

УДК 622.337.2:547.736

СЕРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

© 2021 г. Е. Ю. Коваленко^{1,*}, Р. С. Мин^{1,**}, Т. А. Сагаченко^{1,***}, И. С. Король^{2,****},
Ю. Ф. Патраков^{3,*****}, В. А. Каширцев^{4,*****}

¹ Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, Россия

² Институт нефтегазовой геологии и геофизики имени А.А. Трофимука СО РАН, Томский филиал, 634055 Томск, Россия

³ ФИЦ угля и углехимии СО РАН, Институт угля, 650065 Кемерово, Россия

⁴ Институт нефтегазовой геологии и геофизики имени А.А. Трофимука СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

*e-mail: kovalenko@ipc.tsc.ru

**e-mail: lgosn@ipc.tsc.ru

***e-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

****e-mail: KorolIS@ipgg.sbras.ru

*****e-mail: yupat@icc.kemsc.ru

*****e-mail: KashircevVA@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.

После доработки 11.12.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

С применением современных аналитических методов (селективная химическая деструкция с использованием бориды никеля, сверхкритическая флюидная экстракция, хроматомасс-спектрометрия, двумерная газовая хроматография с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором) выявлены сходства и различия в составе сероорганических соединений органического вещества горючих сланцев из отложений верхней юры, среднего девона и среднего кембрия.

Ключевые слова: *горючие сланцы, органическое вещество, соединения тиофенового ряда, состав, структура*

DOI: 10.31857/S0023117721030087

На территории России широко распространены месторождения горючих сланцев (ГС), которые приурочены к отложениям различного геологического возраста – от кембрия до неогена [1]. Состав и свойства ГС различных месторождений зависят от условий накопления и превращения исходного органического материала на стадиях седиментогенеза, диагенеза и раннего катагенеза. С палеогеографическими различиями бассейнов седиментации связывают и различное содержание серы в них, которое может колебаться от долей процента до 11.0% [2]. В ГС России отражается все многообразие типов сернистости: от мало-сернистых (до 2% серы) до высокосернистых образцов (2–8% серы) [3]. Основная масса серы сосредоточена в органическом веществе (ОВ) сланцев, главным образом, в составе его структурных фрагментов, содержащих тиофеновое кольцо. Часть атомов серы участвует в образовании мостиков, связывающих отдельные фрагменты между собой [4]. Присутствие серооргани-

ческих соединений (СС) существенно осложняет технологии переработки ГС. В то же время циклические соединения серы, например, тиофены, могут служить сырьем для получения широкого круга ценных химических продуктов (гербицидов, лечебных препаратов, применяемых в медицине и ветеринарии, кремнийорганических полимеров), а также для производства антидетонационных присадок к топливам, селективных синтетических адсорбентов, флотореагентов и др. [2, 5–8]. Базой для определения путей рационального использования ГС являются данные о химической природе органической массы сланцевого материала, в том числе о составе и структуре СС. Информация о сравнительной характеристике СС ГС, приуроченных к разновозрастным отложениям и различающихся по содержанию серы, ограничена, и касается, главным образом, либо характеристики СС сланцев одновозрастных отложений [9, 10], либо характеристики СС сланцев одного типа сернистости [11–13].

В статье обобщены полученные авторами экспериментальные данные о составе и структуре СС в составе ОВ сернистого и малосернистых ГС, различающихся условиями осадконакопления. Образец сернистого ГС (I) отобран из отложений средневожского подъяруса верхней юры Чим-Лоптюгской площади Яренгского сланцевого района [14], образцы малосернистых ГС – из отложений куонамского горизонта среднекембрийской эпохи, выходящих на поверхность по берегам р. Молодо (II) [15] и из отложений эйфельского яруса среднего девона, залегающих в Барзасском угленосном районе (III) [14].

Экстракцию битумоидов проводили в аппарате Сокслета смесью спирта с хлороформом (в соотношении 7:93 по объему). Содержание серы в полученных экстрактах I, II и III составляет 3.00, 1.08 и 0.64 мас.% соответственно. Такое различие в содержании серы обусловлено природой исходного органического вещества ГС, биохимией его липидной составляющей и характером превращений в диагенезе и катагенезе [4, 9]. Для характеристики состава экстрагируемых СС битумоиды разделяли на асфальтены, смолы и масла [16]. Результаты количественного распределения продуктов разделения свидетельствуют о том, что все битумоиды богаты смолисто-асфальтеновыми веществами (САВ). В ряду битумоидов I, II, III на долю САВ приходится 84.7, 66.3 и 71.5% соответственно.

Разрушение сульфидных мостиков в молекулах смол и асфальтенов битумоида III осуществляли методом селективной химической деструкции с использованием бориды никеля [17]. Жидкие продукты реакции разделяли на силикагеле АСК на фракции относительно неполярных и полярных соединений.

Высокотемпературную сверхкритическую флюидную экстракцию (СКФЭ) ГС проводили на лабораторной полупроточной установке в потоке бензола при давлении 10 МПа и нагреве образцов от комнатной температуры до 400°C [18]. Отбор экстрактов осуществляли в интервале температур до 200, 200–300 и 300–400°C. Из продуктов терморазложения выделяли масла по [16].

Масляные фракции битумоидов и продуктов терморазложения и неполярные фракции продуктов десульфуризации асфальтенов и смол анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС) с использованием прибора DFS фирмы “Thermo Scientific”. Индивидуальный состав масел битумоида II определяли с помощью хромато-масс-спектрометрической квадрупольной системы GSMS–QP5050A “Shimadzu” [15]. Подробное описание условий получения спектров, их обработки и подходов к идентификации соединений приведено в [15, 18]. Для анализа масел битумоида III дополнительно использовали

метод двумерной газовой хроматографии с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором (ГХ–ГХ–МС) [19].

По данным ГХ–МС исследования масел, в составе СС органического вещества исследуемых образцов ГС присутствуют в свободной форме соединения, содержащие тиофеновое кольцо. Набор таких идентифицированных СС зависит от природы исходного ОВ. Так, среди СС масел битумоида I установлены только алкилтиофены (Т) с углеродным заместителем линейного строения состава C_{13} – C_{24} и C_0 – C_2 дибензотиофены [20].

СС масел битумоида II представлены конденсированными производными тиофена: бензо-(БТ), дибензо-(ДБТ) и нафтобензотиофенами (НБТ) [15]. Среди БТ присутствуют C_3 БТ, среди ДБТ – C_0 – C_5 ДБТ, нафтенозамещенные ДБТ и окисленная форма ДБТ, среди НБТ – C_0 – C_4 НБТ. АлкилБТ представлены широким набором метил-, этил- и пропилзамещенных структур. В составе алкилДБТ идентифицированы 1-, 2-, 3- и 4-метилДБТ, этил- и диметилДБТ, триметил- и этилметилДБТ, в составе нафтенопроизводных ДБТ – 8,9,10,11-тетрагидронафто[1,2-*b*]- или 8,9,10,11-тетрагидронафто[2,1-*b*]- и 7,8,9,10-тетрагидронафто[2,3-*b*]бензотиофены, C_1 и C_2 нафтеноДБТ. Среди окисленной формы ДБТ установлено присутствие сульфоксида ДБТ (ДБТО) и C_1 ДБТО. Положение метильного заместителя совпадает с его положением в структуре ДБТ. НБТ представлены нафто[1,2-*b*]-, нафто[2,1-*b*]- и нафто[2,3-*b*]бензотиофенами. Среди алкилзамещенных НБТ однозначно определены только метилзамещенные структуры.

Детектирование по молекулярным и характеристическим фрагментным ионам тиофеновых соединений в случае масел битумоида III не привело к положительному результату. Это может быть связано с низким содержанием серы (0.64 мас. %) в битумоиде III. Так, результаты ГХ–ГХ–МС-анализа показали, что состав СС масел битумоида III аналогичен составу СС масел битумоида II (рис. 1). Они также представлены би-, три- и тетрациклическими ароматическими структурами [19]. Однако области их элюирования перекрываются областями элюирования би-, три- и полициклоароматических УВ. По величине площадей элюирования СС можно говорить о том, что среди СС масел битумоида III преобладают тетрациклические структуры, которые в отличие от битумоида II имеют строение бензонафтофена (БНТ) – асимметричного изомера НБТ. В составе ДБТ идентифицирован 1,6-диметилДБТ (рис. 2).

Таким образом, низкомолекулярные СС, определяемые в масляных фракциях битумоидов, в случае малосернистых образцов ГС среднего девона и среднего кембрия представлены алкилБТ,

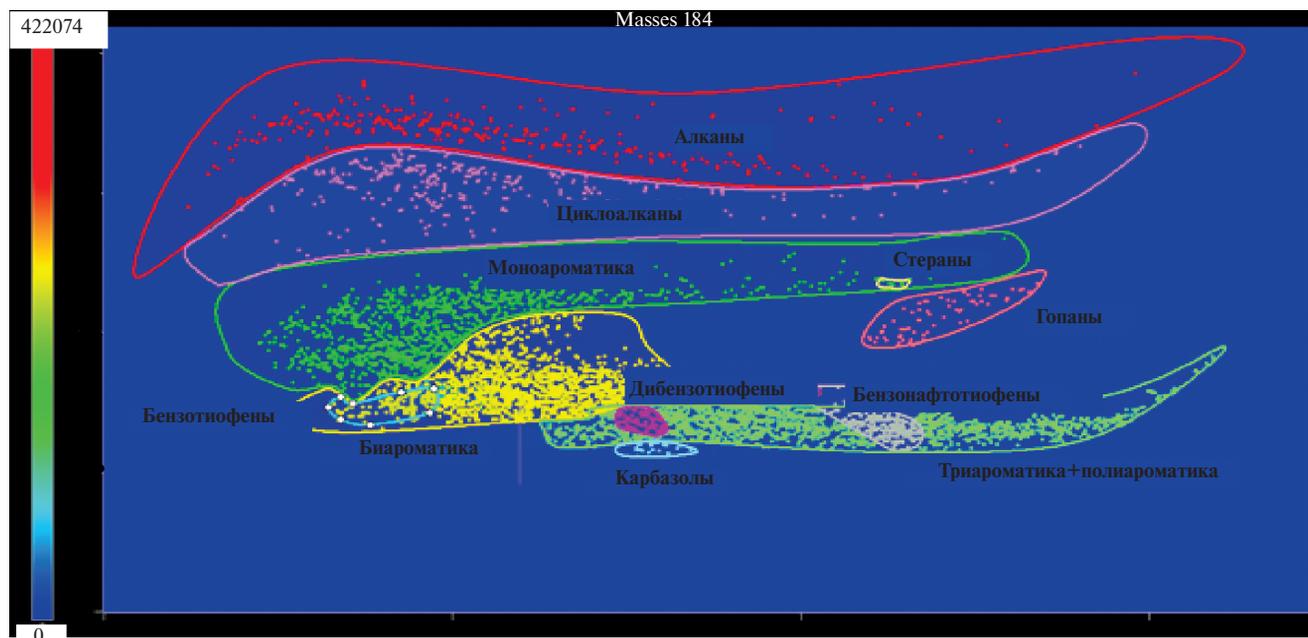


Рис. 1. ГХ–ГХ–МС-хроматограмма по полному ионному току масел битумоида III.

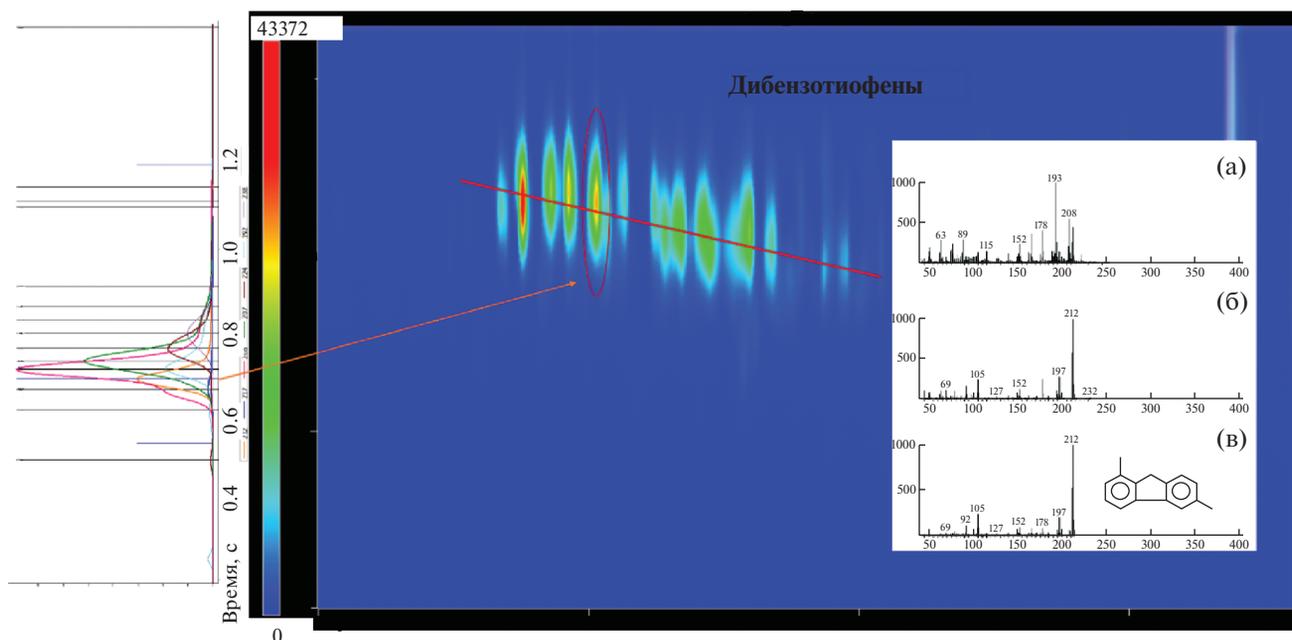


Рис. 2. ГХ–ГХ–МС-хроматограмма масел битумоида III, построенная по иону m/z 212 (дибензотиофены): а – масс-спектр пика с временем удерживания 0.685 с, б – преобразованный масс-спектр пика с временем удерживания 0.685 с, в – масс-спектр 1,6-диметилдибензотиофена из библиотеки NIST.

ДБТ, его алкил- и нафтенозамещенными структурами, НБТ или БНТ и их алкилпроизводными, в случае сернистого образца ГС верхней юры – алкилТ и C_0 – C_2 ДБТ. Образование таких низкомолекулярных СС связывают с внутримолекулярным внедрением серы на стадиях седименто-

генеза и диагенеза при взаимодействии липидов, углеводов с восстановленными формами серы (сероводород, гидросульфид-ион, полисульфиды) [4, 21, 22]. Достаточно узкий набор идентифицированных соединений свидетельствует о том, что значительная часть атомов серы битумо-

идов участвует в образовании связей между отдельными биомолекулами, которые формируют состав высокомолекулярной части ОВ – асфальтенов, смол, керогена [11, 12, 23–25]. Для разрушения таких связей в смолах и асфальтенах нами использован метод селективной химической деструкции [26], для разрушения их в керогене – высокотемпературная СКФЭ [27].

На примере битумоида III показано, что в структуре его асфальтенов и смол присутствуют фрагменты, которые связаны между собой или с поликонденсированным ядром их молекул через алкилсульфидные мостики [26]. В составе продуктов десульфуризации САВ идентифицированы алканы, фенилалканы, фенантрены, флуорантены, пирены и алифатические кислоты. Отличительной особенностью молекул асфальтенов является наличие в их структуре более широкого набора “серосвязанных” ароматических УВ и гетероорганических соединений. Так, среди ароматических УВ дополнительно определены ретен, трифенилен, хризен, бензоантрацен, нафтацен, бензофенантрен, перилен, бензо[*a*]пирен и их метилпроизводные, диметилфенилнафталины, бензофлуорен, дигидробензоантрацен, дигидро-нафтацен и дигидрохризен, среди гетероорганических соединений – бензо[*b*]нафто[1,2-*d*]-, бензо[*b*]нафто[2,3-*d*]-, бензо[*b*]нафто[2,1-*d*]фураны и их метилпроизводные и фенилдибензофураны.

Выявленные различия в составе идентифицированных “серосвязанных” соединений в молекулах смол и асфальтенов битумоида III, вероятнее всего, определяются особенностями формирования их структуры на ранних стадиях образования и преобразования ОВ [4, 11].

ГХ–МС-анализ масел продуктов терморазложения ГС в сверхкритическом бензоле показал, что основными продуктами термодеструкции малосернистых ГС являются углеводороды. При этом для масляных фракций пиролизатов ГС II характерно повышенное содержание ароматических УВ – алкилпроизводных бензола, нафталина, антрацена, фенантрена и бензопирена, для масел пиролизатов ГС III – *n*-алканов и малоразветвленных алкилпроизводных бензола. Полициклические ароматические УВ присутствуют в его маслах в следовых количествах.

Отсутствие молекулярных и характеристических фрагментных ионов СС на масс-хроматограммах масел малосернистых образцов ГС может свидетельствовать о том, что большая часть серы участвует в образовании сульфидных мостиков, связывающих липидные углеводородные структуры с матрицей керогена. На это указывает резкий (серный) запах газообразных продуктов, который наиболее ярко выражен при отборе высокотемпературных экстрактов.

В случае сернистого образца ГС помимо гомологических рядов алифатических, нафтеновых и ароматических УВ в составе масляных фракций высокотемпературных экстрактов определен широкий набор моно-, би-, три- и тетрациклических тиофеновых структур [27].

Моноциклические СС представлены алкилТ с углеводородным заместителем линейного и изопреноидного строения. Среди линейных Т кроме 2-*n*-алкилТ, присутствующих в ОВ в свободной форме, идентифицированы гомологические серии 2-*n*-алкил-5-метилТ, 2-*n*-алкил-5-этилТ и 2-*n*-алкил-5-пропилТ состава C₁₃–C₂₂, C₁₄–C₂₂, C₁₃–C₂₁ и C₁₄–C₂₀, соответственно, среди Т с углеводородным скелетом фитана – 3-(4,8,12-триметилтридецил)Т, 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил)Т и 2,3-диметил-5-(2,6,1-триметилундецил)Т.

В составе бициклических тиофеновых соединений установлены дитиофены (ДТ), фенилтиофены (ФТ) и БТ. ДТ представлены алкилДТ состава C₉–C₁₉, алкилметилДТ состава C₁₀–C₁₂ и алкилэтилДТ состава C₁₁–C₁₆. ФТ – алкилФТ состава C₁₁–C₁₈ и алкилметилФТ состава C₁₁–C₁₈, БТ – C₃–C₆ гомологами БТ.

В составе трициклических СС определены бензодитиофены (БДТ), ДБТ и тиено- и/или тиенилбензотиофены (ТБТ). Среди БДТ идентифицированы бензо[1,2-*b*:5,4-*b'*]дитиофен или тиено[3,2-*b*] [1]бензотиофен и их алкил- и метилалкилпроизводные состава C₁₁–C₁₆ и C₁₂–C₁₆ соответственно, среди ДБТ – первый член ряда и его C₁–C₃ алкилпроизводные, среди ТБТ – C₁–C₃ ТБТ.

Тетрациклические тиофеновые соединения масел пиролизатов представлены нафто[1,2-*b*]-, нафто[2,1-*b*]- и нафто[2,3-*b*]бензотиофеном и их C₁–C₃ алкилпроизводными.

Большая часть вышеперечисленных СС была установлена также в продуктах деструкции керогенов с высоким содержанием серы путем восстановительного обессеривания и/или пиролиза [4, 11, 12, 21, 28, 29]. Было отмечено, что при термической деструкции образуется широкий спектр низкомолекулярных алкилированных СС, включая те же формы серы, что и в битумоиде.

Полученные результаты высокотемпературной СКФЭ могут свидетельствовать о том, что в малосернистых образцах ГС составные части керогена преимущественно шиты моносульфидными мостиками. Для сернистого образца ГС характерно наличие как моно-, так и полисульфидных мостиков, при разрыве которых происходит либо высвобождение тиофеновых соединений, либо их образование в результате вторичной трансформации полисульфидосодержащих фрагментов [4]. Использование бензола в условиях СКФЭ обеспечивает быстрое извлечение из по-

ристой структуры сланца жидких продуктов по мере их формирования при нагревании, что позволяет минимизировать протекание вторичных процессов термодеструкции [30]. Следовательно, можно предположить, что состав СС, идентифицированных в продуктах терморазложения сернистого ГС, отражает основную нативную форму серы в его керогене. В работе [13] появление низкомолекулярных ДТ, ФТ и ТБТ в продуктах термической деструкции керогена объясняют преимущественным разрушением полисеросвязанной *n*-алкильной цепи в его структуре.

Таким образом, в структуре высокомолекулярных компонентов (асфальтенов и смол) растворимого ОВ присутствуют фрагменты, представленные алканами, фенилалканами, фенантренами, флуорантенами, пиренами и алифатическими кислотами, которые связаны между собой или с поликонденсированным ядром их молекул через алкилсульфидные мостики. Особенностью молекул асфальтенов является наличие в их составе “серосвязанных” фенил- и нафтенозамещенных ароматических УВ и ароматических кислородсодержащих соединений.

Из сравнительного анализа масел, выделенных из продуктов терморазложения малосернистых и сернистых образцов ГС, следует, что условия образования и преобразования ОВ влияют на распределение в структуре керогена различных форм серосвязанных фрагментов.

Выявленные особенности состава и структуры СС в свободной и связанной формах ОВ малосернистых и сернистых ГС разного возраста отражают основные направления включения серы на стадиях седиментогенеза и диагенеза, а также характер ее участия в образовании межмолекулярных и внутримолекулярных мостиковых связей.

Результаты проведенного исследования расширяют накопленные знания о сероорганических соединениях ГС и могут быть использованы для разработки технологических подходов к их рациональной переработке.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геологический словарь. М.: Недра, 1978. Т. 2. 456 с.
2. Липидус А.Л., Шпирт М.Я., Малиновская Ю.А., Мовсумзаде Э.М., Худяков Д.С. // ХТТ. 2017. № 6. С. 15. [Solid Fuel Chemistry, 2017. V. 51. № 6. P. 349. <https://doi.org/10.3103/S0361521917060040>. <https://doi.org/10.7868/S0023117717060020>
3. Зеленин Н.И., Озеров И.М. Справочник по горючим сланцам. Л.: Недра, 1983. 248 с.
4. *Vandenbroucke M., Largeau C.* // Organic Geochemistry. 2007. V. 38. № 5. P. 719. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>
5. *Стрижакова Ю.А., Усова Т.В.* // ХТТ. 2008. № 4. С. 7. [Solid Fuel Chemistry, 2008. V. 42. № 4. P. 197. <https://doi.org/10.3103/S0361521908040022>].
6. *Морев А.А.* // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 6. С. 186.
7. *Юрова М.П.* // Геология нефти и газа. 2014. № 6. С. 53.
8. *Гудзенко В.Т., Вареничев А.А.* // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2014. № 9. С. 45.
9. *Конторович А.Э., Парфенова Т.М., Иванова Е.Н.* // ДАН. 2005. Т. 402. № 6. С. 804. [Doklady Earth Sciences, 2005. V. 403. № 5. P. 754].
10. *Парфенова Т.М.* // Георесурсы. 2017. Т. 19. № 1. С. 45. <https://doi.org/10.18599/grs.19.1.8>
11. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С.* // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 4. С. 256. [Petroleum Chemistry, 2003. V. 43. № 4. P. 230].
12. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Терентьев А.В.* // ДАН. 2003. Т. 389. № 3. С. 360. [Doklady Earth Sciences, 2003. V. 389. № 3. P. 366].
13. *Бушнев Д.А.* // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 3. С. 204. [Petroleum Chemistry, 2007. V. 47. № 3. P. 184. <https://doi.org/10.1134/S0965544107030061>].
14. *Petrov A.V., Kovalenko E.Y., Sagachenko T.A., Min R.S., Patrakov Y.F.* // AIP Conference Proceedings. Proceedings of the International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures 2019. 2019. С. 020274. <https://doi.org/10.1063/1.5132141>.
15. *Каширцев В.А., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С., Сагаченко Т.А.* // ХТТ. 2009. № 4. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2009. V. 43. № 4. P. 197. <https://doi.org/10.3103/S0361521909040016>].
16. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие) / Под. ред. Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцевой Л.И. Л.: Недра, 1984. 431 с.
17. *Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S.* // Energy and Fuels. 2019. V. 33. № 9. P. 7971. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
18. *Коваленко Е.Ю., Мельников Я.Ю., Сагаченко Т.А., Патраков Ю.Ф.* // ХТТ. 2016. № 2. С. 34. [Solid Fuel Chemistry, 2016. V. 50. № 2. p. 102. <https://doi.org/10.3103/S0361521916020038>. <https://doi.org/10.7868/S0023117716020031>
19. *Коваленко Е.Ю., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.* // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 12. С. 94.
20. *Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Патраков Ю.Ф.* // Известия ВУЗов. Серия: Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. № 7. С. 99.
21. *Riboulleau A., Derenne S., Sarret G., Largeau C., Baudin F., Connan J.* // Organic Geochemistry. 2000. V. 31. № 12. P. 1641. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00088-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00088-7)

22. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 7. С. 822. [Russian Geology and Geophysics, 2009. V. 50. № 7. P. 638. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2008.12.004>].
23. Савельев В.В., Камьянов В.Ф., Головкин А.К. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 7. С. 1347. [Russian Geology and Geophysics, 2015. V. 56. № 7. P. 1055. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.06.006>. <https://doi.org/10.15372/GiG20150706>].
24. Damste J.S.S., Kohnen M.E.L., Horsfield B. // Organic Geochemistry. 1998. V. 29. № 8. P. 1891. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00166-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00166-1)
25. Riboulleau A., Derenne S., Largeau C., Baudin F. // Organic Geochemistry. 2001. V. 32. № 5. P. 647. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00017-1)
26. Коваленко Е.Ю., Петров А.В., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Патраков Ю.Ф. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 600. [Petroleum Chemistry, 2020. V. 60. № 9. P. 991. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090145>. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050147>].
27. Коваленко Е.Ю., Мельников Я.Ю., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Патраков Ю.Ф. // ХТТ. 2017. № 4. С. 32. [Solid Fuel Chemistry, 2017. V. 51. № 4. P. 224. <https://doi.org/10.3103/S036152191704005X>. <https://doi.org/10.7868/S0023117717040053>].
28. Mongenot T., Derenne S., Largeau C., Tribovillard N.P., Lallier-Vergès E., Dessort D., Connan J. // Organic Geochemistry. 1999. V. 30. № 1. P. 39. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00199-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00199-5)
29. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. // Геохимия. 2008. № 10. С. 1037. [Geochemistry International, 2008. V. 46. № 10. P. 971. <https://doi.org/10.1134/S0016702908100029>].
30. Коваленко Е.Ю., Мельников Я.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Патраков Ю.Ф. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2017. Т. 12. № 2. С. 4. [Russian Journal of Physical Chemistry B, 2017. V. 11. № 8. P. 1260. <https://doi.org/10.1134/S1990793117080061>].