

УДК 543.422.25: 662.6

DOI: 10.15372/KhUR2021339

## Исследование сапропелитовых углей методом ЯМР-спектроскопии

Н. И. ФЕДОРОВА<sup>1</sup>, С. Ю. ЛЫРЩИКОВ<sup>1</sup>, В. Ю. МАЛЫШЕВА<sup>1</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: iccms@iccms.sbras.ru

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск (Россия)

### Аннотация

Методом твердотельной <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии исследовано семь образцов сапропелитовых углей разных месторождений, различающихся катагенетической зрелостью органического вещества. Анализ полученных аналитических данных показал, что углерод в органической массе образцов в существенной мере сосредоточен в алифатических структурах, так как самые интенсивные сигналы в спектре <sup>13</sup>C ЯМР приходятся на область 0–50 м. д., соответствующую поглощению углерода метильных и метиленовых групп, а также третичного и четвертичного атома углерода. Наибольшее количество алифатического углерода выявлено в образце, который характеризуется наиболее высокими значениями выхода летучих веществ и атомного отношения Н/С. Установлено, что при снижении в образцах атомного отношения Н/С увеличивается их степень ароматичности на фоне снижения доли алифатических структур и углерода, связанного с кислородом одинарной связью.

**Ключевые слова:** сапропелитовые угли, кероген, элементный состав, ЯМР-спектроскопия, степень ароматичности

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с ограниченностью топливно-энергетических ресурсов во многих странах ведется поиск разнообразных источников углеводородного сырья, среди которых особое место отводится сапропелитовым углям, которые характеризуются высоким содержанием водорода (до 12 %), летучих веществ (75–90 %) и значительным выходом первичной смолы (до 50 %) [1–3]. Малопригодные для энергетического использования сапропелитовые угли в силу своего химического состава могут служить сырьем для получения различных углеводородных продуктов [1–8].

Выбор технологий переработки твердых горючих ископаемых, в частности сапропелитовых углей, в продукты различного назначения

требует выполнения детальных физико-химических исследований их свойств. Установление строения органического вещества твердых топлив, основных его структурных фрагментов и способов связывания последних является важным аспектом как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Для решения подобного рода задач необходим комплексный подход с использованием ряда физико-химических методов исследования в высокоразрешающем аппаратурном оформлении, одним из которых, в частности, является <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопия. В отличие от деструктивных методов исследования, спектроскопия ЯМР <sup>13</sup>C позволяет непосредственно определять содержание атомов углерода, находящихся в различном химическом окружении. Степень ароматичности ( $f_a$ ) структуры органической массы, выражаемая

долей углерода в составе ароматических фрагментов, является одной из основных структурных характеристик, обуславливающих реакционную способность углей в различных технологических процессах и определяющих выход и состав продуктов переработки [2, 9, 10].

В данной работе представлены результаты исследования методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии сапропелитовых углей различных месторождений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В качестве объектов использовались семь образцов сапропелитовых углей, взятых из коллекции Банка углей, формируемой в Институте углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН. Исследовались следующие образцы (код образца): сапропелит залива Ала-Куль озера Балхаш (1), Чарчикский (2) и Таймыльский (7) богхеды Ленского бассейна; сапропелит месторождения Кушмурун Тургайского бассейна (3); сапропелит Подмосковского угольного бассейна, отобранный на шахте Середейская (4); сапропелит Соболевского месторождения Канско-Ачинского бассейна (5); сапропелит Будаговского месторождения Иркутского бассейна (6).

Подготовка образцов сапропелитов к анализу (получение керогена) включала их дробление до размера частиц менее 0.2 мм и экстракцию спиртобензольной смесью (1 : 1) по методу Грефе в течение 6 ч. Экстракцию проводили в целях удаления из образцов растворимых органических веществ. После экстракции образцы сушились при температуре 105 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Образцы Соболевского и Будаговского месторождений, обладающие зольностью в нативном состоянии 25.3 и 44.5 % соответственно, были дополнительно подвергнуты последовательной деминерализации концентрированными соляной и плавиковой кислотами.

### Методы исследования

Технический анализ проводили стандартными методами. Связанный углерод ( $C_{\text{fixed}}$ ) вычисляли по следующей формуле:  $C_{\text{fixed}} = 100 - W^a - A^d - V^d$ , где  $W^a$  – влага аналитическая,  $A^d$  – зольность,  $V^d$  – выход летучих веществ на сухое состояние образца [11–13]. Эле-

ментный состав определяли с помощью элементного анализатора Thermo Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания). Содержание кислорода оценивали по разности между 100 % и суммой элементов C, H, N, S. Результаты определений пересчитывали на сухое беззольное состояние топлива (daf).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения в твердом теле регистрировались с помощью спектрометра Avance III 300 WB (Bruker, Германия) с использованием стандартной методики кросс-поляризации с вращением под магическим углом и развязкой от протонов (CPMAS) при частоте 75 мГц. Время контакта 1000 мкс, накопление 4096 сканов, задержка между сканами 2 с, частота вращения образца 7 кГц. Для получения количественных данных проводилось моделирование спектров при помощи программы Dmfit [14].

Деконволюция спектров позволяет выделить диапазоны, соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, м. д.: 235–180 – атомы углерода карбонильных групп (C=O); 180–170 – атомы углерода карбоксильных групп и их производных (COO–); 170–150 – атомы углерода ароматических систем, связанные с атомом кислорода ( $C_{\text{ар}}\text{O}$ ); 150–90 – атомы углерода ароматических систем с замещенным и незамещенным атомом водорода ( $C_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}}$ ); 90–60 – атомы углерода простых эфирных групп (C–O); 51–0 – атомы углерода алкильных фрагментов ( $C_{\text{алк}}$ ). По результатам моделирования рассчитывали степень ароматичности по соотношению:  $f_a = (C_{\text{ар}} + C_{\text{ар}}\text{O} + \text{CH}_{\text{ар}})/100$ . Для сопоставления вклада в структуру керогена алифатического углерода ( $\sum C_{\text{ал}}$ ) относительно ароматического ( $\sum C_{\text{ар}}$ ) сравнивали интегральные интенсивности сигналов в области 0–50 и 90–150 м. д., относящихся к  $\sum C_{\text{ал}}$  и  $\sum C_{\text{ар}}$  соответственно [15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты технического анализа и элементный состав сапропелитов приведен в табл. 1 и 2 соответственно. Видно, что все образцы характеризуются повышенными значениями выхода летучих веществ на сухое беззольное состояние ( $V^{\text{daf}}$ ), которые изменяются от 56.4 (образец 7) до 91.8 % (образец 1). Зольность образцов  $A^d$  составляет величину менее 6.9 %. Большинство образцов являются малосернистыми, так как содержание серы в их органической массе ме-

ТАБЛИЦА 1

Данные технического анализа  
исследованных сапропелитовых углей

Код образца	Технический анализ, %				
	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sub>fixed</sub>
1	1.8	6.9	85.5	91.8	5.8
2	1.7	3.1	81.2	83.8	14.0
3	1.6	3.5	79.1	82.0	15.8
4	5.3	3.9	73.5	76.5	17.3
5	1.5	1.5	72.8	73.9	24.2
6	5.1	4.1	69.5	72.5	21.3
7	6.7	6.4	52.8	56.4	34.1

*Примечание.* 1. W<sup>a</sup> – влага аналитическая, A<sup>d</sup> – зольность, V<sup>d</sup> – выход летучих веществ на сухое состояние образца, V<sup>daf</sup> – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние образца, C<sub>fixed</sub> – связанный углерод. 2. Образцы: 1 – балхашит, 2 – чарчикский, 3 – кушмурунский, 4 – середейский, 5 – соболевский, 6 – будаговский, 7 – таймыльский.

нее 2 %. Однако, образец 4 (шахта Середейская) можно отнести к сернистым, поскольку содержание серы в его органической массе составляет величину 3.2 %.

Элементный состав керогенов, прежде всего содержание в них водорода по отношению к углероду, является важнейшим критерием для оценки типа органического вещества и стадии их катагенетической зрелости [16, 17]. Элементный состав исследованных образцов свидетельствует об обогащенности их органической массы водородом (см. табл. 2). Величина атомного отношения Н/С в образцах 1–6 изменяется от 1.70 (образец 1) до 1.51 (образец 6). Наименьшее значение Н/С, равное 1.19, определено в образце 7, что может указывать на более высокую степень зрелости его органической массы. При этом следует отметить, что значения V<sup>daf</sup> в исследованных образцах значимо коррелируют с атомным отношением Н/С (рис. 1).

На рис. 2 приведены спектры ЯМР <sup>13</sup>С сапропелитовых углей, которые расположены в порядке уменьшения атомного отношения Н/С в исследованных образцах. Вид спектров соответствует многочисленным <sup>13</sup>С ЯМР-спектрам различных горючих ископаемых и представляет собой две характерные области, соответствующие резонансному поглощению углерода в составе ароматических систем и алифатических фрагментов, а также в составе функциональных групп (карбоксильных, фенольных, спиртовых и метоксильных) [15, 18–20]. Основные различия наблюдаются в значениях интегральных интен-

ТАБЛИЦА 2

Элементный состав исследованных сапропелитовых углей

Код образца	Элементный состав, % на daf					Атомное отношение	
	С	Н	S	N	O	Н/С	O/С
1	75.5	10.7	0.6	0.7	12.5	1.70	0.12
2	74.3	10.1	0.7	0.7	14.2	1.63	0.14
3	74.0	9.9	0.8	1.1	14.3	1.62	0.14
4	74.9	9.6	3.2	0.8	11.5	1.54	0.12
5	77.8	9.9	0.3	0.9	11.1	1.53	0.11
6	77.2	9.7	0.7	1.5	10.9	1.51	0.11
7	88.7	8.8	0.4	0.4	1.7	1.19	0.01

*Примечание.* Обозн. образцов см. табл. 1.

сивностей сигналов этих отдельных диапазонов спектров.

Самый интенсивный сигнал в спектре ЯМР <sup>13</sup>С всех исследованных образцов приходится на область 10–50 м. д. Он обусловлен наличием алифатических атомов углерода различной конфигурации. Среди полос в алифатической области наиболее интенсивным является сигнал, который наблюдается при 30 м. д., что соответствует поглощению углерода метиленовых звеньев (см. рис. 2). Достаточно четко идентифицируются сигналы при 14 м. д. – углерод в концевых метильных группах алкильных структур, при 24 м. д. – углерод метильных групп, связанный с третичным углеродом алифатических цепей и с ароматическими ядрами. В области 35–50 м. д. присутствуют сигналы, обусловленные наличием преимущественно углерода алифатических циклов, в том числе и связанных с ароматическими структурами [15, 19, 21].

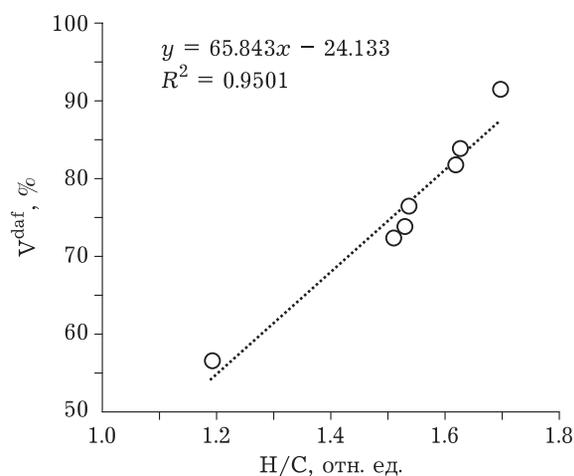


Рис. 1. Взаимосвязь между выходом летучих веществ (V<sup>daf</sup>) и атомным отношением Н/С исследованных сапропелитовых углей.

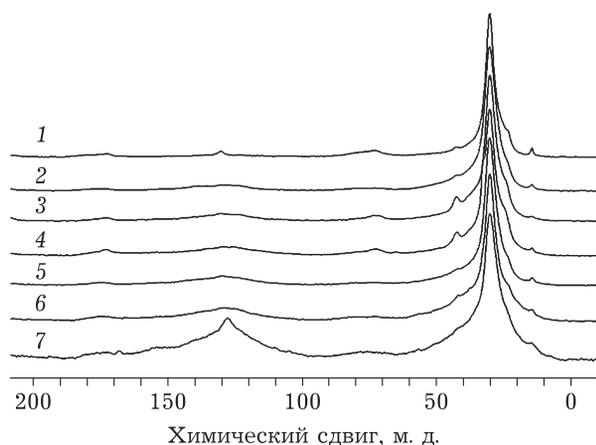


Рис. 2. Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР образцов сапропелитовых углей: балхашит (1), чарчикский (2), кушмурунский (3), середейский (4), соболевский (5), будаговский (6), таймылырский (7).

Данные об относительном распределении атомов углерода по структурным фрагментам в “алифатической области” спектров приведены в табл. 3. Анализ представленных данных показывает, что количество алифатического углерода ( $\Sigma\text{C}_{\text{ал}}$ ) во всех исследуемых образцах довольно высокое и изменяется от 77.41 % (образец 1) до 46.85 % (образец 7). Наличие интенсивных сигналов в областях 25–35 м. д. (полиметиленовые фрагменты  $(-\text{CH}_2-)_n$ ) и 0–18 м. д. (концевые  $\text{CH}_3$ -группы) свидетельствует о том, что в структуре органического вещества исследованных образцов присутствуют алифатические фрагменты с большой длиной. В образцах сапропелитов 1–3 доля углерода длинных алифатических цепей (параметр  $\text{C}_{25-35}/\Sigma\text{C}_{\text{ал}}$ ) составляет величину более 0.50. При этом следует отметить, что с ростом генетической зрелости образцов (уменьшение атомного отношения Н/С) количество дан-

ных фрагментов снижается на фоне небольшого возрастания доли углерода алифатических циклов (параметр  $\text{C}_{35-50}/\Sigma\text{C}_{\text{ал}}$ ). Наибольшее количество углерода алифатических циклов определено в образце 4 (Соболевское месторождение) и образце 5 (шахта Середейская) – 0.48 и 0.50 соответственно (см. табл. 3).

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  широкая полоса углерода, относящегося к ароматическим фрагментам, значимо менее интенсивна, чем полоса углерода из алифатических групп (см. рис. 2). В “ароматической области” спектра наблюдается набор сливающихся сигналов в диапазоне 90–150 м. д., которые соответствуют различным ароматическим фрагментам. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР образца 7 имеет самый интенсивный пик при 126 м. д. и небольшое плечо при 137 м. д. (рис. 3, спектр 7). Авторы работ [10, 15, 19, 20] относят сигналы при 126 м. д. к протонированному ароматическому углероду, а при 137 м. д. – к четвертичным (непротонированным) атомам углерода (углерод в ароматическом кольце, замещенный алкильным радикалом).

Результаты деконволюции спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  исследованных образцов в “ароматической области” приведены в табл. 4. Видно, что образцы сапропелитов 1–6 характеризуются наименьшими показателями ароматичности  $f_a$ , которые изменяются от 0.10 до 0.26. Наибольший показатель ( $f_a = 0.42$ ) определен для образца 7 (Таймылырское месторождение), но при этом соотношение  $\Sigma\text{C}_{\text{ал}}/\Sigma\text{C}_{\text{ар}}$  в данном образце остается больше единицы (см. табл. 4).

Согласно данным, приведенным на рис. 3, рост показателя ароматичности  $f_a$  пропорционален уменьшению количества алифатического углерода в структурных фрагментах в диапазо-

ТАБЛИЦА 3

Параметры фрагментарного состава сапропелитовых углей по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров в “алифатической области” (0–90 м. д.)

Код образца	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %					$\Sigma\text{C}_{\text{ал}}$	$\text{C}_{25-35}/\Sigma\text{C}_{\text{ал}}$	$\text{C}_{35-50}/\Sigma\text{C}_{\text{ал}}$
	Диапазон резонансного поглощения, м. д.							
	0–18	18–25	25–35	35–50	50–90			
1	0.64	3.70	52.55	20.53	77.41	9.30	0.68	0.27
2	0.30	2.80	44.86	26.43	74.44	5.42	0.60	0.36
3	0.13	4.51	39.25	28.02	71.91	4.52	0.55	0.39
4	0.10	3.79	32.85	34.58	71.31	2.97	0.46	0.48
5	0.22	4.12	30.97	35.64	70.95	1.80	0.44	0.50
6	0.44	5.74	27.21	29.96	63.35	5.02	0.43	0.47
7	0.41	8.33	19.36	18.75	46.85	6.19	0.41	0.40

Примечание. 1.  $\Sigma\text{C}_{\text{ал}} = \text{C}_{0-18} + \text{C}_{18-25} + \text{C}_{25-35} + \text{C}_{35-50}$ . 2. Обозн. образцов см. табл. 1.

ТАБЛИЦА 4

Параметры фрагментарного состава сапропелитовых углей по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров в “ароматической области” (90–235 м. д.)

Код образца	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %						$f_a$	$\Sigma C_{ал}/\Sigma C_{ар}$	$C_{90-130}/C_{130-150}$
	Диапазон резонансного поглощения, м. д.								
	90–130	130–150	$\Sigma C_{ар}$	150–170	170–180	180–235			
1	1.82	6.76	8.58	1.38	2.15	1.18	0.10	7.77	0.27
2	9.41	5.61	15.02	1.08	2.38	1.66	0.16	4.62	1.68
3	10.88	8.32	19.20	0.89	2.22	1.26	0.20	3.58	1.31
4	12.42	5.96	18.38	1.33	4.07	0.94	0.21	3.44	2.08
5	13.92	7.79	21.71	1.88	2.73	0.93	0.24	3.01	1.79
6	16.62	6.94	23.56	2.31	3.97	0.79	0.26	2.45	2.39
7	26.52	9.10	35.63	6.32	3.47	1.54	0.42	1.12	2.92

Примечание. 1.  $\Sigma C_{ар} = C_{90-130} + C_{130-150}$ . 2.  $f_a = (C_{90-130} + C_{130-150} + C_{150-170})/100$ . 3.  $\Sigma C_{ал}$  см. табл. 3. 4. Обозн. образцов см. табл. 1.

не 0–50 м. д. Увеличение данного показателя происходит за счет нарастания межциклического и протонированного углерода (область 90–130 м. д.) при относительной стабильности концентрации замещенного ароматического углерода (область 130–150 м. д.) (см. табл. 4). Можно констатировать, что рост генетической зрелости образцов исследованных сапропелитов (снижение атомного отношения Н/С) сопровождается преобразованием химической структуры керогена, связанным с ростом концентрации ароматических ядер в их органическом веществе и потерей метильных групп.

Вычисленный по данным ЯМР-спектроскопии показатель ароматичности  $f_a$  обратно пропорционален выходу летучих веществ  $V^d$ , атомному отношению Н/С и прямо пропорционален величине связанного углерода  $C_{fixed}$  в их органической массе (рис. 4).

Известно, что кислород играет важную роль в химической структуре керогена. В ряде случаев он выполняет функцию мостика, сшивающего локальные углеродистые структуры, и, кроме того, может участвовать в построении керогена, входя в состав периферийных групп [16, 17]. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  всех исследованных образцов сапропелитов характеризуются наличием пика в области 50–90 м. д., который отвечает углероду, соединенному с кислородом простой связью (характерный для первичных/вторичных простых эфиров и спиртов). Наибольшая интенсивность данного сигнала (9.3 %) определена в образце 1, наименьшая – в образце 5 (1.8 %) (см. табл. 3).

По данным спектров исследованных образцов также была определена величина сигнала

от углерода в ароматическом ядре (см. табл. 4), связанного непосредственно с кислородом – фенольный углерод (область 150–170 м. д.). В образцах 1–6 доля фенольного углерода не превышает величины 2.33 %. Наибольшая величина данного параметра (6.32 %) определена в спектре образца 7 (Таймыльское месторождение).

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  присутствуют полосы, относящиеся к карбоксильным и карбонильным кислородсодержащим группам. Карбоксильный углерод дает пик в области 175 м. д., содержание карбоксильных фрагментов в образцах не превышает 4.6 % (см. табл. 4). Содержание карбонильной группы (область 180–235 м. д.) во всех образцах сопоставимо и колеблется от 0.79 % (образец 6) до 1.66 % (образец 2).

Для сопоставления вклада в структуру керогена исследованных образцов различных форм

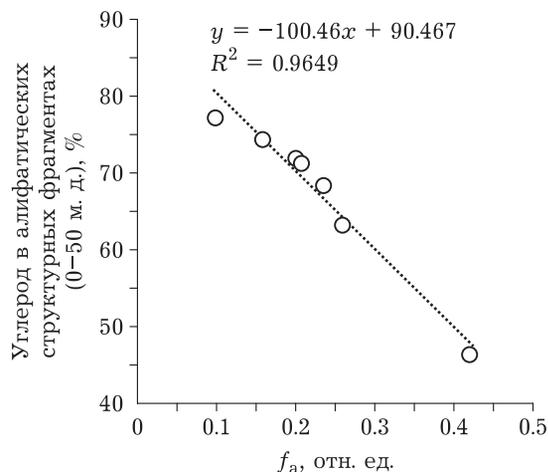


Рис. 3. Зависимость содержания углерода в алифатических структурных фрагментах от степени ароматичности ( $f_a$ ) исследованных сапропелитовых углей.

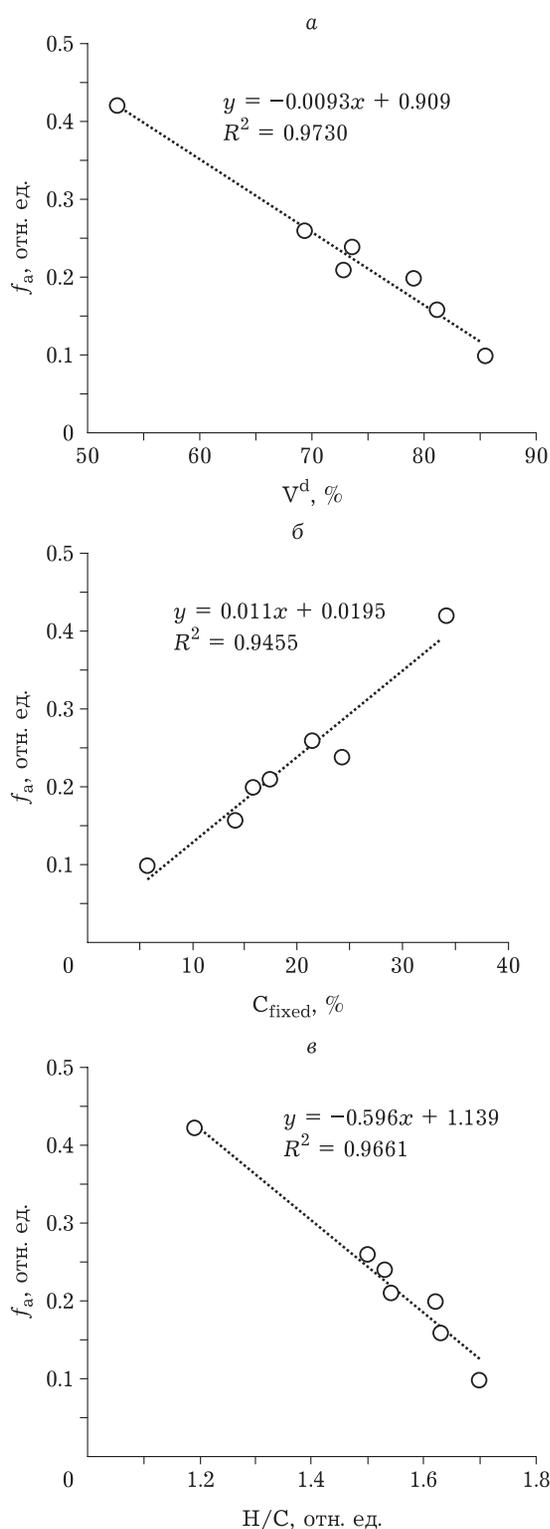


Рис. 4. Взаимосвязь между степенью ароматичности ( $f_a$ ) и выходом летучих веществ ( $V^d$ ) (а), связанным углеродом ( $C_{\text{fixed}}$ ) (б) и атомным отношением Н/С (в) исследованных сапропелитовых углей.

кислорода использовали отношение интегральных интенсивностей сигналов кислородсодержащих группировок в областях 50–90–

ТАБЛИЦА 5

Соотношение между кислородсодержащими структурными группами по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров

Код образца	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %		$C_{50-90}/C_{150-235}$
	C-O-C	$C_{\text{ap}}\text{O} + \text{COOH} + \text{C=O}$	
Диапазон резонансного поглощения, м. д.			
	50–90	150–235	
1	9.30	4.71	2.0
2	5.42	5.12	1.1
3	4.52	4.37	1.0
4	2.97	7.31	0.4
5	1.80	5.54	0.3
6	5.02	8.07	0.6
7	6.19	11.33	0.5

Примечание. Обозн. образцов см. табл. 1.

235 м. д., величины соотношения  $C_{50-90}/C_{150-235}$  приведены в табл. 5. Видно, что в образце 1 алифатических атомов углерода, соединенных одинарной связью с кислородом, в два раза больше, чем в других кислородсодержащих структурах неэфирного типа. В образцах 2 и 3 соотношение  $C_{50-90}/C_{150-235} = 1$ , а в образцах 4–7 – приблизительно 0.5. Следовательно можно утверждать, что кислород керогена образца 1 преимущественно сосредоточен в простых и сложных эфирных связях, в образцах 4–7 – преимущественно в составе фенольных, оксо- и карбокси-групп, а в керогене образца 2 и 3 – еще и в составе простых эфирных связей.

Таким образом, полученные данные не противоречат существующим представлениям о том, что кероген осадочных пород – это высокомолекулярное вещество, в структуре которого имеются как элементы с циклическим строением, так и элементы с открытой цепью атомов. Алифатические и циклические фрагменты керогена связаны друг с другом через кислородные, эфирные и тиоэфирные мостики, а также частично углерод-углеродной связью [16,17].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью твердотельной  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии исследованы семь образцов сапропелитовых углей разных месторождений, различающихся катагенетической зрелостью их органического вещества, что подтверждается изменениями значений выхода летучих веществ  $V^{\text{daf}}$  (от 91.8 до 56.4 %) и атомного отношения Н/С (от 1.70 до 1.19).

Метод  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии позволил выявить особенности распределения атомов углерода в составе исследованных образцов. Определено, что углерод органической массы в существенной мере сосредоточен в алифатических структурах, так как самые интенсивные сигналы в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР приходятся на область 10–50 м. д., соответствующую поглощению углерода метильных и метиленовых групп, а также третичного и четвертичного атома углерода. Наибольшее количество алифатического углерода ( $\Sigma\text{C}_{\text{ал}}$ ) выявлено в образце, который характеризуется наиболее высокими значениями выхода летучих веществ и атомного отношения Н/С. При снижении атомного отношения Н/С в составе всех исследованных образцов наблюдается повышение степени ароматичности органического вещества на фоне снижения доли алифатических структур и углерода, связанного с кислородом одинарной связью.

Результаты изучения сапропелитовых углей методом твердотельной  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии могут быть использованы для моделирования фрагментов их химической структуры с целью наглядного представления вклада отдельных групп органических соединений в состав угольной матрицы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект № 121031500194-5) на оборудовании Кемеровского центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН за помощь в выполнении и обсуждении результатов анализов: В. А. Зубакиной (технический анализ), О. С. Ефимовой (элементный состав).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Проблемы нетрадиционной энергетики: Материалы научной сессии президиума СО РАН. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 201 с.
- 2 Бодоев Н. В. Сапропелитовые угли. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1991. 120 с.
- 3 Гудзенко В. Т., Вареничев А. А. Горючие сланцы (информационно-аналитический обзор) // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2014. № 9. С. 45–55.
- 4 Liu G., Sun P., Ji Y., Wang Y., Wang H., You X. Текущее состояние и энергетический анализ процессов пиролиза горючих сланцев в мире (обзор) // Нефтехимия. 2021. Т. 61, № 2. С. 138–156.
- 5 Король И. С., Савельев В. В., Головки А. К. Состав растворимого органического вещества горючего сланца богхед (месторождение Таймыльское) // Вестн. Том. гос. ун-та. Химия. 2017. № 9. С. 6–14.
- 6 Зыков И. Ю., Дудникова Ю. Н., Козлов А. П., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. Адсорбционные характеристики углеродных сорбентов из природноокисленного барзасского угля // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 6. С. 621–625.
- 7 Oumam M., Abourriche A., Mansouri S., Mouiya M., Benhammou A., Abouliatim Y., Hafiane Y., Hannache H., Birot M., Pailler R., Naslain R. Comparison of chemical and physical activation processes at obtaining adsorbents from Moroccan oil shale // Oil Shale. 2020. Vol. 37, No. 2. P. 139–157.
- 8 Патраков Ю. Ф., Федорова Н. И., Павлуша Е. С. Термическое растворение механоактивированного барзасского сапромикситового угля бензолом в сверхкритических условиях // Химия твердого топлива. 2011. № 4. С. 32–37.
- 9 Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. М.: МГУ, 2003. 556 с.
- 10 Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Мокеев М. В., Грибанов А. В. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  керогена углеводородной толщ и его химическая структура // Доклады академии наук. 2010. Т. 430, № 5. С. 667–670.
- 11 Золотухин Ю. А. О взаимосвязи показателя отражения витринита углей, смесей углей и шихт с некоторыми характеристиками их качества // Кокс и химия. 2018. № 4. С. 14–28.
- 12 Jiang J., Yang W., Cheng Y., Liu Z., Zhang Q., Zhao K. Molecular structure characterization of middle-high rank coal via XRD, Raman and FTIR spectroscopy: Implications for coalification // Fuel. 2019. Vol. 239. P. 559–572.
- 13 Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. Определение показателя отражения витринита углей по углехимическим данным // Кокс и химия. 2020. № 1. С. 7–11.
- 14 Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calv S., Alonso B., Durand J. O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G. Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra // Magn. Reson. Chemistry. 2002. Vol. 40. P. 70–76.
- 15 Ding D., Liu G., Fu B. Influence of carbon type on carbon isotopic composition of coal from the perspective of solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR // Fuel. 2019. Vol. 245. P. 174–180.
- 16 Богородская Л. И., Контарович А. Э., Ларичев А. И. Кероген: Методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал “Гео”, 2005. 254 с.
- 17 Тиссо Б. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
- 18 Федорова Н. И., Лырщиков С. Ю., Исмагилов З. Р. ЯМР-спектроскопия каменных углей Кузбасса // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 3. С. 393–397.
- 19 Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Мокеев М. В. Результаты  $^{13}\text{C}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии керогена Верхнедывонских доманикитов Тимано-Печорского бассейна // Геохимия. 2019. Т. 64. С. 1146–1157.
- 20 Erdenetsogt B.-O., Lee I., Lee S. K., Ko Y.-J., Bat-Erdene D. Solid-state C-13 CP/MAS NMR study of Baganuur coal, Mongolia: Oxygen-loss during coalification from lignite to subbituminous rank // Int. J. Coal Geol. 2010. Vol. 82, No. 1. P. 37–44.
- 21 Тараканова А. В., Кардашева Ю. С., Исиченко И. В., Анисимов А. В., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Физико-химический анализ керогенсодержащей породы (горючего сланца) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2016. Т. 57, № 5. С. 356–363.