
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 54.022

**Моделирование молекулярных структур
нефтяных смол и асфальтенов
и расчет их термодинамической устойчивости**

Д. Е. ДМИТРИЕВ, А. К. ГОЛОВКО

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 3, Томск 634021 (Россия)**E-mail: dmitriev@ipc.tsc.ru*

(Поступила 21.10.09; после доработки 11.01.10)

Аннотация

С использованием метода Монте-Карло разработана программа для построения структур молекул нефтяных смол и асфальтенов. С помощью данной программы на основе параметров структурно-группового анализа, рассчитанных из аналитических данных элементного состава, молекулярной массы и ПМР-спектроскопии, получены молекулярные структуры смол и асфальтенов тяжелых нефтей Зуунбаянского и Усинского месторождений. Термодинамическая устойчивость рассчитанных и построенных структур молекул смол и асфальтенов оценена с использованием расчета молекулярной механики.

Ключевые слова: нефтяные смолы, асфальтены, моделирование структур**ВВЕДЕНИЕ**

Смолы и асфальтены – высокомолекулярные гетероатомные соединения нефти, содержание которых может быть сопоставимо с суммарным содержанием алканов, нафтенов или аренов. Ввиду сложной структуры их исследование представляет собой непростую задачу. Вместе с тем визуальное представление о структуре смол и асфальтенов очень важно для использования в кинетических моделях и моделях протекания химических реакций с их участием, поскольку их роль во всех процессах – от добычи до переработки – чрезвычайно велика [1].

Пространственное строение молекул смол и асфальтенов позволяет оценить их физические и химические свойства. На основании построенных структур можно производить

расчеты таких свойств, как плотность [2], растворимость [3] и др. В сочетании с молекулярной динамикой эти структуры высокомолекулярных соединений могут быть использованы для моделирования таких процессов, как образование ассоциатов асфальтенов и их взаимодействие с растворителями [4].

Авторами [1] впервые для построения молекул смол и асфальтенов был использован метод Монте-Карло, который основан на данных ПМР-спектроскопии, элементного анализа и определения молекулярных масс. В последующих работах данный подход был дополнен за счет использования большего количества аналитических данных [5] и возможности построения структур, состоящих из связанных блоков или моноблочных структур с молекулярной массой от 500 до 4000 [6].

Разработанная нами программа для построения молекул также использует метод Монте-Карло. Однако в качестве входных аналитических данных используются параметры, рассчитанные с применением структурно-группового анализа [7] и описывающие структурные фрагменты средних молекул смол и асфальтенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами рассчитаны пространственные структуры для молекул смол и асфальтенов, полученных из нефтей Зуунбаянско-го (Монголия) и Усинского (Россия) месторождений.

ТАБЛИЦА 1

Средние физико-химические и структурные параметры молекул смол и асфальтенов зуунбаянской и усинской нефтей

| Параметры | Зуунбаянская нефть | | Усинская нефть | |
|--|--------------------|------------|----------------|------------|
| | Смолы | Асфальтены | Смолы | Асфальтены |
| Содержание в нефти, мас. % | 14.7 | 0.2 | 18.0 | 8.1 |
| Молекулярная масса | 1360 | 2365 | 830 | 1550 |
| Элементный состав, мас. %: | | | | |
| С | 84.5 | 87.3 | 81.3 | 84.1 |
| Н | 9.6 | 10.3 | 9.3 | 9.3 |
| N | 0.9 | 1.2 | 1.6 | 1.7 |
| S | 0.3 | 0.2 | 2.9 | 3.3 |
| O | 4.7 | 1.0 | 4.9 | 1.5 |
| Число атомов в средней молекуле: | | | | |
| С | 96.7 | 172.1 | 56.1 | 108.5 |
| Н | 123.3 | 241.2 | 76.6 | 142.9 |
| N | 0.8 | 2.0 | 0.9 | 1.9 |
| S | 0.1 | 0.2 | 0.8 | 1.6 |
| O | 3.7 | 1.4 | 2.6 | 1.5 |
| Число блоков в молекуле (m_a) | 2.2 | 3.9 | 1.9 | 3.5 |
| Кольцевой состав: | | | | |
| K_o | 17.7 | 24.2 | 7.7 | 11.9 |
| K_a | 10.8 | 13.4 | 5.1 | 11.9 |
| $K_{нас}$ | 6.9 | 10.8 | 2.6 | 0.0 |
| Доля пятичленных колец (q) | 0.17 | 0.11 | 0.19 | 0.21 |
| Распределение атомов С, %: | | | | |
| f_a | 25.5 | 33.0 | 37.4 | 48.3 |
| f_n | 27.5 | 25.8 | 18.3 | 0.0 |
| f_n | 47.0 | 41.2 | 44.3 | 51.7 |
| Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле: | | | | |
| C_a | 24.7 | 56.7 | 20.9 | 52.4 |
| C_n | 26.6 | 44.5 | 10.3 | 0.0 |
| C_n | 45.4 | 70.9 | 24.8 | 56.1 |
| C_α | 13.6 | 20.8 | 8.0 | 15.2 |
| C_γ | 4.4 | 11.9 | 5.4 | 6.6 |

Примечание. C_a – углерод ароматический; C_n – углерод в нафтеновых кольцах; C_n – углерод в алифатических цепях; C_α – углерод в α -положении к кольцу; C_γ – углерод в терминальных метильных группах; K_o – общее количество колец; K_a – количество ароматических колец; $K_{нас}$ – количество нафтеновых колец.

Смолы и асфальтены выделяли из исследуемых нефтей по стандартной методике, описанной в работе [8]. Асфальтены выделяли осаждением из нефти 40-кратным объемом *n*-гексана. Деасфальтизированные образцы наносили на силикагель АСК, после чего в аппарате Сокслета последовательно экстрагировали *n*-гексаном углеводородные компоненты (масла), а смолы – смесью бензол + этанол (1 : 1).

Структурно-групповой анализ (СГА) выделенных смол и асфальтенов проводили по методике, разработанной в Институте химии нефти СО РАН [7, 8]. Для СГА использовали данные анализа элементного состава, средней молекулярной массы и ПМР-спектроскопии.

Содержание С и Н в смолах и асфальтенах определяли методом сжигания, концентрацию азота определяли на реакторе Покровского, а содержание серы – методом двойного сжигания. Молекулярную массу измеряли криоскопическим методом в нафталине на приборе “Крион” (ИХН СО РАН, Томск). ПМР-спектры получены на Фурье-спектрометре AVANCE AV-300 (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан) при концентрации веществ 1 %.

В табл. 1 приведены данные СГА смол и асфальтенов исследуемых нефтей.

Программа построения молекул написана на языке Compaq Visual Fortran Version 6.6. Расчет термодинамических параметров построенных молекул производился с использованием программы ChemOffice CS Chem3D 8.0. Минимизация энергии построенной молекулы и расчет общей стерической энергии проводились с помощью метода молекулярной механики (ММ2) и молекулярной динамики.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ ПОСТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

Программа построения молекул основана на подходе, описанном в работе [6], с использованием метода Монте-Карло в соответствии с логической диаграммой построения смол и асфальтенов (рис. 1). Молекула высокомолекулярного соединения состоит из структурных блоков, связанных между собой алифатическими цепочками и гетероатомами. Структурные блоки, в свою очередь, состоят из полициклического ядра, содержащего ароматические и нафтеновые кольца, и алифатических цепочек. В состав полициклических ядер, алифатических цепочек и связей между блоками входят гетероатомы серы, азота и кислорода.

На рис. 2 приведен алгоритм работы программы. Входными параметрами для программы служат аналитические данные элементного анализа, ПМР-спектроскопии, определения молекулярной массы, а также параметры, рассчитанные методом СГА.

Каждый структурный параметр логической диаграммы (см. рис. 1) связан с функцией вероятностного распределения, которая может быть задана исходя из аналитически определенных значений или γ -распределением (функцией плотности). Возможность использования γ -распределения при построении таких сложных молекул, как нефтяные смолы и асфальтены, показана авторами [1, 9, 10].

Для определения каждого параметра использовалась следующая процедура. Сначала программой генерируется случайное число от 0 до 1. Далее из функции распределения определялось значение рассчитываемого пара-

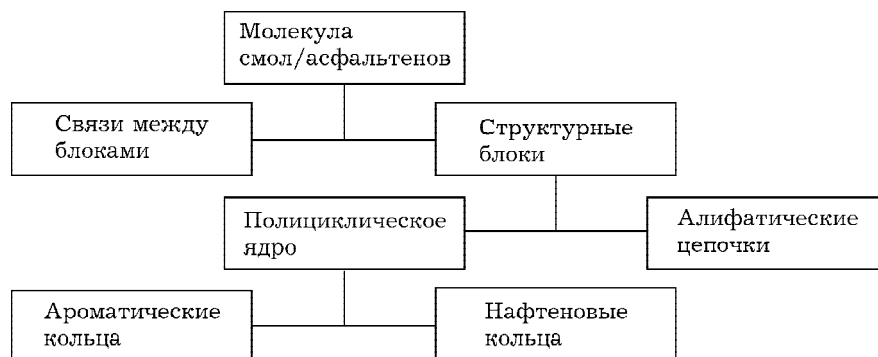


Рис. 1. Схема построения молекул смол и асфальтенов, заданных в программе.

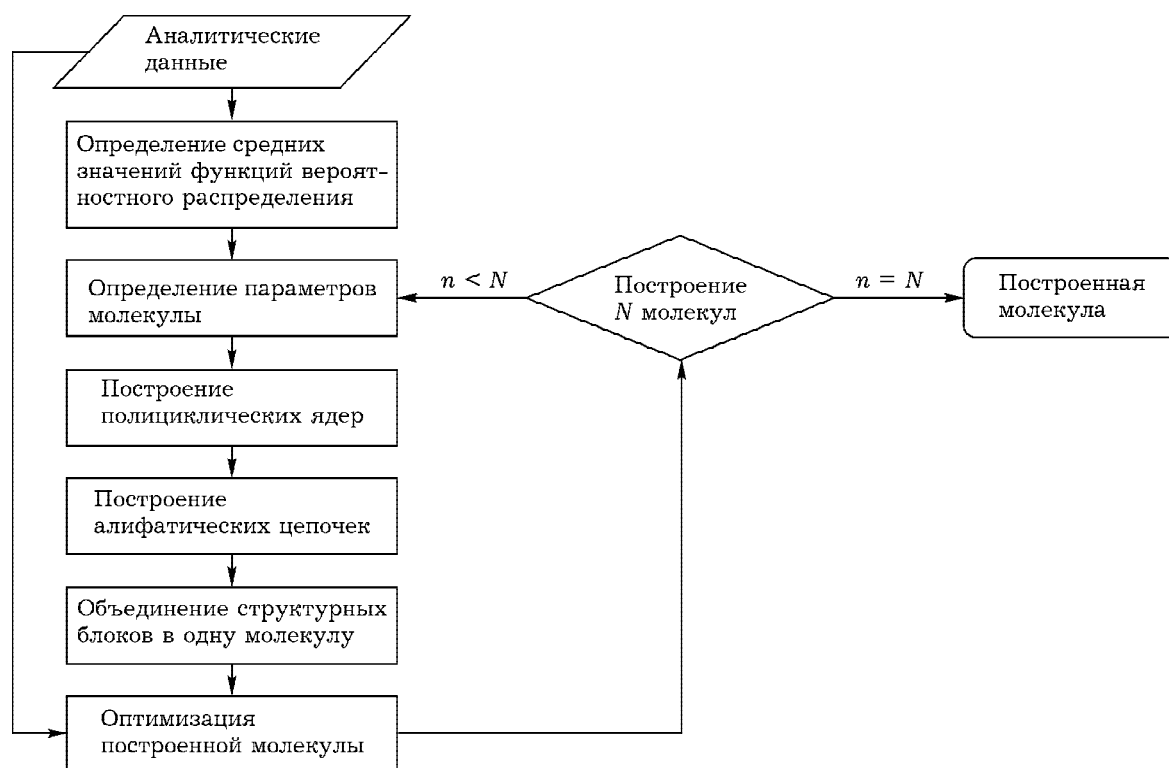


Рис. 2. Алгоритм построения молекул смол и асфальтенов. n – номер построения, N – общее количество построений, производимых программой.

метра, используя случайное число как аргумент функции. γ -Распределение представляет собой функцию со значениями в области $[0, +\infty]$, поэтому необходимо выработать подход, в котором γ -распределение было бы преобразовано для определяемого параметра в соответствии с минимальным, максимальным и средним значениями параметра.

Полициклическое ядро каждого структурного блока определяется функцией вероятностного распределения из библиотеки (рис. 3), в которую внесены практически все возможные для нефти структуры. Данная библиотека составлена по данным [5, 11, 12]. Известны два подхода к построению полициклических ядер высокомолекулярных молекул. Первый заключается в определении количества ароматических и нафтеновых атомов углерода с последующим их объединением в одну структуру. Второй подход основан на предварительном определении возможных полициклических структур, из которых при работе программы осуществляется выбор для построения молекулы.

По нашему мнению, второй подход более рационален, так как позволяет задавать определенные полициклические структуры, значительно сокращает время расчетов, исключает возможность построения программой структур, которые не могут существовать в реальности или термодинамически маловероятны для нефтяных смол и асфальтенов.

Ввиду отсутствия литературных данных о распределении гетероатомов по функциональным группам в молекулах смол и асфальтенов нами приняты следующие соотношения: для атомов серы – 50 % бенз- и дибензтиофеновые и 50 % сульфидные группы; для азота – 50 % хинолиновые и бензхинолиновые и 50 % слабоосновные и нейтральные группы; для кислорода – 1/3 – эфирный кислород, 1/3 – карбонильные атомы кислорода и 1/3 – фенольный и фурановый кислород [8].

После определения всех параметров и объединения их в одну молекулу определяется расхождение F между параметрами реального образца, определенными аналитически (см. табл. 1), и параметрами построенной

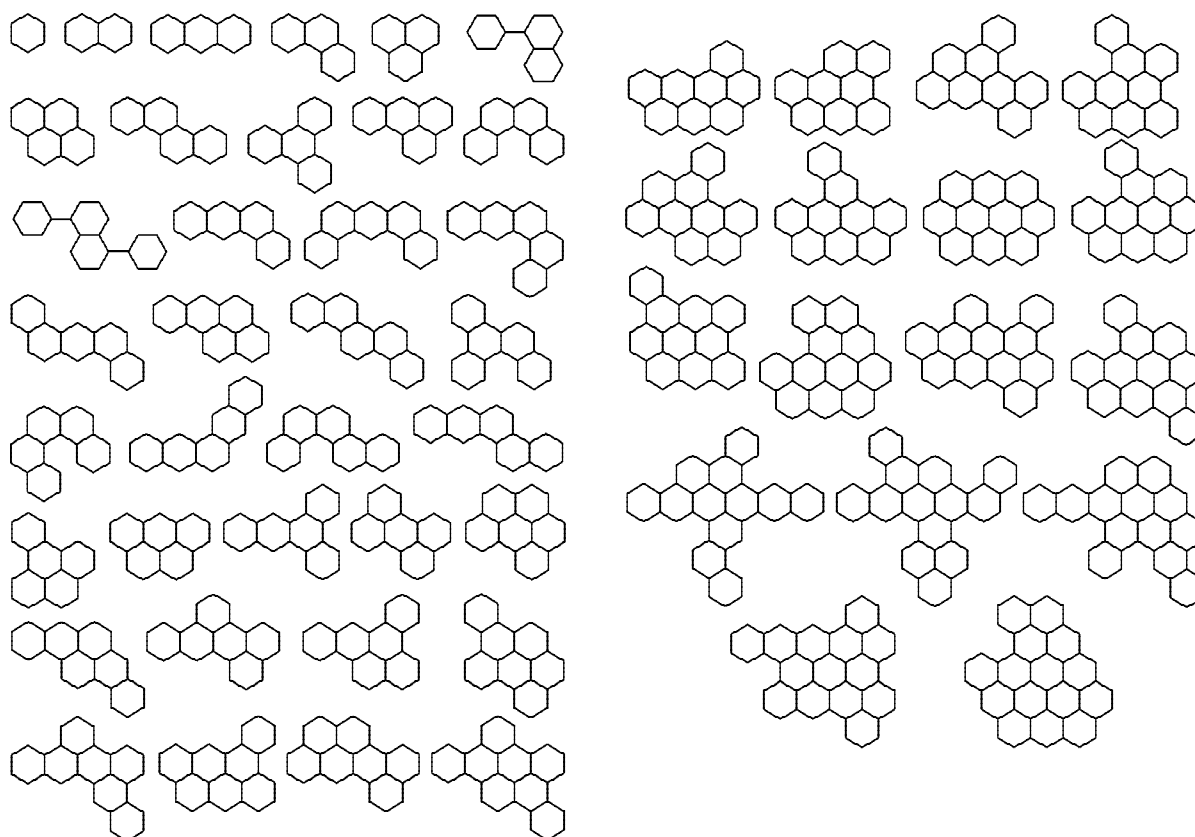


Рис. 3. Полициклические структуры, наличие которых в нефтях доказано или обосновано.

модели. Процедура оптимизации осуществляется по формуле

$$F = \sum_{m=1}^6 \frac{(\mu'_m - \mu_m)^2}{\sigma_m} + \frac{1}{11} \sum_{m=7}^{11} \frac{(\mu'_m - \mu_m)^2}{\sigma_m}$$

где μ'_m – параметр построенной молекулы; μ_m – параметр, определенный аналитически; σ_m – рассчитанная ошибка свойства; m – номер параметра. В табл. 2 приведен перечень используемых параметров.

За счет многократного построения молекул в течение работы программы достигается нахождение молекулы с наиболее близкими к реальному образцу параметрами и минимальным отклонением (см. рис. 2). При осуществлении расчетов параметр $N = 1000$.

В табл. 3 приведены данные для пяти вариантов построенных структур молекул смол и асфальтенов зуунбаянской и усинской нефтей, а также данные о величине вычисленных расхождений.

ТАБЛИЦА 2

Параметры оптимизации

| Номер п/п | Параметр | Номер п/п | Параметр |
|--------------|--------------------|--------------|--------------------|
| 1 | Молекулярная масса | 7 | C ароматический, % |
| 2 | C, мас. % | 8 | C нафтеновый, % |
| 3 | H, мас. % | 9 | C алифатический, % |
| 4 | N, мас. % | 10 | C- α , % |
| 5 | S, мас. % | 11 | C- γ , % |
| 6 | O, мас. % | | |

ТАБЛИЦА 3

Параметры построенных молекул высокомолекулярных соединений зуунбаянской и усинской нефтей

| Номер п/п | Параметр | Смолы | | | | | Асфальтены | | | | |
|---------------------------|--------------------|----------------|------|------|------|------|----------------|------|------|------|------|
| | | Номер молекулы | | | | | Номер молекулы | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| <i>Зуунбаянская нефть</i> | | | | | | | | | | | |
| 1 | Молекулярная масса | 1417 | 1415 | 1287 | 1334 | 1423 | 2228 | 2220 | 2394 | 2375 | 2169 |
| 2 | C, мас. % | 85.5 | 86.5 | 84.8 | 86.4 | 85.2 | 87.8 | 86.5 | 87.2 | 87.4 | 88.0 |
| 3 | H, мас. % | 8.9 | 9.0 | 9.0 | 9.3 | 9.3 | 10.1 | 10.0 | 10.2 | 10.0 | 9.9 |
| 4 | N, мас. % | 1.0 | 1.0 | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 1.3 | 1.3 | 1.2 | 1.2 | 1.3 |
| 5 | S, мас. % | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 6 | O, мас. % | 4.5 | 3.4 | 5.0 | 3.6 | 4.5 | 0.7 | 0.7 | 1.3 | 1.3 | 0.7 |
| 7 | C аромат., % | 41.6 | 43.1 | 40.7 | 40.6 | 40.6 | 33.7 | 34.4 | 35.6 | 33.5 | 37.7 |
| 8 | C нафтен., % | 10.9 | 9.8 | 11.0 | 14.6 | 11.9 | 24.5 | 21.9 | 22.4 | 26.0 | 18.9 |
| 9 | C алифат., % | 46.5 | 47.1 | 48.4 | 44.8 | 47.5 | 41.7 | 43.8 | 42.0 | 39.3 | 43.4 |
| 10 | C- α , % | 12.9 | 13.7 | 14.3 | 12.5 | 13.9 | 12.9 | 13.1 | 12.1 | 13.9 | 13.8 |
| 11 | C- γ , % | 5.0 | 3.9 | 4.4 | 3.1 | 4.0 | 6.1 | 6.3 | 4.6 | 6.4 | 6.3 |
| | F | 9.6 | 17.3 | 7.4 | 17.1 | 6.8 | 2.5 | 9.1 | 13.1 | 3.5 | 4.6 |
| <i>Усинская нефть</i> | | | | | | | | | | | |
| 1 | Молекулярная масса | 730 | 780 | 886 | 898 | 966 | 1482 | 1534 | 1510 | 1474 | 1663 |
| 2 | C, мас. % | 80.5 | 81.5 | 81.3 | 82.9 | 82.0 | 85.8 | 82.9 | 85.0 | 83.9 | 83.7 |
| 3 | H, мас. % | 8.7 | 8.4 | 8.1 | 8.4 | 8.2 | 9.0 | 8.9 | 8.8 | 8.8 | 8.7 |
| 4 | N, мас. % | 1.9 | 1.8 | 1.6 | 1.6 | 1.4 | 1.9 | 1.8 | 1.9 | 1.9 | 1.7 |
| 5 | S, мас. % | 4.4 | 4.1 | 3.6 | 3.6 | 3.3 | 2.2 | 4.2 | 4.2 | 2.2 | 3.8 |
| 6 | O, мас. % | 4.4 | 4.1 | 5.4 | 3.6 | 5.0 | 1.1 | 2.1 | 1.1 | 2.2 | 1.9 |
| 7 | C аромат., % | 40.8 | 45.3 | 48.3 | 46.8 | 48.5 | 49.1 | 49.1 | 49.5 | 53.4 | 50.9 |
| 8 | C нафтен., % | 12.2 | 11.3 | 5.0 | 9.7 | 10.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 9 | C алифат., % | 46.9 | 43.4 | 43.3 | 43.5 | 40.9 | 50.9 | 50.9 | 50.5 | 46.6 | 49.1 |
| 10 | C- α , % | 16.3 | 13.2 | 11.7 | 12.9 | 12.1 | 13.2 | 13.2 | 10.3 | 13.6 | 11.2 |
| 11 | C- γ , % | 10.2 | 9.4 | 10.0 | 6.5 | 7.6 | 5.7 | 5.7 | 4.7 | 5.8 | 4.3 |
| | F | 15.7 | 13.6 | 16.2 | 38.6 | 19.6 | 8.4 | 6.3 | 18.1 | 9.1 | 15.1 |

На рис. 4 и 5 изображены молекулы смол и асфальтенов нефтей с наименьшими значениями параметра F .

Следует отметить, что неопределенность типов гетероатомных групп и их количества в смолах и асфальтенах приводит к увеличению расхождения между рассчитанными по программе параметрами и определенными аналитически. В связи с этим отклонение для смол и асфальтенов усинской нефти значительно больше, чем для зуунбаянской. Это связано с более высоким содержанием в них гетероатомов, функциональная природа которых до сих пор не изучена.

Для повышения достоверности расчетных методов геометрического строения молекул необхо-

димы специальные исследования гетеросодержащих групп и их стерического влияния на пространственную структуру смол и асфальтенов.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Метод молекулярной механики позволяет получить данные о наиболее устойчивой конформации молекулы [13], производить расчет стерической энергии. Данный метод использует функции потенциальных энергий для расчета энергий связи: растяжения, сгиба и кручения, а также энергии несвязанного взаимодействия (электростатического, дисперсионного притяжения, отталкивания). Таким обра-

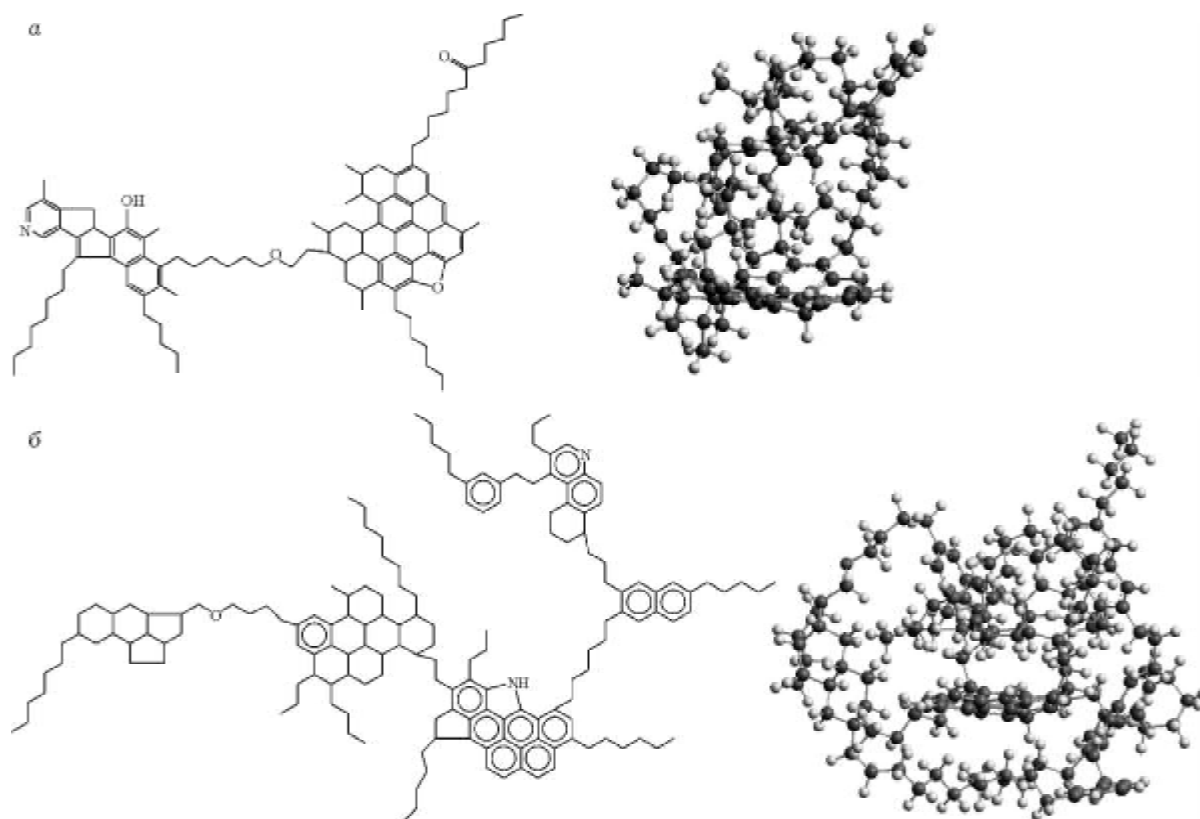


Рис. 4. Пространственные структуры молекул № 5 смол (а) и № 1 асфальтенов (б) зуунбаянской нефти, построенные на основе расчетов программы.

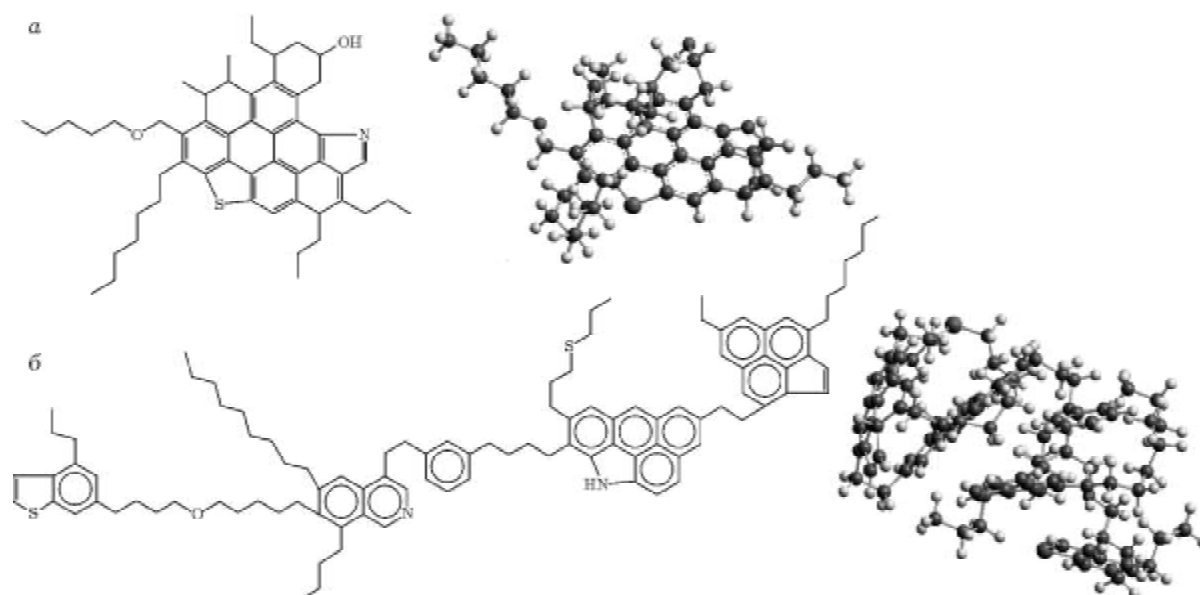


Рис. 5. Пространственные структуры молекулы № 2 смол (а) и асфальтенов (б) усинской нефти, построенные на основе расчетов программы.

зом, стерическая энергия конформации молекулы может быть определена как сумма энергий растяжения, изгиба, кручения и несвязанного взаимодействия.

Процедура расчета заключается в определении стерической энергии исходной конфигурации молекулы и последующей корректировке длины и углов связей с использованием итерационного вычислительного метода до достижения минимума конформации.

Метод молекулярной механики может гарантировать только определение локального минимума энергии относительно заданной конфигурации молекулы. Для определения наиболее стабильной конфигурации молекулы необходимо использовать метод молекулярной динамики. При данном расчете молекула может преодолевать энергетические барьеры с получением более стабильной конформации.

Стерическая энергия построенных молекул (см. табл. 3) минимизирована методом молекулярной механики ММ2. Расчет молекулярной динамики производился при температуре 300 К, количество шагов было равным 10 000. Полученные значения стерической энергии молекул после повторной минимизации представлены в табл. 4.

Построенные молекулы смол зуунбаянской нефти обладают схожим строением и одинаковое количество блоков (два). Различие в стерической энергии этих молекул проявляется в расположении структурных блоков молекулы относительно друг друга (рис. 6). Стерическая энергия молекулы тем меньше, чем компактнее расположены блоки.

Энергия минимума для молекул № 3 и 1 смол усинской нефти различается вдвое и составляет 49.8 и 93.9 ккал/моль соответственно (рис. 7). Молекула № 1 состоит из одного большого блока, тогда как молекула № 3 состоит из двух структурных блоков меньшего размера. По-видимому, это и определяет столь существенные различия в стерической энергии данных структур.

Вклад в минимум энергии молекулы вносит также длина связи между структурными блоками, которая влияет на пространственную структуру молекулы. Как показано на рис. 8, длина цепочки, связывающей структурные блоки в молекуле № 3, достигает 10

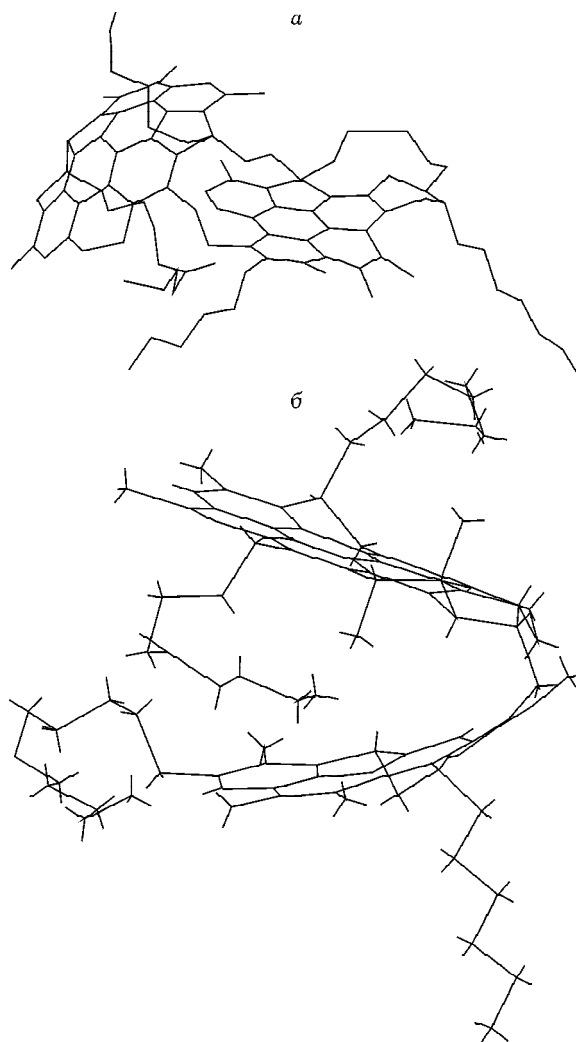


Рис. 6. Молекулы № 2 (а) и 3 (б) смол зуунбаянской нефти со стерической энергией 120.7 и 62.5 ккал/моль соответственно.

ТАБЛИЦА 5

Стерическая энергия построенных молекул, ккал/моль

| Номер молекулы | Смолы | Асфальтены |
|---------------------------|-------|------------|
| <i>Зуунбаянская нефть</i> | | |
| 1 | 109.6 | 93.6 |
| 2 | 120.7 | 105.8 |
| 3 | 62.5 | 518.0 |
| 4 | 83.2 | 153.3 |
| 5 | 87.3 | 139.7 |
| <i>Усинская нефть</i> | | |
| 1 | 93.9 | 99.9 |
| 2 | 64.0 | 110.4 |
| 3 | 49.8 | 82.0 |
| 4 | 65.3 | 47.0 |
| 5 | 51.5 | 90.1 |

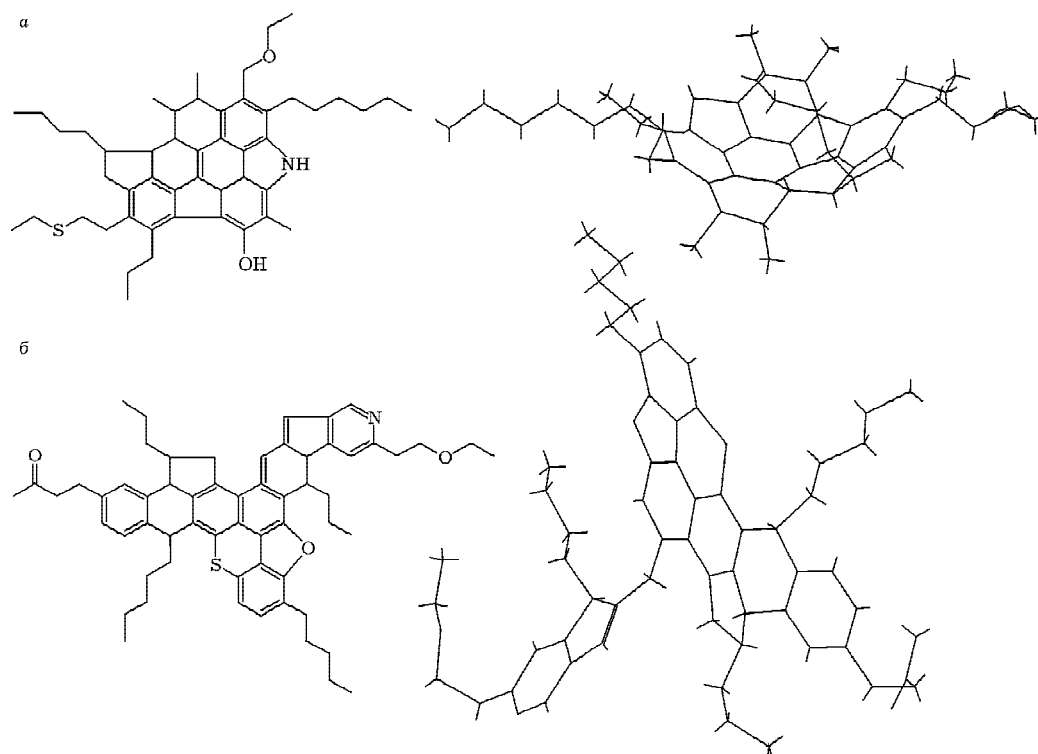


Рис. 7. Молекулы № 1 (а) и 3 (б) смол усинской нефти со стерической энергией 93,9 и 49,8 ккал/моль соответственно.

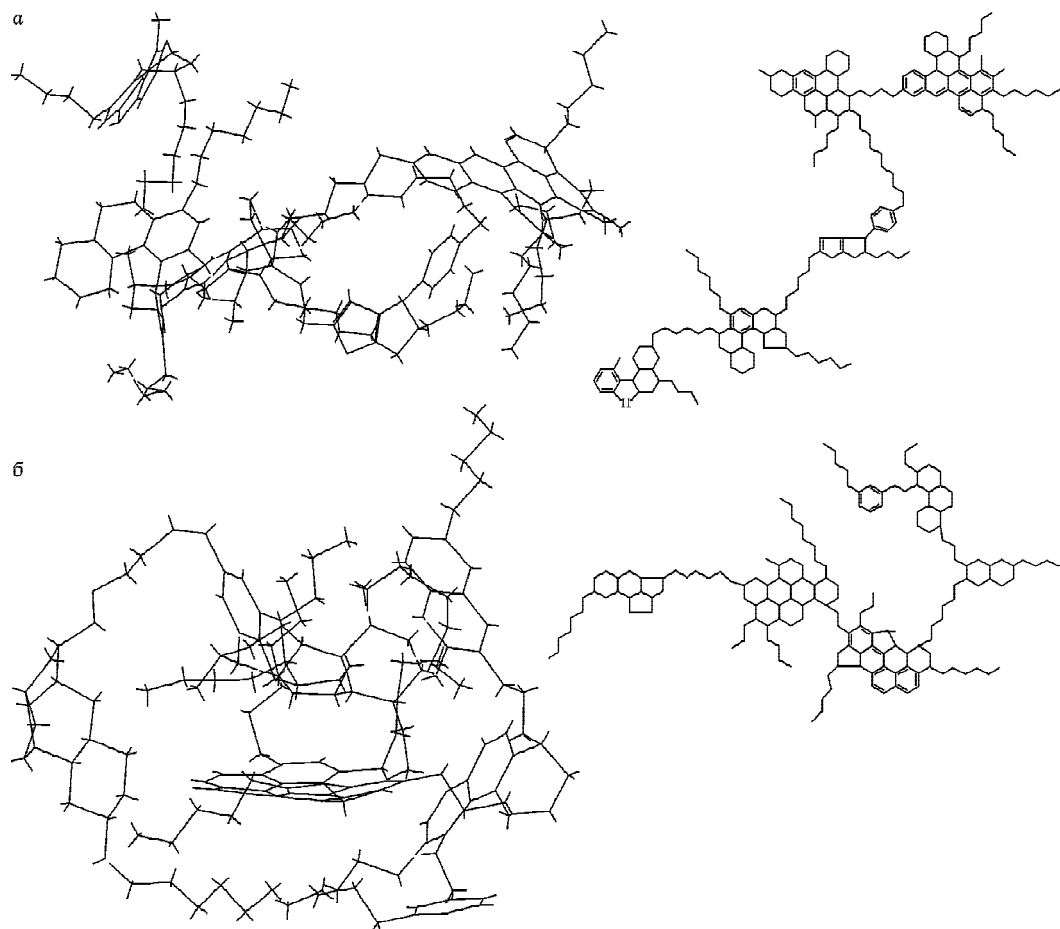


Рис. 8. Молекулы № 3 (а) и 1 (б) асфальтенов зуунбаянской нефти со стерической энергией 518,0 и 93,6 ккал/моль соответственно.

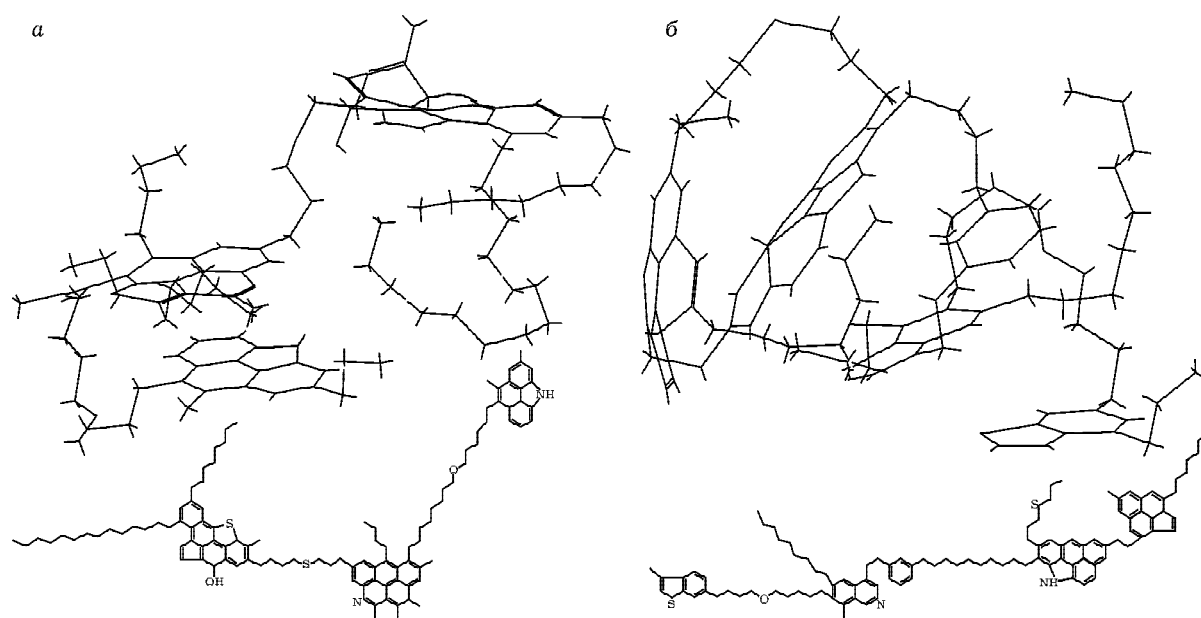


Рис. 9. Пространственные структуры молекул № 2 (а) и 4 (б) асфальтенов усинской нефти со стерической энергией 110.4 и 47.0 ккал/моль соответственно.

атомов углерода, тогда как молекула № 1 связана менее длинными цепочками. Также следует отметить, что молекула № 1 состоит из шести блоков, а молекула № 3 – из пяти блоков. Данные факторы влияют на геометрию молекул, расположение ее структурных блоков и алифатических цепочек. Видно, что за счет образования более компактной пачечной структуры молекула № 1 имеет значительно меньшую стерическую энергию по сравнению с молекулой № 3.

Как и в случае смол, архитектура молекул асфальтенов определяет ее энергетические характеристики. На рис. 9 приведена пространственная структура молекулы № 4, которая имеет четкую пачечную организацию с расположенными по периметру алифатическими цепочками. Напротив, молекула № 2 имеет раскрытую структуру, что приводит к существенному различию в состоянии минимума энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана программа, позволяющая моделировать пространственные структуры высокомолекулярных соединений смол и асфальтенов нефти и других каустобиолитов. Данное структурное построение может быть ис-

пользовано для двухмерного и пространственного отображения молекул и последующего расчета их термодинамических характеристик методом молекулярной механики или полуэмпирическими методами расчета. Предлагаемый подход в исследовании высокомолекулярных соединений может быть использован в сочетании с экспериментальными данными в качестве дополнительного инструмента изучения как самих смол и асфальтенов нефтей, так и их поведения в различных процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Neurock M., Nigam A., Trauth D., Klein M. T. // Chem. Eng. Sci. 1994. Vol. 49, No. 24A. P. 4153–4177.
- 2 Zhang L., Greenfield M. L. // Energy Fuels. 2007. Vol. 21, No. 3. P. 1712–1716.
- 3 Rogel E. // Energy Fuels. 1997. Vol. 11, No. 4. P. 920–925.
- 4 Pacheco-Sanchez J. H., Zaragoza I. P., Martinez-Magadan J. M. // Energy Fuels. 2003. Vol. 17. P. 1346–1355.
- 5 Sheremata J. M., Gray M. R., Dettman H. D., McCaffrey W. C. // Energy Fuels. 2004. Vol. 18, No. 5. P. 1377–1384.
- 6 Boek E. S., Yakovlev D. S., Headen T. F. // Energy Fuels. 2009. Vol. 23, No. 3. P. 1209–1219.
- 7 Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. // Нефтехимия. 1984. Т. 24, № 4. С. 450–459.
- 8 Химический состав нефтей Западной Сибири / О. А. Бейко, А. К. Головки, Л. В. Горбунова, В. Ф. Камьянов, А. К. Лебедев, А. Н. Плоснин, Ю. В. Савиных, П. П. Сивирин, Т. А. Филимонова. Новосибирск: Наука, 1988.

- 9 Petti T. F., Trauth D. M., Stark S. M., Neurock M., Yasar M., Klein M. T. // *Energy Fuels*. 1994. Vol. 8, No. 3. P. 570–575.
- 10 Trauth D. M., Stark S. M., Petti T. F., Neurock M., Klein M. T. // *Energy Fuels*. 1994. Vol. 8, No. 3. P. 576–580.
- 11 Камьянов В. Ф., Головки А. К., Кураколова Е. А., Коробицина Л. Л. Высокипящие ароматические углеводороды нефтей. Томск: ТФ СО АН СССР, 1982.
- 12 Ruiz-Morales Y., Mullins O. C. // *Energy Fuels*. 2009. Vol. 23, No. 3. P. 1169–1177.
- 13 Murgich J., Abanero J. A., Strausz O. P. // *Energy Fuels*. 1999. Vol. 13, No. 2. P. 278–286.