

УДК (662.67+665.7.032.57):665.7.033.28:544.1

ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ДМИТРИЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ЕГО КОНВЕРСИИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО БЕНЗОЛА

© 2022 г. Е. Ю. Коваленко^{1,*}, В. Байшибилова^{1,**}, Р. С. Мин^{1,***}, Т. А. Сагаченко^{1,****}, Ю. Ф. Патраков^{2,*****}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

² ФИЦ угля и углехимии СО РАН, Институт угля, 650000 Кемерово, Россия

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

**e-mail: venera11@list.ru

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

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

*****e-mail: yupat52@gmail.com

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 25.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

С помощью структурно-группового анализа, основанного на совместном использовании сведений об элементном составе, средних молекулярных массах и данных спектromетрии ЯМР ¹H, а также результатов рентгенофазового анализа описаны усредненные молекулы асфальтенов и смол органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения и жидких продуктов его конверсии в потоке сверхкритического бензола. Полученные результаты позволили расширить представления о макромолекулярной структуре смолисто-асфальтеновых компонентов горючесланцевых формаций, выявить сходства и различия в их структурной организации.

Ключевые слова: горючие сланцы, органическое вещество, сверхкритическая флюидная экстракция, смолисто-асфальтеновые компоненты, состав, структура

DOI: 10.31857/S0023117722020037

В настоящее время горючие сланцы (ГС) наряду с нефтью и природным газом являются сырьем для энергетики, химической и медицинской промышленности, стройиндустрии и сельского хозяйства [1]. При этом постоянный рост энергопотребления на фоне истощения запасов традиционных источников сырья делает ГС наиболее приоритетными, так как их ресурсы весьма значительны [2], а большая часть месторождений ГС располагается на малых глубинах в легкодоступных районах с развитой инфраструктурой. Одним из таких перспективных регионов является Барзасский район Кузбасса [3], на территории которого располагается Дмитриевское месторождение ГС. Интерес к изучению дмитриевских ГС возник в 20-х годах прошлого столетия, с момента их открытия [4]. Различные аспекты их исследования отражены в работах, выполненных в Институте угля и Институте углехимии и химического материаловедения ФИЦ угля и углехимии СО РАН, Институте нефтегазовой геологии и геофи-

зики им. А.А. Трофимука СО РАН, Российском государственном университете нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Институте химии нефти СО РАН. Полученная информация касается общей [5] и геохимической характеристики [6] дмитриевских ГС, поиска эффективных технологий их переработки и оценки сырьевых качеств на основе данных о составе продуктов трансформации ГС в условиях сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) [7, 8] и в окислительных процессах [9, 10]. Однако, несмотря на ценные химико-технологические качества барзасских сапропелитов (высокое содержание водорода, высокая смолоотдача, низкое содержание серы) [5], позволяющие рассматривать их в качестве перспективного сырья для получения дорогостоящих химических продуктов и углеводородного топлива, они до сих пор не востребованы. Одной из причин, сдерживающих их освоение, является недостаток информации о составе ОВ горючесланцевых формаций [1].

Таблица 1. Характеристика образца горячего сланца Дмитриевского месторождения

Технический анализ, %			Элементный состав, % на <i>daf</i>				
<i>W^a</i>	<i>A^d</i>	<i>V^{daf}</i>	C	H	S	N	O
1.2	72.9	81.0	77.5	10.0	0.2	1.0	11.3

Примечание. Величина *W^a* – влага аналитическая, *A^d* – зольность на сухое состояние топлива, *V^{daf}* – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива.

Таблица 2. Распределение протонов между различными структурными фрагментами молекул асфальтенов и смол битумоида и жидких продуктов конверсии дмитриевского ГС

Образец	Содержание протонов, отн. %			
	<i>H_{ar}</i>	<i>H_α</i>	<i>H_β</i>	<i>H_γ</i>
А ОВ	27.02	40.29	26.77	5.92
С ОВ	19.45	29.58	37.39	13.39
А П-400	9.78	17.54	59.64	9.65
А П-480	6.52	14.94	62.19	10.33
С П-200	3.45	11.50	69.69	14.34
С П-300	5.79	15.41	67.42	10.62
С П-400	7.77	13.65	64.48	12.77
С П-480	9.67	34.88	41.88	10.95

Примечание. А ОВ – асфальтены битумоида; С ОВ – смолы битумоида; А П-400, А П-480 и С П-200, С П-300, С П-400, С П-480 – асфальтены и смолы пиролизатов, отобранных в интервалах температур до 200, 200–300, 300–400 и 400–480°С соответственно.

В [11, 12] приведены данные об индивидуальном составе насыщенных, ароматических и гетероорганических соединений масляных компонентов битумоида дмитриевского ГС и химической природе его смолисто-асфальтеновых компонентов. В частности, показано, что в макромолекулах асфальтенов и смол присутствуют фрагменты, связанные между собой или с поликонденсированным ядром их молекул через алкилсульфидные мостики. “Серосвязанные” соединения и в молекулах асфальтенов, и в молекулах смол представлены алканами, фенилалканами, фенантренами, флуорантенами, пиренами и алифатическими кислотами. Особенность молекул асфальтенов – это наличие в их составе “серосвязанных” фенил- и нафтенозамещенных ароматических углеводородов и ароматических кислородсодержащих соединений.

В работе обсуждаются структурно-групповые характеристики макромолекул асфальтенов и смол ОВ дмитриевского ГС и жидких продуктов его конверсии (пиролизатов, П) в потоке сверхкритического бензола. Результаты таких исследований имеют существенное значение для разра-

ботки технологий переработки ГС, так как позволяют выявить направления термических превращений высокомолекулярных компонентов ОВ и получить информацию о химической природе и термической стабильности их структурных фрагментов. Характеристика используемого в работе образца ГС приведена в табл. 1 [5, 7].

Растворимое ОВ (битумоид) ГС экстрагировали смесью хлороформа и этилового спирта (93:7 по объему) согласно методике работы [11].

Процесс СКФЭ образца ГС осуществляли на лабораторной полупроточной установке в потоке бензола при давлении 10 МПа и нагреве от комнатной температуры до 480°С, с отбором П в интервале температур до 200, 200–300, 300–400 и 400–480°С [7]. Выход П в каждой точке указанных интервалов температур определяли как отношение массы экстрагируемых продуктов в выбранной точке к органической массе исходной навески образца.

Смолисто-асфальтеновые компоненты выделяли из битумоида и жидких продуктов конверсии с применением 40-кратного (по объему) избытка *n*-гексана для осаждения асфальтенов (А) и смеси бензола и этилового спирта (1:1 по объему) для хроматографического выделения смол (С).

Элементный состав образцов определяли с использованием *CHNS*-анализатора “Vario EL Cube”.

Молекулярные массы асфальтенов и смол измеряли методом криоскопии в бензоле.

Спектры ЯМР ¹H снимали на ЯМР-фурье-спектрометре “AVANCE AV 300” фирмы “Bruker” при 300 МГц в растворе CDCl₃, используя в качестве стандарта тетраметилсилан. По спектрам ЯМР ¹H определяли основные параметры распределения водородных атомов в различных структурных фрагментах молекул асфальтенов и смол, исходя из площадей сигналов в соответствующих областях спектра (табл. 2): *H_{ar}* – доля протонов, содержащихся в ароматических структурах (6.6–8.5 м.д.); *H_α* – доля протонов у атома углерода в α-положении алифатических заместителей ароматических структур (2.2–4.0 м.д.); *H_β* и *H_γ* – доля протонов в метиленовых (1.1–2.1 м.д.) и концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул (0.3–1.1 м.д.).

Используя значения средних молекулярных масс, данные элементного анализа и спектроскопии ЯМР ¹H и принимая во внимание допущение, что в структуре молекул высокомолекулярных гетероатомных компонентов содержится единый центральный полициклический ароматический блок, по методике работы [13] рассчитывали среднее распределение атомов углерода между структурными элементами молекул смолисто-асфальтеновых компонентов. Такое распределение дает информацию о величине и стро-

Таблица 3. Характеристика ОВ и жидких продуктов конверсии дмитриевского ГС и их смолисто-асфальтеновых компонентов

Образец	Выход, мас. %	ММ, а.е.м.	Элементный состав, мас. %				
			С	Н	N	S	O*
ОВ	6.3	—	83.78	7.35	0.98	0.64	7.18
А ОВ	31.9	622	80.73	7.63	0.88	0.60	10.16
С ОВ	39.6	524	82.34	9.22	1.17	0.71	6.56
П-200	0.6	382	83.89	10.50	0.51	0.92	4.18
А П-200	Не определено	—	—	—	—	—	—
С П-200	40.2	590	80.48	10.10	1.01	0.49	7.92
П-300	0.3	417	84.78	10.00	0.48	0.94	3.80
А П-300	Не определено	—	—	—	—	—	—
С П-300	55.4	779	83.22	9.98	1.69	0.43	4.68
П-400	8.6	837	85.20	10.46	1.29	1.28	1.96
А П-400	7.1	790	84.37	8.96	1.95	0.54	4.18
С П-400	68.2	700	81.43	10.11	0.75	0.58	7.13
П-480	2.7	237	90.15	7.56	0.48	0.20	1.61
А П-480	4.4	600	83.56	9.01	1.80	0.53	5.10
С П-480	28.0	585	82.27	10.02	1.05	0.48	6.18

* Определено по разнице.

ении молекул, составе и количестве различных структурных групп. В ходе расчетов были определены: число структурных блоков в усредненной молекуле (m_a); общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в структурном блоке (K_o^* , K_a^* , K_n^*); число атомов углерода в парафиновых фрагментах структурного блока (C_n^*); количество атомов углерода в α -положении к ароматическим ядрам (C_α^*) и в не связанных с ароматическими циклами терминальных метильных группах (C_γ^*).

Как видно из данных табл. 3, смолисто-асфальтеновые компоненты составляют основную массу (71.5%) растворимого ОВ дмитриевского ГС. При этом больший вклад в суммарное содержание высокомолекулярных соединений вносят смолы (39.6%). Содержание смол и асфальтенов в продуктах термического растворения образца ГС в среде сверхкритического бензола зависит от температуры процесса (табл. 3). До 300°C смолисто-асфальтеновые компоненты П представлены только смолистыми веществами. Это может быть связано с тем, что при термическом растворении ОВ в данном интервале температур преимущественно происходит извлечение бензол-растворимых веществ, адсорбированных в полимерной матрице ОВ. Появление асфальтенов в П, отобранных при более высоких температурах, вероятнее всего, обусловлено началом интенсивного разложения керогена, а также переходом растворителя в сверхкритическое состояние, которое

способствует извлечению из пористой структуры крупных фрагментов термолита ОВ. Наблюдаемый при этом рост содержания смол можно объяснить тем, что асфальтены, остающиеся в пористой структуре ГС, подвергаются вторичным процессам термической деструкции, приводящим к образованию более низкомолекулярных компонентов. В интервале температур 400–480°C деструктивные процессы протекают более интенсивно, что приводит к снижению содержания смолисто-асфальтеновых компонентов в П-480.

По расчетным данным (табл. 4), усредненные молекулы асфальтенов битумоида состоят из двух или трех структурных блоков ($m_a = 2.66$), основу которых составляет полициклическая система, построенная преимущественно из двух ароматических ($K_o^* = K_a^* = 1.68$) колец. В алкильном замещении такого блока находится пять или шесть ($C_n^* = 5.50$) углеродных атомов. Усредненные молекулы смол характеризуются меньшими размерами. Они содержат только один или два структурных блока ($m_a = 1.57$), ядро которых, так же как и в асфальтенах, составляют один или два ароматических цикла ($K_o^* = K_a^* = 1.36$). Но алкильное обрамление такого ядра более развитое ($C_n^* = 7.07$). Доля метильных групп, удаленных от ароматического ядра, в структурных блоках смол выше ($C_\gamma^*/C_n^* \times 100 = 11.7\%$), чем в структурных блоках усредненных молекул асфальтенов ($C_\gamma^*/C_n^* \times 100 = 6.9\%$). Это различие свидетельствует о

Таблица 4. Расчетные значения структурных параметров молекул асфальтенов и смол битумоида и жидких продуктов конверсии дмитриевского ГС

Объект	Число блоков в молекуле	Параметр средних структурных блоков						
	m_a	K_o^*	K_a^*	K_n^*	C^*	C_{II}^*	C_α^*	C_γ^*
А ОВ	2.66	1.68	1.68	0	15.72	5.50	3.03	0.38
А П-400	3.23	4.82	0.57	4.25	17.17	13.11	2.27	0.70
А П-480	1.33	7.51	2.00	5.51	31.39	20.54	3.99	1.39
С ОВ	1.57	1.36	1.36	0	13.96	7.07	2.60	0.83
С П-200	1.13	6.17	1.33	4.85	35.02	8.80	3.42	2.50
С П-300	1.60	5.54	2.14	3.40	33.77	10.71	4.11	1.71
С П-400	2.29	3.52	0.66	2.86	20.73	16.27	2.23	1.30
С П-480	2.46	1.29	1.29	0	16.30	9.62	3.82	0.86

Примечание. Величина m_a – число структурных блоков в усредненной молекуле; K_o^* , K_a^* , K_n^* – общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в структурном блоке; C_{II}^* – число атомов углерода в парафиновых фрагментах структурного блока; C_α^* и C_γ^* – количество атомов углерода в α -положении к ароматическим ядрам и в не связанных с ароматическими циклами терминальных метильных группах.

том, что усредненные молекулы смолистых веществ характеризуются большей длиной и/или степенью разветвленности алкильных цепей. Количество углеродных атомов, находящихся на периферии ароматических ядер в структурных блоках как смол ($C_\alpha^* = 2.60$), так и асфальтенов ($C_\alpha^* = 3.03$), не превышает четырех, что может свидетельствовать о крайнем расположении ядер в их полициклических системах.

С использованием рентгенофазового анализа получена дополнительная информация о надмолекулярной организации макромолекул асфальтенов ОВ дмитриевского ГС. При этом было принято во внимание допущение, что асфальтены имеют слоисто-блочную структуру [14]. Кривая

рассеяния рентгеновских лучей записана на дифрактометре “Discover D8” фирмы “Bruker” (CuK_α -излучение, $\lambda = 0.154184$ нм), оборудованном 2D-детектором (рис. 1). Вид полученной дифрактограммы соответствует дифрактограммам, полученным для асфальтенов других каустобиолитов [14, 15]. На ней наблюдаются широкая полоса в области $2\Theta = 19^\circ$ (γ -полоса), которую обычно связывают с рассеиванием атомов углерода в насыщенных структурах, и две полосы в области $2\Theta = 24.35$ и 45.9° (002-полоса и 100-полоса), которые связывают с отражением от плоских слоев в пачечных образованиях.

Расчет основных параметров макроструктуры асфальтенов растворимого ОВ дмитриевского ГС проведен в соответствии с методическими рекомендациями, изложенными в [15]. Из анализа расчетных значений следует, что асфальтены битумоида представляют собой образования, состоящие из 3–4 компланарно расположенных слоев. Диаметр слоев (6.66 нм) в 1.5 раза меньше, чем толщина пачки (10.23 нм) при расстоянии между слоями 3.66 нм. При этом один слой состоит из двух или трех ароматических колец ($NO_a = 2.50$). Значения параметров, характеризующих степень ароматичности макромолекул асфальтенов ($f_a = 0.74$) и долю углерода, находящегося в пачечных структурах ($\phi_a = 0.58$), достаточно высоки.

Анализ рассчитанных значений параметров, описывающих структуру усредненных молекул смол и асфальтенов П, позволил оценить величину и строение их молекул и установить сходства и различия в их структуре (табл. 4). Так, усредненные молекулы асфальтенов П-400 состоят из трех структурных блоков ($m_a = 3.23$), а усредненные молекулы асфальтенов самого высокотемпера-

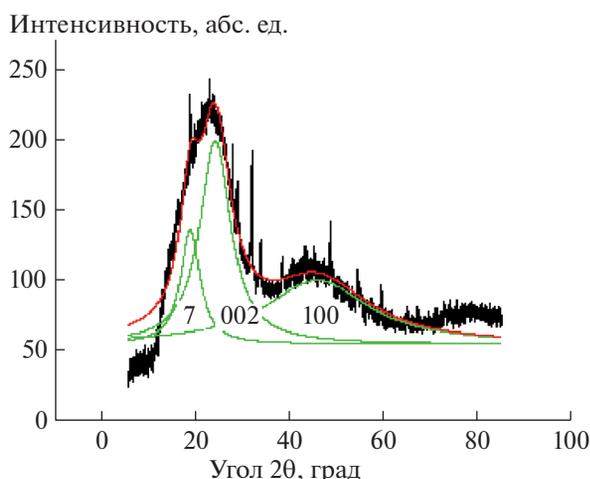


Рис. 1. Дифрактограмма и кривые деконволюции основных полос для асфальтенов битумоида дмитриевского ГС.

турного пиролизата (П-480) – главным образом, из одного структурного блока ($m_a = 1.33$). С ростом температуры отбора П размер структурного блока усредненных молекул асфальтенов увеличивается ($C^* = 31.39$ для П-480 против $C^* = 17.17$ для П-400). Структурным блоком в П-400 служат обрамленные алкильными группами тетра- или пентациклические нафтеноароматические образования ($K_o^* = 4.82$), в которых сочетаются четыре нафтеновых ($K_a^* = 4.25$) и менее одного ароматического ($K_a^* = 0.57$) цикла. Число парафиновых атомов углерода в каждом блоке составляет $C_n^* = 13.11$. Особенностью структурного блока усредненных молекул асфальтенов П-480 является повышенная цикличность ($K_o^* = 7.51$), обусловленная намного большим числом ароматических фрагментов ($K_a^* = 2.00$) и незначительным увеличением числа нафтеновых циклов ($K_n^* = 5.51$), и наличием более развитого алкильного замещения ($C_n^* = 20.54$). Увеличение в парафиновых фрагментах структурных блоков доли метильных групп, удаленных от ароматического ядра, (C_γ^*/C_n^*) с 5.33 до 6.76%, свидетельствует о том, что с ростом температуры отбора П алкильные цепи усредненных асфальтеновых молекул становятся длиннее и/или более разветвленными. Наблюдается некоторое изменение расположения ароматического ядра в гибридной нафтеноароматической системе структурного блока усредненных молекул асфальтенов. Так, в П-400 оно занимает крайнее положение, на что указывает значение $C_\alpha^* < 4.0$ ($C_\alpha^* = 2.27$). Значение параметра C_α^* , близкое к четырем (3.99), в случае П-480 может свидетельствовать как о крайнем, так и о внутреннем расположении ароматического ядра.

Усредненные молекулы смол П по своим структурно-групповым характеристикам заметно отличаются от усредненных молекул асфальтенов. Число структурных блоков в молекулах смолистых веществ варьирует в пределах 1.13–2.46 и имеет тенденцию к увеличению их количества с ростом температуры отбора П. При этом в составе структурных блоков снижается суммарное число колец (с $K_o^* = 6.17$ до $K_o^* = 1.29$), главным образом, за счет снижения содержания нафтеновых циклов (с $K_n^* = 4.85$ до $K_n^* = 0$), но увеличивается число атомов С в алкильном замещении (с $C_n^* = 8.80$ до $C_n^* = 16.27$). Число метильных заместителей в насыщенных фрагментах структурных блоков усредненных молекул смол ($C_\gamma^* = 0.86–2.50$) намного меньше числа атомов углерода в парафиновых цепях. Следовательно, длинные алкильные заместители в молекулах смол П имеют линейное или слабо разветвленное строение. Значения параметра C_α^* для смол низкотем-

пературных П не превышают критическое значение 4.0, указывая на крайнее расположение ароматического ядра в полициклических нафтеноароматических образованиях. С увеличением температуры отбора П величина этого параметра приближается к 4.0, что может свидетельствовать о некоторых изменениях структурной организации нафтеноароматической системы, обусловленное тем, что ее ароматическое ядро может занимать как крайнее, так и внутреннее положение.

Обобщение полученных результатов позволяет сделать следующее заключение. Смолисто-асфальтеновые компоненты составляют основную массу растворимого ОВ дмитриевского ГС. Отличительной особенностью усредненных молекул асфальтенов являются большее число структурных блоков и меньшая средняя длина алифатических заместителей. При этом основу структурных блоков усредненных молекул асфальтенов и смол составляют ядра, содержащие только ароматические кольца.

Конверсия исследованного образца ГС в среде бензола при сверхкритических условиях позволяет получить жидкие продукты, смолисто-асфальтеновые компоненты которых различаются по содержанию и пространственной организации их молекул. В низкотемпературных П (П-200, П-300) смолисто-асфальтеновые компоненты представлены только смолами. Асфальтены появляются при более высоких температурах отбора жидких продуктов (П-400, П-480). С ростом температуры проведения процесса количество структурных блоков в усредненных молекулах смол увеличивается, а в усредненных молекулах асфальтенов – уменьшается. При этом структурные блоки смол становятся более компактными за счет уменьшения общего количества колец, особенно нафтеновых. Структурные блоки асфальтенов, напротив, характеризуются повышением общей цикличности, обусловленной, главным образом, увеличением числа ароматических циклов в нафтеноароматической системе. Выявленные различия в структурной организации макромолекул высокомолекулярных гетероатомных компонентов ОВ дмитриевского ГС и продуктов его термоллиза в сверхкритическом бензоле могут быть связаны с химической природой ОВ исследуемого образца, свойствами бензола, находящегося в условиях эксперимента в докритическом и сверхкритическом состояниях, вовлечением в процесс термического растворения керогена и протеканием реакций крекинга, дегидрирования и ароматизации нафтеновых колец в нафтеноароматических структурных фрагментах макромолекул асфальтенов и смол.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.х.н., с.н.с. лаборатории физико-химических методов исследования ИХН СО РАН В.Д. Огородникову за регистрацию спектров ЯМР ^1H , вед. инженеру этой же лаборатории Г.А. Томсон за определение элементного состава образцов и инженеру лаборатории гетероорганических соединений нефти ИХН СО РАН Е.Ю. Коваленко за измерение молекулярных масс образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 1210312000185-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланидус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С., Жагфаров Ф.Г., Илясов В.Н. // ХТТ. 2018. № 2. С. 6. [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 2, p. 62. <https://doi.org/10.3103/S0361521918020088>]. <https://doi.org/10.7868/S0023117718020020>
2. Назаренко М.Ю., Кондрашева Н.К., Салтыкова С.Н. // Горн. журн. 2016. № 2. С. 36. <https://doi.org/10.17580/gzh.2016.02.07>
3. Кузнецова Л.В., Анферов Б.А., Патраков Ю.Ф. // Изв. УГГУ. 2018. Т. 49. № 1. С. 62. <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2018-1-62-67>
4. Исхаков Х.А., Кочетков В.Н. // Вестн. Кузбасск. гос. техн. ун-та. 2005. № 5. С. 68.
5. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И. // ХТТ. 2008. № 4. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2008, vol. 42, no. 4, p. 193. <https://doi.org/10.3103/S0361521908040010>].
6. Борисова Л.С., Тимошина И.Д. // Геохимия. 2021. Т. 66. № 3. С. 251. [Geochemistry International, 2021, vol. 59, no. 3, p. 290. <https://doi.org/10.1134/S0016702921030034>]. <https://doi.org/10.31857/S0016752521030031>
7. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Павлуша Е.С. // ХТТ. 2009. № 4. С. 40. [Solid Fuel Chemistry, 2009, vol. 43, no. 4, p. 229. <https://doi.org/10.3103/S0361521909040089>].
8. Дадашев М.Н., Филенко Д.Г., Булаева Н.М., Джафаров Р.Ф., Мурсалов Р.Р. // Изв. ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. № 1 (28). С. 145. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-1-145-152>
9. Рокосова Н.Н., Рокосова В.Ю., Рокосов Ю.В. // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 4. С. 31. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2016, vol. 52, no. 4, p. 402. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0722-1>].
10. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф. // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 5. С. 549. <https://doi.org/10.15372/KhUR20170510>
11. Коваленко Е.Ю., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 12. С. 94.
12. 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, vol. 60, no. 9, p. 991. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090145>]. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050147>
13. Головкин А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 12. С. 1786. [Russian Geology and Geophysics, 2012, vol. 53, no. 12, p. 1374. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.10.010>].
14. Камьянов В.Ф., Бодря Н.В., Сивирлов П.П., Унгер Ф.Г., Филимонова Т.А., Чернявский В.Н. // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 1. С. 3. [Petroleum Chemistry U.S.S.R., 1989, vol. 29, no. 1, p. 1. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(89\)90001-4](https://doi.org/10.1016/0031-6458(89)90001-4)].
15. Антипенко В.Р., Гринько А.А. // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 4. С. 123. [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2021, vol. 332, no. 4, p. 123]. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/04/3155>