг от друга нефтяных полей Татарского и Ванкорского.

Энергии основных несимметричных S-образных линий МКД соответствуют центрам тяжести особенностей, наблюдаемых в спектре поглощения (см. рис. 1). В соответствии с микроскопической теорией, развитой в работах [27—29], МКД описывается выражением

$$\theta_{\text{МКД}} = -\frac{4\pi}{\hbar c} N_a^{(0)} \left\{ \frac{4\omega_{aj}^{(0)} \omega^3 (\omega_{aj}^{(0)2} - \omega^2) \Gamma_{aj} A}{\hbar [(\omega_{aj}^{(0)2} - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{aj}^2]} + \frac{\omega^3 \Gamma_{aj}}{(\omega_{aj}^{(0)2} - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{aj}^2} \left[B + \frac{C}{kT} \right] \right\} H_z. \quad (1)$$

Здесь N — число оптически активных центров; ω_{aj} — частота электронного перехода между состояниями a и j центра; Γ_{aj} — ширина линии; k — константа Больцмана; T — температура; H_z — компонента магнитного поля в направлении распространения световой волны. В уравнении (1) первый член в фигурных скобках (A -член) обусловлен Зеемановским расщеплением электронных уровней в магнитном поле; второй член (B -член) определяется возмущением волновых функций a и j состояний в магнитном поле вследствие примешивания волновых функций близлежащих уровней, третий член (C -член) связан с разностью заселенностей подуровней основного состояния, которая определяет парамагнитный вклад в МКД. Первый член A

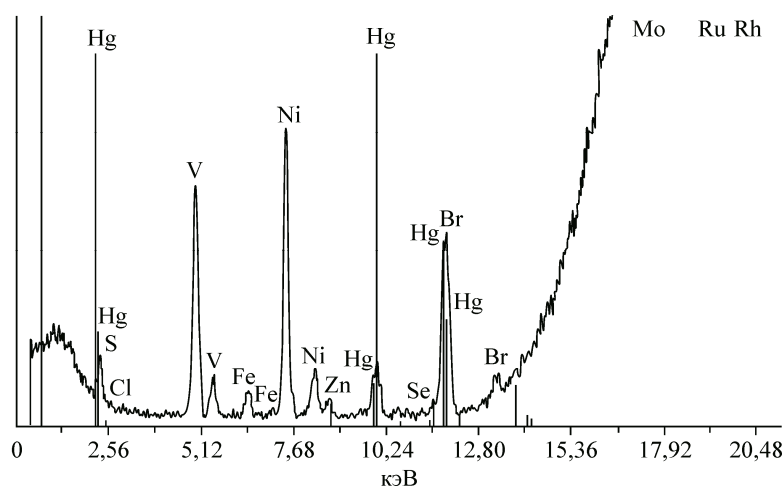


Рис. 3. РФА сигнал от элементов, входящих в образец Н1

называется диамагнитным. Он описывается симметричной s -образной кривой, проходящей через ноль при $\omega = \omega_{aj}$. Третий член C называется парамагнитным, при величине расщепления подуровней основного состояния в магнитном поле, много меньшей ширины линии, он описывается кривой с максимумом при $\omega = \omega_{aj}$, подобной линии поглощения, а его величина зависит от температуры. Второй член B по форме линии аналогичен третьему, но его величина не зависит от температуры. Таким образом, асимметричную форму наблюдаемых линий МКД можно объяснить суммой диамагнитного и парамагнитного вкладов. Последний может иметь место только при оптическом возбуждении комплексов, включающих парамагнитные ионы. Оценивая длину волны излучения (λ_0), вызвавшего электронные переходы, демонстрирующие МКД, по точкам пересечения кривых с осью абсцисс мы получили две основные длины волн 410 и 576 нм. Еще одна значительно более слабая особенность МКД центрирована вблизи 530 нм. При очень близких значениях длины световой волны в [18] наблюдались линии поглощения в спектре ванадила, экстрагированного из сланцевой нефти Марокко — 410, 533 и 573 нм, что позволяет связать обнаруженные особенности МКД с этой компонентой нефти.

Сравнительный анализ элементного состава показал, что во всех исследованных образцах концентрация основных элементов (H, C, O, N) нефти составляет от 95 до 99,8 вес.%. Остальную массу составляют примесные элементы от Mg до Hg. На рис. 3 приведен спектр рентгеновской флуоресценции для нефти Н1, включающий только примесные элементы. В табл. 2 приведен общий элементный состав двух образцов нефти (Н1 и Н3). За единицу принято общее содержание всех элементов. Видно, что элементы переходной группы содержатся в обоих образцах, но в сильно различающихся концентрациях. Так, концентрация ванадия в нефти Н1 составляет 0,019 вес.%, в то время как в нефти Н3 в пределах чувствительности метода РФА ванадий обнаружить не удается.

Сопоставление данных РФА и МКД показывает, что МКД отчетливо наблюдаются для образца Н1 со значительной концентрацией ванадия, в то время как образец Н3, в котором ванадий не обнаружен, не проявляет магнитооптической активности. Это подтверждает связь МКД, наблюдаемого в ряде образцов нефти, с присутствием ионов ванадия, который, как известно, входит в состав нефти в виде порфириновых комплексов VO^{2+} .

Т а б л и ц а 2

Относительные концентрации элементов в образцах Н1 и Н3

| Образец нефти | H, C, O, N | Mg | S | Cl | V | Fe | Ni |
|------------------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Н1 (Татарская) | 95,2339 | 0,0369 | 4,7037 | — | 0,0193 | 0,0011 | 0,0051 |
| Н3 (Монгольская) | 99,7824 | — | 0,1969 | 0,0182 | — | 0,0006 | 0,0019 |

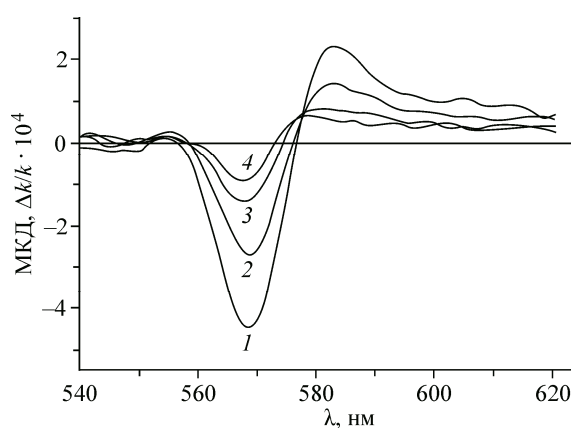


Рис. 4. Спектры МКД в области 576 нм для растворов Н1 различных концентраций: 1,6, 0,8, 0,4 и 0,2 об.% — кривые 1—4 соответственно, $H = 0,5$ Т

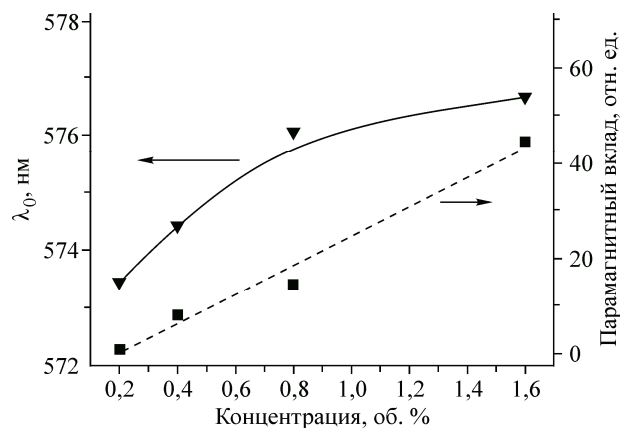


Рис. 5. Зависимость длины волны λ_0 резонансной линии (треугольники) и парамагнитного вклада в МКД (квадраты) нефти Н1 от ее концентрации в растворе

На рис. 4 приведена серия спектров МКД в области 570 нм для различных концентраций нефти Н1 в петролейном эфире. Видно, что при уменьшении концентрации нефти амплитуда сигнала падает. При этом величина парамагнитной составляющей МКД, оцененная как интеграл кривой в пределах 550—600 нм, возрастает пропорционально концентрации нефти в растворе (рис. 5), что, вообще говоря, неудивительно. Неожиданной представляется зависимость λ_0 при изменении концентрации. Возможно, это связано с агрегацией комплексов, ответственных за возникновение МКД, при больших концентрациях.

Зависимость интенсивности наблюдаемых линий МКД от содержания ванадия в исходных образцах нефти и от концентрации нефти в растворе позволяет предположить сильное влияние иона ванадия на формирование спектра МКД природной нефти. Особенности в оптических спектрах ванадила, как правило, связывают как с $d-d$ -электронными переходами в ионе V^{4+} , так и с переходом с переносом заряда $V^+ \rightarrow O^-$. Так, например, в кристалле диглицина хлорида кальция $[(NH_2CH_2COOH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 4H_2O]$, допированном VO^{2+} , в спектре поглощения наблюдались четыре полосы при 682, 646, 479 и 382 нм [29]. Три длинноволновые полосы были отнесены к $d-d$ -переходам ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ($d_{xy} \leftrightarrow d_{xz,yz}$), ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ ($d_{xy} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$) и ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ ($d_{xy} \leftrightarrow d_{z^2}$) соответственно.

Коротковолновая полоса была сопоставлена с переходом с переносом заряда между связывающей и антисвязывающей b_z орбиталями. Разумно предположить, что хорошо разрешенная полоса МКД при 576 нм и более слабая особенность при 530 нм, наблюдаемые в спектре МКД, обусловлены переходами ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ и ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$. Расстояние между центрами тяжести этих полос (40 нм) приблизительно соответствует аналогичному расстоянию в вышеупомянутом кристалле — 36 нм. Если пользоваться дальше этой аналогией, то полоса, соответствующая переходу ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$, должна наблюдаться вблизи 430 нм, т.е. довольно близко к наблюдаемой полосе при 410 нм. Некоторый сдвиг основной полосы МКД (576 нм) при уменьшении концентрации нефти в растворе может свидетельствовать об уменьшении аксиальной составляющей кристаллического поля, т.е. о небольшом изменении конформации ванадила. Такая возможность рассматривалась ранее в [15].

В результате проведенных исследований обнаружен ряд резонансных особенностей в спектрах магнитного кругового дихроизма природной нефти, которые связываются с ионами VO^{2+} . Известно, что ванадилсодержащие фрагменты широко используются в качестве естественных спиновых зондов при изучении нефтей и их тяжелых фракций методами электронного парамагнитного резонанса [30—32]. Анализ спектров ЭПР ионов V^{4+} может дать информацию о размерных характеристиках асфальтенов и других ванадилсодержащих фрагментов в нефтях,

а также о молекулярной динамике последних при изменении анизотропии сверхтонких взаимодействий в комплексах VO^{2+} [30], в том числе при повышенных температурах и давлениях [33]. В то же время изменения кристаллического поля, в котором находятся парамагнитные ионы ванадила в смолисто-асфальтеновых фракциях, достаточно слабо проявляются в спектрах ЭПР из-за превалирующей анизотропии сверхтонкого взаимодействия.

В основе наблюдаемых спектров МКД и ЭПР лежит одно и то же физическое явление — расщепление энергетических уровней парамагнитных ионов в магнитном поле и возникновение разности заселенностей подуровней основного состояния. В то же время эти методы не являются идентичными, поскольку они регистрируют различные переходы, возбуждаемые в разных диапазонах электромагнитного излучения: магнитодипольные переходы в СВЧ диапазоне в случае ЭПР и соответственно электродипольные переходы между основными и возбужденными состояниями в оптическом диапазоне в случае МКД. Учет последних может дать дополнительную информацию об особенностях и строении ванадилных комплексов.

Обнаруженные резонансные линии в спектрах МКД могут быть использованы для разработки метода исследования нефти, дополняющего метод электронного магнитного резонанса. Полученные результаты свидетельствуют о том, что спектры МКД содержат информацию об особенностях природной нефти, которая может существенно дополнить данные абсорбционной и резонансной спектроскопии. Регистрация и анализ спектров магнитного кругового дихроизма нефти может составить основу нового метода аттестации природной нефти и продуктов ее переработки, а также могут быть полезны при анализе происхождения загрязняющих поверхность океана нефтяных пятен, чему в настоящее время уделяется огромное внимание экологов (например, [24]).

ВЫВОДЫ

Исследованы оптические и магнитооптические спектры образцов природной нефти различного происхождения в видимом и ближнем УФ диапазонах оптического излучения. Обнаружен МКД нефти в области длин волн ~ 410 , 533 и 576 нм. Сопоставление спектров МКД с элементным составом нефти показало, что наблюдаемая магнитооптическая активность обусловлена присутствием ионов ванадила в исследованных образцах. Показано, что интенсивность полос МКД зависит от происхождения нефти и пропорциональна концентрации нефти в растворе. Проведенный анализ наблюдаемых спектров позволил высказать предположение о том, что наблюдаемый МКД обусловлен $d-d$ -электронными переходами в четырехвалентных ионах ванадия.

Обнаруженная магнитооптическая активность природной нефти может стать основой нового метода анализа состава и свойств нефти различного происхождения.

Работа выполнена в рамках базового бюджетного финансирования Института физики им. Л.В. Киренского и Института катализа им. Г.К. Борескова (V.44.1.15).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринченко И.В., Габуда С.П. В: Радиоспектроскопия твердого тела. – М.: изд-во Атом, 1967.
2. Гринченко И.В., Габуда С.П. // Журн. структур. химии. – 1969. – **10**, № 4. – С. 739.
3. Гринченко И.В., Габуда С.П. // Журн. структур. химии. – 1970. – **11**, № 3. – С. 448.
4. Рубайло А.И., Габуда С.П., Волков В.Е. // Журн. структур. химии. – 1969. – **10**, № 4. – С. 740.
5. Соколов А.Э., Эдельман И.С., Заблуда В.Н. и др. // Оптика спектр. – 2012. – **112**, № 5. – С. 820.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / ред. Ю.А. Пентин. – М.: Химия, 1969.
7. Сергиенко С.Г., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. – М.: Наука, 1979.
8. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1980.
9. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. // J. Petr. Sci. Eng. – 2003. – **37**, N 3-4. – P. 145.
10. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. // J. Petr. Sci. Eng. – 2003. – **37**, N 3-4. – P. 135.
11. Goncalves S., Castillo J., Fernandez A., Hung J. // Fuel. – 2004. – **83**. – P. 1823.

12. *Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R.* // *Fuel*. – 2003. – **82**. – P. 817.
13. *Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu.* // *Energy & Fuels*. – 2006. – **20**. – P. 682.
14. *Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R.* // *Fuel*. – 2006. – **85**. – P. 1465.
15. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* // *Нефтегазовое дело*. – 2007. – № 1. – С. 1.
16. *Evdokimov I.N., Losev A.P.* // *Petroleum Science and Technology*. – 2007. – **25**. – P. 55.
17. *Clark R.N.* In: *Manual of Remote Sensing* / Eds., A. Rencz. – New York: John Wiley and Sons, 1999. – Chap. 1.
18. *Doukkali A., Saoiabi A., Zrineh A. et al.* // *Fuel*. – 2002. – **81**. – P. 467.
19. *Mullins O.C., Betancourt S.S., Cribbs M.E. et al.* // *Energy & Fuels*. – 2007. – **21**. – P. 2785.
20. *Kripal R., Bajpai M.* // *J. All. Comp.* – 2010. – **490**. – P. 5.
21. *Hollebone B.R.* // *Spectrochim. Acta. Rev.* – 1994. – **15**. – P. 493.
22. *Warner J.A., Hollebone B.R.* // *Analytica Chimica Acta*. – 1994. – **298**. – P. 341.
23. *Костюк Г.К., Галанов Е.К., Лейкин М.В.* // *Опт.-мех. пром.* – 1976. – **5**. – С. 28.
24. *Baszanoska E., Otremba Z.* // *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Publ.* – 2014. – **9**. – P. 14029.
25. *Murakami Y., Einarsson E., Edamura T. et al.* // *Carbon*. – 2005. – **43**. – P. 2664.
26. *Buckingham A.D., Stephens P.J.* // *Ann. Rev. Phys. Chem.* – 1966. – **17**. – P. 399.
27. *Stephens P.J.* // *J. Chem. Phys.* – 1970. – **52**. – P. 3489.
28. *Stephens P.J.* // *J. Chem. Phys.* – 1976. – **25**. – P. 197.
29. *Viswanath A.K.* // *J. Chem Phys.* – 1977. – **67**. – P. 3744.
30. *Гилинская Л.Г.* // *Журн. структур. химии*. – 2008. – **49**, № 2. – С. 259.
31. *Trukhan S.N., Yudanov V.F., Gabrienko A.A. et al.* // *Energy & Fuels*. – 2014. – **28**. – P. 6315.
32. *Biktagirov T.B., Gafurov M.R., Volodin M.A. et al.* // *Energy & Fuels*. – 2014. – **28**. – P. 6683.
33. *Trukhan S.N., Yudanov V.F., Martyanov O.N.* // *J. Supercrit. Fluids*. – 2011. – **57**. – P. 247.