

**СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ КЕРОГЕНА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА
ЧИМ-ЛОПТЮГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин, Ю.Ф. Патраков

Елена Юрьевна Коваленко *, Татьяна Анатольевна Сагаченко, Раиса Сергеевна Мин
Лаборатория гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти СО РАН,
пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055
E-mail: azot@ipc.tsc.ru *, dissovet@ipc.tsc.ru, lgosn@ipc.tsc.ru

Юрий Федорович Патраков

Лаборатория научных основ технологий обогащения угля, Федеральный исследовательский центр угля
и углехимии СО РАН, Ленинградский просп., 10, Кемерово, Российская Федерация, 650065
E-mail: yupat@icc.kemsc.ru

Приведены новые данные о химической природе органического вещества образца горючего сланца из отложений верхней юры разреза Чим-Лоптюгской площади Яренского сланценосного района Тимано-Североуральского региона (Республика Коми) и продуктов его термического разложения в сверхкритическом потоке ароматического растворителя (бензола). Показано, что растворимое органическое вещество исследуемого образца является высокосмолистым и высокосернистым. Термолиз сланцевого материала в среде бензола при сверхкритических условиях приводит к увеличению выхода жидкого продукта за счет деструкции мостиковых (C-S) и C-C связей керогена. В составе получаемого пиролизата возрастает содержание серы и компонентов масел. По данным хромато-масс-спектрального анализа в составе масел битумоида и пиролизата присутствуют нормальные и изопреноидные алканы, полициклоалканы, моно- и полициклические ароматические углеводороды и гетероорганические соединения. Масла пиролизата отличаются наличием в составе углеводородов непредельных соединений и более широким набором серо- и кислородсодержащих структур. Идентифицированные в маслах пиролизата наборы углеводородных и гетероорганических соединений типичны для масляных компонентов нефтей, что позволяет рассматривать его как сырье для производства широкого круга горюче-смазочных материалов и ценных продуктов народно-хозяйственного значения. На основании данных о распределении углеводородов-биомаркеров и значений рассчитанных геохимических коэффициентов установлено, что накопление органического вещества исследуемого образца горючего сланца происходило в резко-восстановительной обстановке в глинистых отложениях с высоким вкладом в исходную биомассу морского фитопланктона. Невысокая термическая зрелость органического вещества свидетельствует о его высоком генерационном потенциале.

Ключевые слова: горючие сланцы, органическое вещество, сверхкритическая флюидная экстракция, масляные компоненты, углеводороды, гетероорганические соединения, состав

COMPOSITIONS OF HYDROCARBONS AND HETEROORGANIC COMPOUNDS IN ORGANIC SUBSTANCE AND PRODUCTS OF THERMAL DECOMPOSITION UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS OF KEROGEN IN OIL SHALE FROM CHIM-LOPTYUG DEPOSIT

E.Yu. Kovalenko, T.A. Sagachenko, R.S. Min, Yu.F. Patrakov

Elena Yu. Kovalenko *, Tatyana A. Sagachenko, Raisa S. Min

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

E-mail: azot@ipc.tsc.ru *, dissovets@ipc.tsc.ru, lgosn@ipc.tsc.ru

Yury F. Patrakov

Laboratory of Scientific Foundations of Coal Processing Technologies, Federal Research Centre of Coal and Coal Chemistry of SB of RAS, Leningradsky ave., 10, Kemerovo, 650065, Russia

E-mail: yupat@icc.kemsc.ru

New data are presented on the chemical nature of the organic substance in the sample of oil shale from the Upper Jurassic deposits, the section of the Chim-Loptyug area of the Yarengsky shale-bearing territory in the Timan-Severouralsk region (the Komi Republic) and in the products of its thermal dissolution in the supercritical flow of the aromatic solvent (benzene). The soluble organic substance in the sample under study was shown to be highly resinous and sour. Thermolysis of shale material in benzene under supercritical conditions increased the yield of the liquid product due to the destruction of bridge (C-S) and C-C bonds in kerogen. The contents of sulfur and oil components were found to increase in the composition of the resulting pyrolyzate. According to the chromatographic-mass spectrometric analysis bitumoid and pyrolyzate oils contained normal and isoprenoid alkanes, polycycloalkanes, mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons and heteroorganic compounds. The pyrolyzate oils are characterized by the presence of unsaturated compounds in the hydrocarbon composition and a wider set of sulfur- and oxygen-containing structures. The sets of hydrocarbon and hetero-organic compounds identified in the pyrolyzate oils are typical for oily components in oils, which enables to consider pyrolyzate as a raw material for the production of a wide range of fuels and lubricants, as well as valuable products for national economy. Based on the data on the distribution of biomarker hydrocarbons and the values of the calculated geochemical coefficients of the accumulation of organic substance in the investigated sample of oil shale it was established to occur in a sharply reducing situation in argillaceous deposit with a high contribution of marine phytoplankton to the initial biomass. The low thermal maturity of the organic substance indicates its high generation potential.

Key words: oil shale, organic substance, supercritical fluid extraction, oily components, hydrocarbons, heteroorganic compounds, composition

Для цитирования:

Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Патраков Ю.Ф. Состав углеводородов и гетероорганических соединений органического вещества и продуктов термического разложения в сверхкритических условиях керогена горячего сланца Чим-Лоптюгского месторождения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 99–105

For citation:

Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S., Patrakov Yu.F. Compositions of hydrocarbons and heteroorganic compounds in organic substance and products of thermal decomposition under supercritical conditions of kerogen in oil shale from Chim-Loptyug deposit. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 99–105

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в качестве дополнительного источника углеводородного сырья рассматривают значительные ресурсы нетрадиционных скоплений углеводородов (УВ), в частности, горючих сланцев (ГС), разведанные запасы которых в Рос-

сии исчисляются десятками миллиардов тонн [1]. В рамках практического использования интерес представляют верхнеюрские сланцевосные отложения Волго-Печорской сланцевой провинции, которые характеризуются существенными прогнозными запасами.

Одним из условий, необходимых для определения химического потенциала и выбора рациональных способов переработки ГС, является информация о составе его растворимого органического вещества (ОВ) и керогена. Для характеристики последнего применяют термические методы исследования [2-7], в частности с использованием растворителей при сверхкритических (СК) параметрах [7-12]. Проведение процесса сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными процессами ожижения нетрадиционных источников углеводородного сырья. Растворитель, находясь в СК-состоянии, обладает высокой плотностью, свойственной жидкостям, низким поверхностным натяжением и вязкостью, характерными для газов, и способен глубоко проникать в твёрдые пористые структуры и экстрагировать растворимые компоненты [13-15]. Такое свойство растворителя важно, когда образующиеся при термическом разложении ОВ соединения не способны при обычных условиях достаточно быстро покинуть пористую структуру сырья.

Цель данной работы – охарактеризовать состав ОВ образца ГС и продуктов его термического разложения в бензоле при сверхкритических условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образец ГС отобран из отложений верхней юры разреза Чим-Лоптюгской площади Яренгского сланцевого района Тимано-Североуральского региона (Республика Коми). Изучению ГС месторождений данной площади в последнее время уделяется большое внимание [16-18]. Это связано с их благоприятным географо-геологическим положением и горнотехническими условиями разработки, а также значительным ресурсным потенциалом (предварительная оценка – 900 млн. т) [16].

Органическое вещество (битумоид) ГС экстрагировали этанол-хлороформной смесью по методике [19], согласно которой породу измельчали механическим путем до размера частиц 0,2...0,5 мм, взвешивали, помещали в гильзы из фильтровальной бумаги и экстрагировали 7,0 %-ным (по объему) раствором этанола в хлороформе при помощи Tecator Soxhtec НТ-системы в течение 2 ч. Дозэкстракцию проводили, поместив гильзы в колбу с тем же растворителем. Полученные растворы объединяли, испаряли и доводили до постоянной массы под вакуумом.

Процесс термолиза осуществляли на лабораторной проточной установке в среде бензола при давлении 10 МПа, с отбором пиролизата при температуре 400 °С [20]. При выборе температуры руководствовались данными [2] о том, что при таком режиме термолиза происходит разрушение гетероуглеродных связей и деструкция связей С-С.

Подготовка битумоида и пиролизата к анализу включала стадию их деасфальтенизации избытком петroleйного эфира (40–70 °С) и последующее хроматографическое разделение мальтенов на силикагеле АСК на масла (М) и смолы (См).

Элементный состав определяли с использованием СНNS-анализатора "Vario EL Cube". Содержание кислорода оценивали по разности между 100 % и суммой элементов С, Н, N, S.

Масла битумоида и пиролизата анализировали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ–МС) с использованием DFS прибора «Thermo Scientific» [21]. На основе хроматограмм по полному ионному току, с использованием характеристических ионов, реконструировали масс-хроматограммы различных типов УВ и гетероорганических соединений (ГОС). Идентификацию соединений проводили путем сравнения их полных масс-спектров с масс-спектрами, приведенными в литературе и имеющимися в банке данных NIST 02.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных табл. 1, исследуемая порода содержит значительное количество растворимого ОВ, богатого смолисто-асфальтеновыми компонентами и гетероатомами, в частности атомами серы и кислорода.

Таблица 1

Характеристика битумоида и пиролизата
Table 1. Characteristics of bitumoid and pyrolyzate

| Объект | Выход, % масс. | Компонентный состав, % масс. | | | Элементный состав, % масс. | | | | |
|-----------|----------------|------------------------------|------|------|----------------------------|------|------|------|-------|
| | | асфальтены | См | М | С | Н | S | N | O |
| битумоид | 9,6 | 35,5 | 48,1 | 15,3 | 72,76 | 9,48 | 3,00 | 0,70 | 14,06 |
| пиролизат | 20,7 | 19,7 | 45,3 | 35,0 | 72,23 | 8,01 | 8,90 | 1,31 | 9,55 |

Термолиз сланцевого материала в среде бензола при сверхкритических условиях приводит к увеличению выхода жидких продуктов. В пиролизат дополнительно переходит 11,1 % масс. исходного ОВ (табл. 1). Это связано как с разрушением термически нестабильных связей типа мостиковых (С–S), так и разложением структурных фрагментов керогена, прочно связанных с матрицей. О

протекании этих процессов свидетельствует резкое увеличение в пиролизате содержания серы (с 3,00 до 8,9 % масс.) и масляной фракции (с 15,3 до 35,0 % масс.).

По данным ГХ-МС-анализа в составе масел битумоида и пиролизата присутствуют насыщенные и ароматические УВ и гетероорганические соединения (ГОС).

Среди насыщенных УВ масел битумоида идентифицированы алканы (m/z 57), стераны (m/z 217, 218) и гопаны (m/z 191). Алканы представлены гомологическим рядом n -алканов от C_{14} до C_{36} с бимодальным молекулярно-массовым распределением с максимумами на C_{17} и C_{20} и изопреноидами от C_{18} до C_{21} . В составе стеранов установлены C_{21} прегнан, C_{27} диахолестаны и холестаны состава C_{27} - C_{29} . Максимум в их распределении приходится на холестаны. Среди диахолестанов доминируют гомологи C_{27} , среди холестанов – C_{29} . На масс-фрагментограммах по m/z 191 проявились только пики, принадлежащие пентациклическим терпанам – гопанам состава C_{27} - C_{33} . Доминирует гомолог C_{30} .

В составе ароматических углеводородов (АУ) установлены моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклические структуры (табл. 2). Преобладают моноциклические АУ. Отсутствие пиков гомологических серий алкилпроизводных бензолов на масс-фрагментограммах по характеристичным ионам m/z 105, 119, 133 свидетельствует о том, что моноароматические УВ исследуемого битумоида представлены преимущественно алкилбензолами состава C_{15} - C_{24} и фенилалканами (m/z 91) (рис. 1). Доминируют фенилалканы, среди которых максимально содержание производных фенилдодекана ($C_{18}H_{30}$). Полициклические АУ располагаются в ряду: пента->три->би->тетра->гексациклические АУ. Среди бициклических АУ идентифицированы C_3 - C_6 алкилнафталины, среди три-, тетра-, пента- и гексациклических АУ – незамещенные фенантрен, пирен, хризен, бензопирен, их алкилгомологи: (C_1 - C_4), (C_1 - C_2), (C_1) соответственно и голаядерный дибензохризен. В большинстве случаев в каждом гомологическом ряду преобладают незамещенные структуры, а содержание алкилгомологов уменьшается с увеличением числа атомов углерода в алкильном заместителе.

Среди ГОС масел битумоида установлены только серосодержащие структуры, представленные соединениями тиофенового ряда. Среди тиофенов (Т) (m/z 97) идентифицированы алкилированные соединения с углеводородным заместителем линейного строения состава C_{13} - C_{24} , среди ди-

бензотиофенов (ДБТ) (m/z 184...226) – незамещенный ДБТ и его C_1 - C_2 алкилпроизводные.

Таблица 2

Содержание ароматических углеводородов в битумоиде
Table 2. The content of aromatic hydrocarbons in bitumoid

| Общая формула, m/z | Соединение (шифр соединения)* | Содержание, % отн. |
|--|-------------------------------|--------------------|
| C_nH_{2n-6} 91 | Моноциклические АУ | 65,33 |
| | Бензолы (Б) | |
| | $C_1Б$ | 3,51 |
| | Фенилалканы | 61,82 |
| | $C_{16}H_{26}$ | 1,12 |
| | $C_{17}H_{28}$ | 13,95 |
| C_nH_{2n-12} 170 184 198 212 | Бициклические АУ | 2,50 |
| | Нафталины (Н) | |
| | $C_3Н$ | 0,95 |
| | $C_4Н$ | 1,07 |
| | $C_5Н$ | 0,38 |
| C_nH_{2n-18} 178 192 206 220 234 | Трициклические АУ | 11,64 |
| | Фенантрены (Ф) | |
| | $C_0Ф$ | 3,82 |
| | $C_1Ф$ | 3,67 |
| | $C_2Ф$ | 2,83 |
| C_nH_{2n-22} 202 216 230 C_nH_{2n-24} 228 242 256 | Тетрациклические АУ | 1,92 |
| | Пирены (П) | |
| | $C_0П$ | 1,34 |
| | $C_1П$ | 0,61 |
| | $C_2П$ | 0,64 |
| | Хризены (Х) | 0,58 |
| | $C_0Х$ | 0,33 |
| $C_1Х$ | 0,20 | |
| C_nH_{2n-28} 252 264 | Пентациклические АУ | 18,45 |
| | Бензопирены (БП) | |
| | $C_0БП$ | 18,08 |
| $C_1БП$ | 0,38 | |
| C_nH_{2n-32} 276 | Гексациклические АУ | 0,16 |
| | Дибензохризен (ДБХ) | |
| $C_0ДБХ$ | 0,16 | |

Примечание: * - C_0 – голаядерные, C_1 – C_6 – моно-, ди- ... гексамещенные соединения

Note: * - C_0 – holonuclear, C_1 – C_6 – mono, di ... substituted compounds

Сопоставительный анализ показал, что в составе масел пиролизата, помимо идентифицированных в составе масел битумоида соединений, присутствуют 1- и 2- n -алкены (m/z = 55) состава C_{16} - C_{24} , непредельные изопреноидные УВ – 1- и 2-пристены (m/z = 266, $C_{19}H_{38}$), 1- и 2-фитены (m/z = 280, $C_{20}H_{40}$) и сквален (m/z = 410, $C_{30}H_{50}$), C_{27} - C_{29}

стерены и C₂₇, C₃₀ терпены, алкилтолуолы и алкилксилолы с общим числом атомов углерода в молекуле от C₁₄ до C₃₂, фитанилбензолы, C₁-C₂ нафталины, содержащие в алкильной цепи до 22 углеродных атомов ($m/z = 141, 155$), C₀-C₁ антрацены, метилфлуорены, флуорантен.

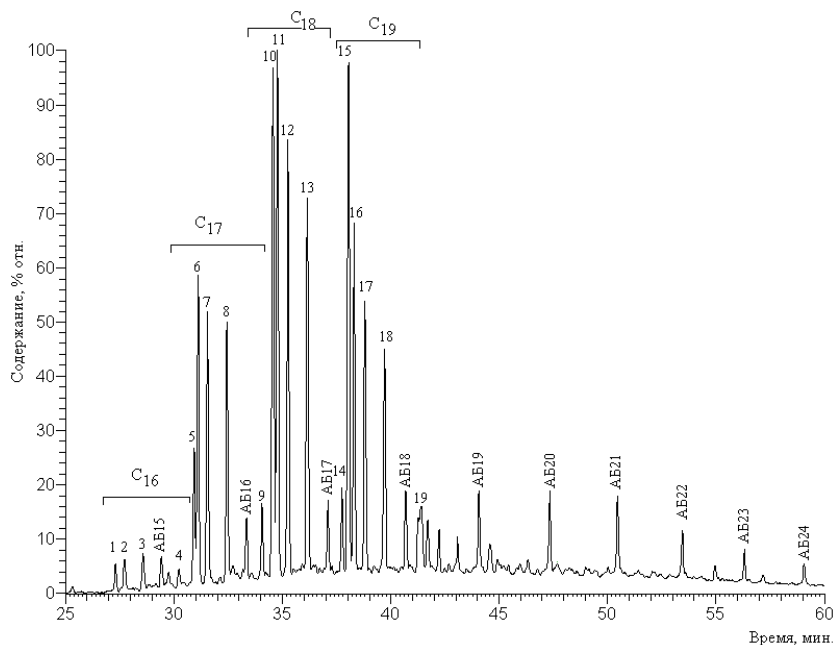


Рис. 1. Распределение *n*-алкилбензолов и фенилалканов в маслах битумоида образца чим-лоптыгского сланца по иону с m/z 91. AB15 – AB24 – *n*-алкилбензолы состава C₁₅H₂₄ – C₂₄H₄₂. Фенилалканы C₁₆ – C₁₉: 1 – 5-фенилдекан; 2 – C₁₆H₃₄ (гексадекан); 3 – 3-фенилдекан; 4 – 2-фенилдекан; 5 – 6-фенилундекан; 6 – 5-фенилундекан; 7 – 4-фенилундекан; 8 – 3-фенилундекан; 9 – 2-фенилундекан; 10 – 6-фенилдодекан; 11 – 5-фенилдодекан; 12 – 4-фенилдодекан; 13 – 3-фенилдодекан; 14 – 2-фенилдодекан; 15 – 6-фенилтридекан; 16 – 5-фенилтридекан; 17 – 4-фенилтридекан; 18 – 3-фенилтридекан; 19 – 2-фенилтридекан

ГОС масел пиролизата представлены серо- и кислородсодержащими структурами. Среди сернистых соединений масел пиролизата, помимо Т с алкильным заместителем линейного строения и ДБТ, идентифицированы дитиофены (ДТ), фенилтиофены (ФТ), бензодитиофены (БДТ), бензотиофены (БТ), тиенил- или тиенобензотиофены (ТБТ) и нафтобензотиофены (НБТ), среди кислородорганических соединений – алифатические эфиры и кетоны. В составе Т масел пиролизата обнаружены

алкилтиофены с углеводородным заместителем линейного строения состава C₁₃-C₂₂ и изопреноидного строения состава C₂₀H₃₆S. Первый тип алкилтиофенов представлен гомологическими сериями 2-*n*-алкил-Т ($m/z = 97$), 2-*n*-алкил-5-метил-Т ($m/z = 111$), 2-*n*-алкил-5-этил-Т ($m/z = 125$) и 2-*n*-алкил-5-пропил-Т ($m/z = 139$) состава C₁₃-C₂₂, C₁₄-C₂₂, C₁₃-C₂₁ и C₁₄-C₂₀ соответственно. Изомеры тиофенов с углеводным скелетом фитана ($m/z = 308$) представлены 3-(4,8,12-триметилтридецил)-Т, 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил)-Т и 2,3-диметил-5-(2,6,10-триметилундецил)-Т. Среди ДТ присутствуют алкил-ДТ ($m/z = 179$) состава C₉-C₁₉, алкилметил-ДТ ($m/z = 193$) состава C₁₀-C₁₂ и алкилэтил-ДТ ($m/z = 207$) состава C₁₁-C₁₆. ФТ представлены алкил-ФТ ($m/z = 173$) состава C₁₁-C₁₈ и алкилметил-ФТ ($m/z = 187$) состава C₁₁-C₁₈, БДТ – бензо[1,2-*b*:5,4-*b'*]дитиофеном или тиено[3,2-*b*][1]бензотиофеном ($m/z = 190$) и их алкил- ($m/z = 203$) и метилалкилпроизводными ($m/z = 217$) состава C₁₁-C₁₆ и C₁₂-C₁₆ соответственно, БТ ($m/z = 176 \dots 218$) – C₃-C₆ алкилгомологами, ТБТ ($m/z = 229, 243$) – C₁-C₃ алкилгомологами. Среди три- ($m/z = 184 \dots 226$) и тетрациклических ($m/z = 234 \dots 276$) тиофеновых соединений установлены ДБТ и НБТ и их C₁-C₃ алкилпроизводные.

Идентифицированные в маслах кислородсодержащие соединения представлены этиловыми ($m/z = 88$) и изопропиловыми ($m/z = 102$) эфирами *n*-алкановых кислот состава C₁₈, C₂₀ и C₁₇, C₁₉, соответственно, и алифатическими кетонами (2-алканоны, $m/z = 58$) состава C₁₃-C₂₃ и 6,10,14-триметилпентадекан-2-оном (рис. 2). Среди алканонов масел изученного пиролизата идентифицированы соединения с кето-группой в середине УВ цепи. Структура установленных алканонов подтверждается сопоставлением их масс-спектров с масс-спектрами аутентичных образцов.

Информация о содержании некоторых представителей УВ битумоида была использована для расчета общепринятых геохимических коэффициентов, необходимых для получения представления о процессах образования и условиях существования ОВ исследуемого ГС: пристан/фитан (*Pr/Ph*), *Pr/n-C*₁₇, *Ph/n-C*₁₈, *n-C*₂₇/*n-C*₁₇, *CPI*, *Ki*, *Ts/Tm*, *MPI-1*; *MPI-3*, сумма изомеров метилфенантрена/фенантрена (*MeФ/Ф*), 2-метилфенантрена/1-метилфенантрена (2-*MeФ/1-MeФ*).

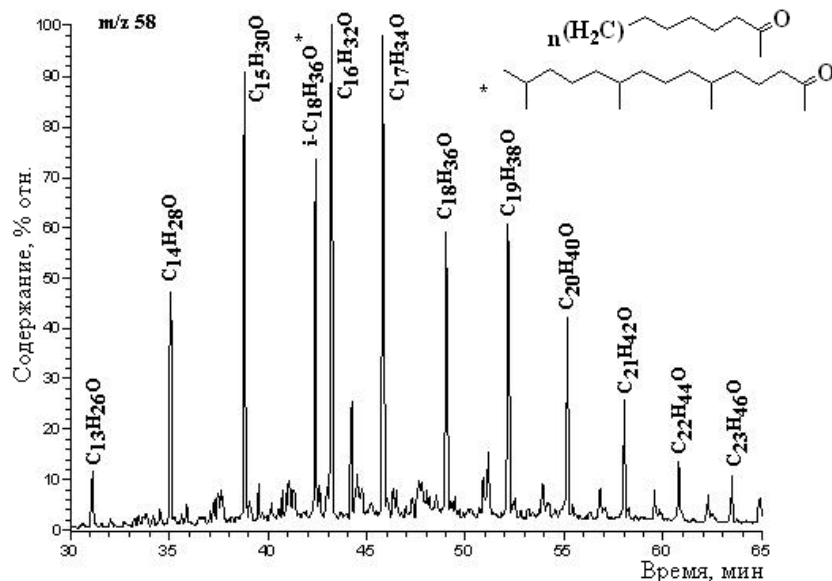


Рис. 2. Распределение алифатических кетонов в маслах пиролизата образца Чим-Лоптыгского сланца по иону с $m/z = 58$
 Fig. 2. Distribution of aliphatic ketones in pyrolyzate oils in the sample of Chim-Loptyug shale with ion m/z of 58

Совокупность данных о распределении УВ-биомаркеров (преобладание в n -алканах соединений C_{17} , C_{20} , среди стеранов – дихолестанов состава C_{27} и высокое содержание гопанов (C_{27} – C_{33})) и значения рассчитанных геохимических коэффициентов свидетельствуют о морском генезисе ($Pr/Ph = 0,63$, $Pr/n-C_{17} = 0,37$) исходного ОВ, осадконакопление которого протекало в резко восстановительных условиях ($Pr/Ph = 0,63$) без влияния биохимических процессов ($K_i = 0,53$). Низкое значение показателя $n-C_{27}/n-C_{17} = 0,20$ говорит о незначительной роли наземной растительности в составе исходного ОВ. Анализ показателей, характеризующих термическую степень преобразования образца ($Pr/n-C_{17} = 0,37$, $Ph/n-C_{18} = 0,74$, $MPI-1 = 0,50$, $MPI-3 = 0,57$,

$Me\Phi/\Phi = 0,96$, $2-Me\Phi/1-Me\Phi = 1,30$), свидетельствует о его низкой зрелости. Повышенное значение отношения $Ts/Tm = 1,40$ указывает на то, что ОВ накапливалось в глинистых отложениях.

ВЫВОДЫ

Обобщение полученных результатов позволяет сделать следующее заключение. Изученный сланец Чим-Лоптыгского месторождения характеризуется повышенным содержанием растворимого ОВ, которое является высокосмолистым и высокосернистым. Его образование связано с накоплением морского фитопланктона с незначительным вкладом ОВ терригенного происхождения.

Накопление ОВ происходило в резко восстановительной обстановке в глинистых отложениях. Зрелость ОВ невелика, что характерно для всех ГС, и обуславливает сохранение высокого генерационного потенциала, который может быть реализован при переработке ГС в полезные нефтехимические продукты.

Показано, что термолиз ГС (400 °С) в среде бензола при сверхкритических условиях позволяет получить жидкий продукт, масляные компоненты которого по своему составу сходны с маслами обычных нефтей. Среди них присутствуют типичные для нефтей наборы алкановых, нафтеновых и ароматических УВ и гетероорганических соединений. В составе последних достаточно широко представлены сероорганические соединения тиофенового ряда, что позволяет рассматривать пиролизаты как сырье для производства ценных химических продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назаренко М.Ю., Кондрашева Н.К., Салтыкова С.Н. Перспективы добычи и комплексного использования горючих сланцев в России. *Горный журн.* 2016. № 2. С. 36–38. DOI: 10.17580/gzh.2016.02.07.
2. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисводческой геохимии. М.: ИГиРГИ. 2002. 336 с.
3. Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Мокеев М.В. Изменения состава битумоида и химической структуры керогена при гидротермальном воздействии на породу. *Геохимия.* 2013. № 9. С. 819–833. DOI: 10.7868/S0016752513060034.
4. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем Доманика. *Нефтехимия.* 2013. Т. 53. № 3. С. 163–170. DOI: 10.7868/S0028242113030027.
5. Савельев В.В., Камьянов В.Ф., Головки А.К. Реликты биоллипидов в керогене Кембрийского горючего сланца Сибирской платформы. *Геология и геофизика.* 2015. Т. 56. № 7. С. 1347–1358. DOI: 10.15372/GiG20150706.

REFERENCES

1. Nazarenko M.Yu., Kondrasheva N.K., Saltykova S.N. Prospects for the extraction and integrated use of shale oil in Russia. *Gornyy Zhurn.* 2016. N 2. P. 36–38 (in Russian). DOI: 10.17580/gzh.2016.02.07.
2. Gordadze G.N. Thermolysis of organic substance in oil-gas geochemistry. M.: IGI RGI. 2002. 336 p. (in Russian).
3. Burdelnaya N.S., Bushnev D.A., Mokeev M.V. Changes in the composition of bitumen extracts and chemical structure of kerogen during hydrous pyrolysis. *Geochem. Internat.* 2013. V. 51. N 9. P. 738–750. DOI: 10.1134/S0016702913060037.
4. Bushnev D.A., Burdelnaya N.S. Modeling of oil generation by Domanik carbonaceous shale. *Petroleum Chem.* 2013. V. 53. N 3. P. 145–151. DOI: 10.1134/S096554411303002X.
5. Savel'ev V.V., Kam'yanov V.F., Golovko A.K. Relics of biolipids in kerogen of Cambrian Siberian Platform oil shale. *Russ. Geolog. Geophys.* 2015. V. 56. N 7. P. 1055–1064. DOI: 10.1016/j.rgg.2015.06.006.
6. Zverev I.V., Podgaetskii A.V., Fadeev S.A. Separation of kerogen from green river oil shale. *Solid Fuel Chem.* 2016. V. 50. N 4. P. 248–255. DOI: 10.3103/S0361521916040121.

6. Зверев И.В., Подгаецкий А.В., Фадеев С.А. Выделение керогена из горючих сланцев формации Грин-Ривер. *Химия твердого топлива*. 2016. № 4. С. 44–51. DOI: 10.7868/S0023117716040125.
7. Tiikma L., Johannes I., Luik H., Zaidentsal A., Vink N. Thermal dissolution of Estonian oil shale. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2009. V. 85. N 1-2. P. 502-507. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.09.009.
8. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Павлуша Е.С. Термическое растворение горючих сланцев в среде бензола с добавкой этилового спирта при сверхкритических условиях. *Химия твердого топлива*. 2011. № 6. С. 24–31.
9. Савельев В.В., Головкин А.К., Патраков Ю.Ф. Термическая деструкция витринитов различной степени метаморфизма. *Химия твердого топлива*. 2013. № 3. С. 31–36. DOI: 10.7868/S0023117713030080.
10. Рокосова Н.Н., Рокосова В.Ю., Рокосов Ю.В. Угледороды в продуктах окислительно-гидролитической трансформации сапропелитов. *Химия и технология топлива и масел*. 2016. № 4 (596). С. 31–34.
11. Кардашев С.В., Максимов А.Л., Тараканова А.В., Кардашева Ю.С., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Гидроконверсия керогенсодержащего сырья в синтетическую нефть. *Химия твердого топлива*. 2016. № 4. С. 28–33. DOI: 10.7868/S0023117716040058.
12. Fedyayeva O.N., Dubov D.Yu., Kruglyakova T.V., Vostrikov A.A., Antipenko V.R. Non-isothermal conversion of the Kashpir sulfur-rich oil shale in a supercritical water flow. *J. Supercrit. Fluids*. 2016. V. 109. P. 157–165. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.11.020.
13. Алиев А.М., Степанов Г.В. Исследование влияния давления на процесс сверхкритической экстракции биологически активных веществ из растительного сырья. *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2006. Т. 1. № 1. С. 101–105.
14. Валяшко В.М. Фазовые равновесия с участием сверхкритических флюидов. *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2006. Т. 1. № 1. С. 10–26.
15. Brunner G. Supercritical process technology related to energy and future directions - An introduction. *J. Supercrit. Fluids*. 2015. V. 96. P. 11-20. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.09.008.
16. Лютоев В.П., Бурцев И.Н., Салдин В.А., Головатая О.С. ЭПР и ИК-спектроскопия горючих сланцев: вещественный состав и формы локализации тяжелых металлов (Чим-Лоптюгское месторождение, Республика Коми). *Минералогия техногенеза*. 2012. № 13. С. 115–132.
17. Игнатьев Г.В., Иванова Т.И. Элементы-примеси в горючих сланцах Чим-Лоптюгского месторождения Мезенского бассейна. *Вестн. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН*. 2013. № 11 (227). С. 30–33.
18. Бушнев Д.А., Бурцев И.Н., Валяева О.В., Петровский И.А., Игнатьев Г.В., Бурдельная Н.С. Исследование состава смол пиролизатов юрских сланцев из скважины 356 Чим-Лоплюгская. *Вестн. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН*. 2014. № 9 (237). С. 15–19.
19. Li M.W., Yao H.X., Stasiuk L.D., Fowler M.G., Larter S.R. Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yields and distribution in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada. *Organic Geochem.* 1997. V. 26. N 11–12. P. 731–744. DOI: 10.1016/S0146-6380(97)00053-3.
20. Патраков Ю.Ф., Павлуша Е.С., Федорова Н.И., Стрижакова Ю.А. Термическое растворение Кашпирского сланца бензолом под давлением при сверхкритических условиях. *Химия твердого топлива*. 2008. № 2. С. 3–6.
21. Сергун В.П., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Состав низкомолекулярных соединений асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское. *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 2. С. 83–87. DOI: 10.7868/S0028242114020087.
7. Tiikma L., Johannes I., Luik H., Zaidentsal A., Vink N. Thermal dissolution of Estonian oil shale. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2009. V. 85. N 1-2. P. 502-507. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.09.009.
8. Patrakov Yu.F., Fedorova N.I., Pavlusha E.S. Thermal dissolution of oil shale in benzene with an ethanol additive under supercritical conditions. *Solid Fuel Chem.* 2011. V. 45. N 6. P. 386–392. DOI: 10.3103/S0361521911060103.
9. Savelev V.V., Golovko A.K., Patrakov Yu.F. Thermal degradation of vitrinites of different ranks. *Solid Fuel Chem.* 2013. V. 47. N 3. P. 165–170. DOI: 10.3103/S0361521913030087.
10. Rokosova N.N., Rokosova V.Yu., Rokosov Y.V. Hydrocarbons in the products of oxidative-hydrolytic transformation of sapropelites. *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2016. V. 52. N 4. P. 402–408. DOI: 10.1007/s10553-016-0722-1.
11. Kardashev S.V., Maksimov A.L., Tarakanova A.V., Kardasheva Y.S., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. Hydroconversion of kerogen-containing raw materials into synthetic crude oil. *Solid Fuel Chem.* 2016. V. 50. N 4. P. 232–237. DOI: 10.3103/S0361521916040054.
12. Fedyayeva O.N., Dubov D.Yu., Kruglyakova T.V., Vostrikov A.A., Antipenko V.R. Non-isothermal conversion of the Kashpir sulfur-rich oil shale in a supercritical water flow. *J. Supercrit. Fluids*. 2016. V. 109. P. 157–165. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.11.020.
13. Aliev A.M., Stepanov G.V. Investigation of the effect of pressure on the process of supercritical extraction of biologically active substances from plant raw materials. *Sverkhkrit. Flyuidy: Teoriya i Praktika*. 2006. V. 1. N 1. P. 101–105 (in Russian).
14. Valyashko V.M. Phase equilibria involving supercritical fluids. *Sverkhkrit. Flyuidy: Teoriya i Praktika*. 2006. V. 1. N 1. P. 10–26 (in Russian).
15. Brunner G. Supercritical process technology related to energy and future directions - An introduction. *J. Supercrit. Fluids*. 2015. V. 96. P. 11-20. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.09.008.
16. Lyutoev V.P., Burtsev I.N., Saldin V.A., Golovataya O.S. ESR and IR spectroscopy of combustible shales: material composition and forms of localization of heavy metals (Chim-Loptyugskoe deposit, Komi Republic). *Mineralogiya tekhnogeneza*. 2012. N 13. P. 115–132 (in Russian).
17. Ignat'ev G.V., Ivanova T.I. Elements-impurities in the fuel shales of the Chim-Loptyugskoye deposit of the Mezen basin. *Vestn. In-ta Geologii Komi Nauch. Tsentra UrO RAN*. 2013. N 11 (227). P. 30–33 (in Russian).
18. Bushnev D.A., Burtsev I.N., Valyaeva O.V., Petrovskiy I.A., Ignat'ev G.V., Burdel'naya N.S. Investigation of the composition of pyrolyzate resins of Jurassic shales from well 356 Chim-Loplyugskaya. *Vestn. In-ta Geologii Komi Nauch. Tsentra UrO RAN*. 2014. N 9 (237). P. 15–19 (in Russian).
19. Li M.W., Yao H.X., Stasiuk L.D., Fowler M.G., Larter S.R. Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yields and distribution in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada. *Organic Geochem.* 1997. V. 26. N 11–12. P. 731–744. DOI: 10.1016/S0146-6380(97)00053-3.
20. Patrakov Yu.F., Pavlusha E.S., Fedorova N.I., Strizhakova Yu.A. Composition of the products of the supercritical benzene extraction of combustible shale from the Kashpirskoe deposit. *Solid Fuel Chem.* 2008. V. 42. N 2. P. 65–67. DOI: 10.3103/S0361521908020018.
21. Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S. Low-molecular-mass asphaltene compounds from Usa Heavy oil. *Neftekhimiya*. 2014. V. 54. N 2. P. 83–87 (in Russian). DOI: 10.1134/S096554411402008X.

Поступила в редакцию (Received) 15.11.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 30.05.2018