

И. С. Король (к.х.н., с.н.с.), Д. И. Чуйкина (к.х.н., с.н.с.)

**УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ
ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ**

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томский филиал,
лаборатория физико-химических исследований керна и пластовых флюидов
634055, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: irinakorol@yandex.ru

I. S. Korol, D. I. Chuikina

**HYDROCARBON COMPOSITION
OF EASTERN SIBIRIAS OIL SHALES**

Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Tomsk Branch
4, Akademicheskii Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: irinakorol@yandex.ru

Комплексом современных физико-химических методов анализа исследована химическая природа растворимого органического вещества горючих сланцев (ГС) и богхедов Восточной Сибири. Показано различие в содержании масляных и смолисто-асфальтеновых компонентов, выделенных из трех типов битумоидов ГС. Методами газовой хроматографии и ИК-спектроскопии детально изучен состав масляной фракции. Установлено, что растворенное вещество ГС является сложной смесью углеводородных и гетероорганических соединений, в составе которых присутствуют насыщенные, циклические, ароматические структуры и гетероароматические компоненты, содержащие атомы азота, серы и кислорода. В составе ароматических углеводородов преобладают соединения с количеством колец более трех. Полученные результаты позволяют рассматривать исследуемые образцы, как перспективное сырье для дальнейшей переработки, а также для разработки новых технологий, учитывающих особенности состава сланцев.

Ключевые слова: ароматические соединения; богхед; гетероатомные соединения; горючие сланцы; двумерная газовая хроматография; инфракрасная спектроскопия; массовый выход; органическое вещество; состав вещества; углеводороды.

В настоящее время все более актуальными становятся исследования нетрадиционных источников углеводородов: горючих сланцев, природных битумов, битуминозных песков, нефтенасыщенных песчаников и т.д. Рациональное использование альтернативных источников углеводородного сырья невозможно без изучения их состава, свойств, экологической безопасности и экономической целесообразности.

A complex of modern physico-chemical analysis methods has been used to investigate the chemical nature of the soluble organic matter of oil shales and bogheads in Eastern Siberia. The difference in the content of oil and resinous-asphaltene components isolated from three types of GS bitumoids is shown. The composition of the oil fraction was studied in detail by gas chromatography and IR spectroscopy. It is established that the dissolved substance of CS is a complex mixture of hydrocarbon and heteroorganic compounds, which contain saturated, cyclic, aromatic structures and heteroaromatic components containing nitrogen, sulfur and oxygen atoms. Compounds with more than three rings predominate in the composition of aromatic hydrocarbons. The obtained results allow us to consider the samples under study as promising raw materials for further processing, as well as for the development of new technologies that take into account the peculiarities of the composition of shale.

Key words: aromatic compounds; boghead; composition of matter; heteroatomic compounds; hydrocarbons; infrared spectroscopy; mass yield; organic matter; oil shales; two-dimensional gas chromatography.

Горючие сланцы (ГС) определяют как осадочную породу, содержащую органическое вещество невысокой степени преобразованности, мало растворимую в органических растворителях, но генерирующую значительное количество жидких продуктов при термической деструкции¹. В обычных ГС доля органического вещества составляет 10–30 % от массы, и только в сланцах самого высокого качества она достигает 50–70 % мас. В горю-

Дата поступления 11.11.22

чих сланцах, кроме органического вещества, высоко содержание минеральных веществ, щелочных, щелочноземельных, тяжелых и редких металлов, поэтому систематизация данных по составу органической и минеральной части горючих сланцев повлечет за собой развитие новых направлений сырьевой промышленной базы.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования служили горючие сланцы различных областей Сибирского региона: Кемеровской области, п. Дмитриевка (Дмитриевский); Кемеровской области, п. Барзас (Барзасит); Иркутской области, п. Будагово (Сапропелит); богхед, отобранный на месторождении Таймыльское р. Оленек, остров Столб в дельте р. Лена. Изучаемые сланцы характеризуются различным возрастом образования, глубиной, толщиной и мощностью залегания пластов.

Разделение сланцев на битумоиды и кероген проводили по следующей схеме. Из раздробленной породы исследуемых образцов хлороформом экстрагировали битумоид А. Для выделения нерастворимого органического вещества (НОВ) остаток обрабатывали разбавленным раствором HCl до прекращения выделения CO₂. Суспензию отфильтровывали и осадок промывали водой, затем обрабатывали 37-ной % HCl в течение 1 ч, снова отфильтровывали и промывали водой, после чего экстрагировали спирт-бензольной смесью (битумоид Б). Остаток обрабатывали смесью концентрированных HCl и HF в соотношении (1:1) и упаривали до влажного состояния при небольшом нагреве. Высушенный остаток снова экстрагировали спирт-бензольной смесью для выделения оставшихся органических компонентов (битумоид С).

Для дальнейшего исследования асфальтены, масла и смолы из битумоидов горючих сланцев были выделены по методике ². Анализ содержания алканов в маслах битумоида А проведен на газовом хроматографе «Кристалл 2000 м». Условия

проведения анализа: продолжительность: 44 мин, детектор 295 °C, испаритель: 290 °C, колонка, 80 °C, газ-1: 0.88 мл/мин, газ-2: 10 мл/мин, воздух 200 мл/мин, водород 20 мл/мин, тип газа – гелий; $T_{нач}$ = 80 °C скорость 1.15 °C/мин; $T_{кон}$ = 290 °C, длина колонки 25 м, диаметр колонки 0.22 мм.

Масла дополнительно анализировали методом двумерной газовой хроматографии с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором (ГХ-ГХ-МС), который в последнее время нашел применение для анализа сложных смесей углеводородных и гетероорганических соединений различных природных объектов. Разделение образца проводили на газовом хроматографе GC-Agilent 7890 В с инжектором Split/Splitless, оснащенный термическим модулятором LECO GCxGC. Использовали колонки Rxi-17SilMS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной фазы 0.25 мкм и Rxi-5SilMS длиной 1 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной фазы 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий при постоянном расходе 1.4 мл/мин. Программы термостатов: для первой колонки начальная температура 80 °C (0.2 мин), подъем до 340 °C (5 °C/мин), выдержка при конечной температуре 7.8 мин, для второй колонки начальная температура 90 °C (0.2 мин), подъем до 340 °C (10 °C/мин), выдержка при конечной температуре 3.8 мин. Масс-спектры получены на приборе LECO Pegasus 4D-C GCxGC-TOFMS при энергии ионизирующих электронов 70 eV, температуре ионизационной камеры 250 °C. Сканирование масс-спектров осуществляли в диапазоне массовых чисел (m/z) от 45 до 600 а.е.м. Анализ и обработку данных проводили с помощью программы Leco ChromaTOF, версия 4.60.8.0. Для идентификации пиков использовали компьютерную библиотеку масс-спектров Национального института стандартов и технологий (NIST).

ИК спектры регистрировали на FTIR-спектрометре «NICOLET 5700» в области 4000–400 см⁻¹.

Технический анализ образцов горючих сланцев проводили по стандартной методике ³.

Таблица 1

Характеристика исследуемых образцов горючих сланцев Сибирского региона

№ пп	Горючий сланец	Характеристика
1	Дмитриевский	Месторождение находится в Кемеровской области, п. Дмитриевка. Возраст: средний девон (D ₂). Толщина отложений доходит до 55 м.
2	Богхед	Месторождение Таймыльское расположено в районе р.Оленек, Якутия. Возраст отложений: мел. Сланцевые отложения представляют собой тонкослоистую породу темно-коричневого цвета. Толщина залежи доходит до 15 м.
3	о. Столб	Месторождение расположено на о. Столб, дельта р. Лена, протока Оленекская, Якутия. Возраст: верхний девон. Сланцевые отложения толщиной 1.2 м
4	Барзасит	Месторождение находится в Кемеровской области, п. Барзас. Возраст: средний девон (D ₂). Буро-черный, листоватый уголь мощностью до 10 см.
5	Сапропелит	Месторождение находится в Иркутской области, п. Будагово. Возраст: средняя-верхняя юра (J ₂₃). Плотный, черный, листоватый, с мощностью пластов до 10 см.

Результаты и их обсуждение

Горючие сланцы обогащены неорганическими компонентами (табл. 2), зольность образцов колеблется от 39 до 86 % мас. Высокая зольность обусловлена наличием минеральных солей, в частности, карбонатов и силикатов, исключение составляет образец ГС Богхеда р. Оленек, общая зольность которого не превышает 4.7% мас. Количество нерастворимого органического вещества (НОВ) в проанализированных образцах колеблется в очень широких пределах. Минимальное содержание НОВ составляет 8% мас. для горючего сланца о. Столб дельты реки Лена, максимальное – 92% мас. для сланца Богхеда р. Оленек, для остальных образцов не превышают 47% мас.

Наиболее обогащены битумоидами ГС месторождений Барзасит и Дмитриевское (14.1 и 11.2 % мас. соответственно), а минимальное содержание (3.2% мас.) установлено для образца Богхеда р. Оленек. Высокое содержание масляных, наиболее перспективных для переработки фракций, определено во всех трех битумоидах (А, Б, С), выделенных из ГС о. Столб и Барзасит. Смолистыми компонентами представлены битумоиды Богхеда р. Оленек, их доля составляет от 92.7 до 94.4 % мас. Для битумоидов типов Б и С, выделенных из ГС Сапропелит отмечено максимальное содержание асфальтенов: 78.3 и 61.4 % мас. соответственно.

Газохроматографический анализ образцов масел, выделенных из хлороформного битумоида горючих сланцев, установил гомологический ряд *n*-алканов с числом атомов углерода от 12 до 36. Максимум в молекулярно-массовом распределении (ММР) приходится на *n*-алкан C₂₀. Для образцов Барзасит и Сапропелит характерно бимодальное распределение, второй максимум приходится на C₂₅–C₂₇, что позволяет сделать предположение о вкладе высших растений в формирование органической составляющей ГС. Суммарное содержание низкомолекулярных (НМ) (*n*-C₁₁–*n*-C₂₀) углеводородов и высокомолекулярных (ВМ) (*n*-C₂₁–

n-C₃₆) *n*-алканов приблизительно равно и колеблется в пределах от 47 до 63 % отн. для изучаемых образцов. Доля *n*-алканов составляет от 71.6 % отн. для Дмитриевского сланца и до 92.7% для сланца остров Столб дельта р. Лена.

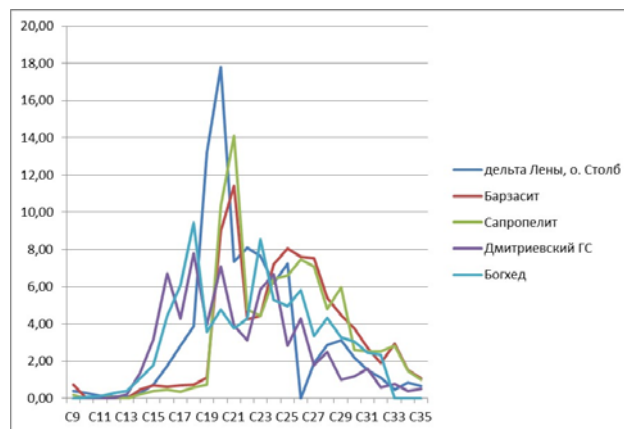


Рис. 1. Распределение *n*-алканов в горючих сланцах

Больше информации о составе масляной фракции было получено с использованием метода ГХ-ГХ-МС. Типичный вид хроматограммы, полученной методом ГХ-ГХ-МС приведен на рис. 2.

Полученные результаты приведены в табл. 3, определено относительное содержание основных групп соединений.

Результаты анализа масляной фракции битумоида свидетельствуют о том, что в ее составе присутствует широкий спектр алифатических, нафтеновых (сумма стеранов, гопанов, циклоалканов), ароматических УВ (сумма моно-, три- и полиароматических УВ), а также соединений, содержащих гетероатомы (сумма бензо- и дибензотиофенов, бензонафтофенов, карбазолов). Основное содержание для всех образцов приходится на полиароматические УВ, за исключением образца ГС, отобранного в дельте р. Лена, для которого отмечено высокое содержание алканов и минимальная доля ПАУ.

Таблица 2

Технический анализ горючих сланцев

№	Образец сланца	Содержание % мас.															
		Зольность, %			Хлороформенный битумоид (битумоид А)				Спирт-бензольный битумоид (битумоид Б)				Спирт-бензольный битумоид (битумоид С)				НОВ
		Об-щая	Карбо-наты	Сили-каты	W	A	C	M	W	A	C	M	W	A	C	M	
1	Дмитриевский	71.5	52.6	18.9	5.7	34.5	42.1	23.4	3.1	27.1	54.1	18.8	2.4	21.1	64.7	14.2	17.3
2	Богхед р. Оленек	4.7	1.5	3.2	2.1	3.2	92.7	4.1	0.7	2.1	94.4	3.5	0.5	1.7	93.4	4.9	92.0
3	О. Столб (дельта р. Лена)	86.8	66.2	20.6	1.6	0.5	32.1	67.4	2.2	1.1	42.1	56.8	1.4	0.7	38.1	61.2	8.0
4	Барзасит	39.4	18.0	21.4	3.9	6.1	60.4	33.5	6.0	17.9	45.8	36.3	4.2	2.2	71.1	26.7	46.5
5	Сапропелит	67.4	28.1	39.3	3.1	4.5	73.2	22.3	1.6	78.3	16.7	5.0	2.8	61.4	24.7	13.9	25.1

W- выход битумоида, A - асфальтены, C - смолы, M - масла

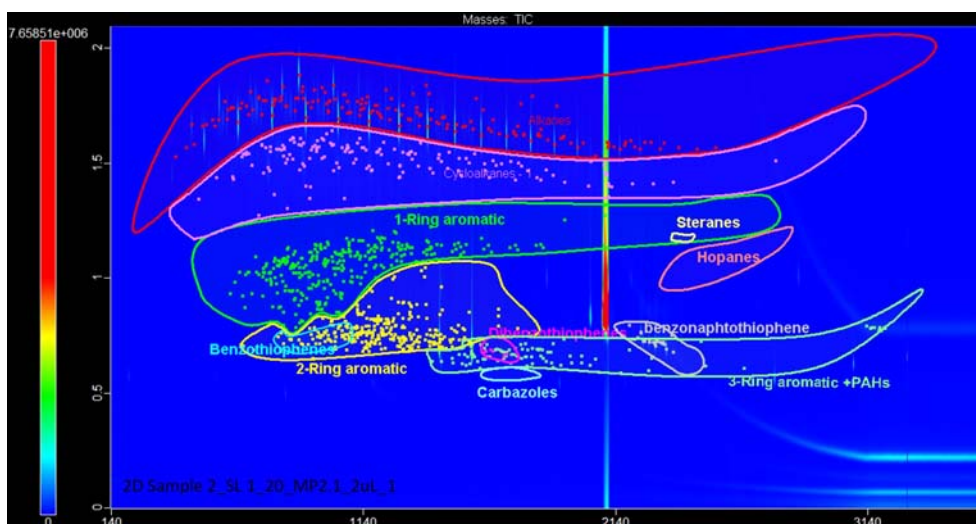


Рис. 2. Типичная ГХ-ГХ-МС-хроматограмма по полному ионному току масел битумоида ГС на примере ГС из дельты р. Лена, о. Столб

Таблица 3

Групповой состав масляной фракции битумоида А, выделенной из образцов горючих сланцев

Содержание соединений по объектам, % отн.	о. Столб дельта р. Лена	Барзасит	Сапропелит	Дмитриевский	Богхед
Алканы	33.3	11.6	6.5	19.6	8.8
Моноароматические УВ	3.9	10.4	11.2	7.3	7.1
Биароматические УВ	4.8	6.1	5.9	19.8	10.6
Бензотиофены	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
Дибензотиофены	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Бензонафтофены	1.6	5.1	5.6	1.9	2.3
Гопаны	0.0	0.0	0.0	0.3	1.8
Три- и полиароматические УВ	7.9	24.8	26.2	22.2	11.0
Стераны	0.0	0.2	0.2	0.1	0.5
Циклоалканы	6.6	2.0	1.7	18.2	7.6
Карбазолы	0.1	0.0	0.0	0.3	0.1
Неидентифицированные соединения	43.1	43.7	46.9	12.4	52.0

Основное содержание серосодержащих соединений приходится на бензонафтофены, доля которых максимальна для образцов Сапропелита и Барзасита, что может быть связано с тем, что образцы формировались в резко восстановительных условиях и при этом могло идти их обогащение серой. Для этих же образцов характерно минимальное содержание нафтеновых УВ и высокое содержание ПАУ.

Расчет площадей установленных групп соединений произведен в относительных процентах. К сожалению, сложность анализируемого объекта не позволила установить методом ГХ-ГХ-МС наличие структур, содержащих атом кислорода, хотя данные ИК-спектроскопии достоверно указывают на присутствие кислородсодержащих соединений в изучаемых образцах.

Одним из эффективных методов, применяющихся в органической геохимии наряду с газо-жидкостной хроматографией и хромато-масс-спектрометрией, является инфракрасная спектроскопия. Важным преимуществом этого метода является возможность получения информации о структурно-групповом составе компонентов ОВ^{9,10}.

В ИК спектре фракций хлороформного битумоида горючих сланцев (рис. 3) ярко проявляются полосы поглощения ароматических колец ($3051, 1605, 877, 812, 749 \text{ см}^{-1}$) и алкильных CH_x -групп ($2921, 2851, 1455$ и 1377 см^{-1}). О присутствии структур, содержащих ОН-группы (фенольной, спиртовой, карбоксильной) свидетельствует широкая полоса с максимумом $3390\text{-}3430 \text{ см}^{-1}$, а полоса с максимумом 1710 см^{-1} обусловлена C=O -группами класса кетонов, кислот, сложных эфиров; полосы в области $1695, 1650, 1035 \text{ см}^{-1}$ принадлежат амидам и сульфоксидам.

Представленное в табл. 4 значение ИК-коэффициента C_1 для ГС из дельты р. Лены о. Столб наименьшее и указывает на более высокое содержание нафтеновых структур, чем алифатических, что согласуется с данными, полученными методом ГХ-ГХ-МС и может быть связано с тем, что ГС формировался в восстановительной обстановке застойных озер, в которых источниками ОВ была водорослевая растительность. Согласно работе⁸, значение $\text{Ph}/n\text{-C}_{18} < 1$ характерно для торфяно-болотных отложений, что подтверждается

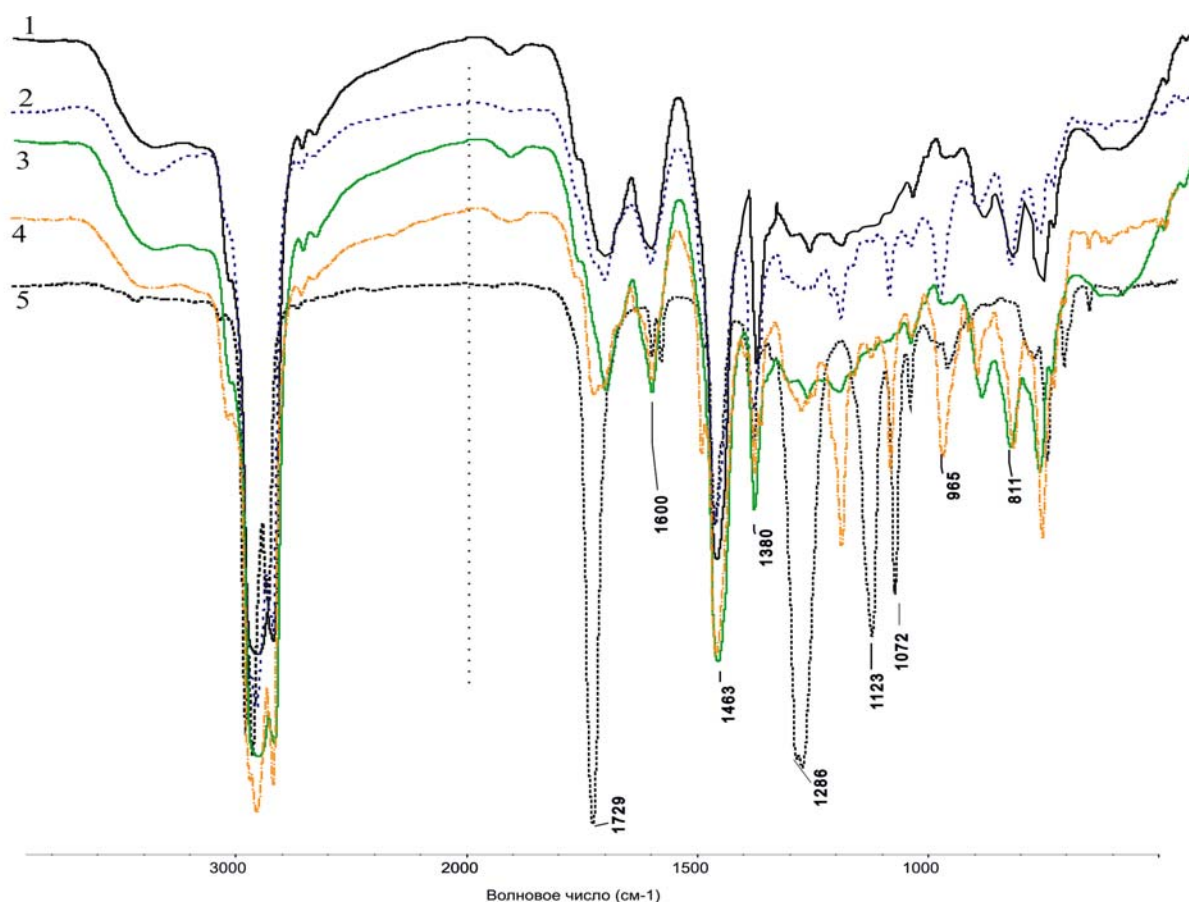


Рис. 3. Типичные ИК спектры масляных фракций битумоида ГС: 1 – Барзасит; 2 – Богхед; 3 – Сапропелит; 4 – Дмитриевский; 5 – о. Столб, р. Лена

Таблица 4

Спектральные характеристики масляных фракций, выделенных из ХБА

Коэффициент	Дельта р. Лена, о. Столб	Барзасит	Сапропелит	Дмитриевский	Богхед
$C_1 = D_{975}/D_{725}$	0.47	0.72	0.65	1.36	1.00
$C_2 = D_{1610}/D_{1465}$	0.28	0.34	0.29	0.43	1.80
$C_3 = D_{725}/D_{1465}$	0.51	0.25	0.26	0.44	0.22
$C_4 = D_{1030}/D_{1465}$	0.47	0.24	0.22	0.38	0.36
$C_5 = D_{1710}/D_{1465}$	3.14	0.36	0.28	0.42	0.43

Примечание. Условное соотношение: нафтеновых и парафиновых структур $C_1 = D_{975}/D_{725}$; ароматических структур $C_2 = D_{1610}/D_{1465}$; условное содержание: парафиновых структур $C_3 = D_{725}/D_{1465}$; -S=O групп D_{1030}/D_{1465} ; -C=O групп D_{1710}/D_{1465} .

ММР *n*-алканов. Для оценки вклада ароматических структур был рассчитан коэффициент C_2 . Наибольшее значение его отмечено для ГС из дельты р. Лены о. Столб (коэффициент C_2). Особенностью строения нафтоароматических фракций является большое количество алифатических фрагментов, что подтверждается данными ГХ-ГХ-МС. Степень разветвленных структур для всех образцов примерно одинакова (коэффициент C_3 не превышает 0.5). ГС с о.Столб имеет очень интенсивные полосы 1700-1730 см⁻¹, 1275-1290 см⁻¹ (рис. 3), что указывает на высокое содержание кислородсодержащих соединений. Для этого об-

разца характерно самое высокое значение коэффициента C_5 . Полученные результаты показывают, что по составу ГС из дельты р. Лены о. Столб очень близок к богхедам, которые считаются природными полимерами, обогащенными жирными насыщенными карбоновыми кислотами ¹¹. Поскольку сера является одним из сложных для переработки элементов, был рассчитан коэффициент D_{1030}/D_{1465} , и показано, что ее максимальное содержание определяется в ГС, отобранном в дельте р. Лена, что может быть связано с процессом и средой образования (застойные озера, обогащенные сульфатными бактериями и сероводородом) ¹².

Таким образом, по результатам проведенных исследований установлено, что битумоиды являются сложной смесью нормальных и изоалканов, стеранов, моно-, би-, полиароматических углеводородов, бензопроизводных тиофена, карбазолов и кислородсодержащих соединений. По критерию массового выхода масляных фракций самыми перспективным для дальнейшей переработки могут считаться горючие сланцы месторождений Барзасит и о. Столб, по выходу смолисто-асфаль-

теновых фракций ГС – Дмитриевский. Богхеды в силу особенности состава (низкий выход битумоидов, высокое содержание кислород- и серусодержащих компонентов) требуют разработки новых технологий с четко определенной задачей¹³. Полученные результаты расширяют представления о составе ОВ горючих сланцев и позволяют рекомендовать дальнейшее проведение исследовательских работ по решению технологического использования природного сырья.

Литература

1. Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. – М.: Недра, 2008. – 192 с.
2. Современные методы анализа нефтей /Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 432 с.
3. Веселовский В.В. Испытание горючих ископаемых. – М.: Госгеолиздат, 1951. – 245 с.
4. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти и газа. – М.: Мир, 1981. – 501 с.
5. Петров А.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 263 с.
6. Каширцев В.А. Геология и органическая геохимия осадочных бассейнов Восточной Сибири: Избранные труды. – Новосибирск: ИНГ СО РАН, 2015. – 251 с.
7. Былинкин Г.П. Информативность генетического показателя пристан/фитан // Геология нефти и газа. – 1987. – №08. – С.59-62.
8. Peters K.E., Fowler M.G. Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management // Organic Geochemistry. – 2002. – V.33. – Pp.5-36.
9. Стеванович Е., Ракитин А. Р., Стоянович К. Связь валентных колебаний алифатических групп со структурно-геохимическими характеристиками нефтей единого генетического типа на примере месторождения Турия-Север (Паннонский бассейн, Сербия) // Нефтехимия. – 2021. – Т.61, №5. – С.620-631.
10. Игнатиев Г.В. ИК-спектроскопия горючих сланцев Чимлюптского месторождения // Минералы: строение, свойства, методы исследования. – 2015. – №7. – С.48-49.
11. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И. Характеристики горючего сланца и богхеда Оленекского района Ленского бассейна // Химия твердого топлива. – 2009. – №3. – С.3-8.
12. Большианов Д.Ю., Макаров А.С., Шнайдер В., Штоф Г. Происхождение и развитие дельты реки Лены. – Санкт-Петербург: ААНИИ, 2013. – 268 с.
13. Лapidus А.Л., Шпирт М.Я., Малиновская Ю.А., Мовсумзаде Э.М., Худяков Д.С. Горючие сланцы - перспективное сырье для переработки твердых горючих ископаемых // Химия твердого топлива. – 2017. – №6. – С.15-21.

References

1. Strizhakova Yu.A. *Goryuchiye slantsy. Genezis, sostavy, resursy* [Oil shales. Genesis, compositions, resources]. Moscow, Nedra Publ., 2008, 192 p.
2. *Sovremennyye metody analiza neftey* [Modern methods of oil analysis]. Ed. by A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, Nedra Publ., 1984, 432 p.
3. Veselovsky V.V. *Ispytaniye goryuchikh iskopayemykh* [Testing of combustible minerals]. Moscow, Gosgeolizdat Publ., 1951, 245 p.
4. Tissot B., Velte D. *Obrazovaniye i rasprostraneniye nefti i gaza* [Formation and distribution of oil and gas]. Moscow, Mir Publ., 1981, 501 p.
5. Petrov A.A. *Uglevodorody nefti* [Hydrocarbons of oil]. Moscow, Nauka Publ., 1984, 263 p.
6. Kashirtsev V.A. *Geologiya i organicheskaya geokhimiya osadochnykh basseynov Vostochnoy Sibiri: Izbrannyye trudy* [Geology and organic geochemistry of sedimentary basins of Eastern Siberia: Selected works]. Novosibirsk, INGG SB RAS Publ., 2015, 251 p.
7. Bylinkin G.P. *Informativnost' geneticheskogo pokazatelya pristan/fitan* [Informativeness of the genetic indicator pri-stan/fitan]. *Geologiya nefti i gaza* [Geology of oil and gas], 1987, no.08, pp.59-62.
8. Peters K.E., Fowler M.G. [Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management]. *Organic Geochemistry*, 2002, vol.33, pp.5-36.
9. Stevanovic J., Rakitin A.R., Stojanovic K. [Correlation Between the Stretching Vibrations of Aliphatic Groups and the Structural and Geochemical Properties of Crude Oils of the Same Genetic Type Using the Case of the Turija-Sever Oil Field, Pannonian Basin, Serbia]. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol.61, no.9, pp.1002-1010.
10. Ignatiev G.V. *IK-spektroskopiya goryuchikh slantsev Chimlyuptskogo mestorozhdeniya* [IR spectroscopy of oil shales of the Chimlyuptskoye field]. *Mineraly: stroyeniye, svoystva, metody issledovaniya* [Minerals: structure, properties, research methods], 2015, no.7, pp.48-49.
11. Patrakov Yu.F., Fedorova N.I. [Characterization of Combustible Shale and Boghead Coal From the Olenek Region in the Lena Basin]. *Solid Fuel Chemistry*, 2009, vol.43, no.3, pp.129-134.
12. Bolshiyonov D.Yu., Makarov A.S., Schneider V., Shtof G. *Proiskhozhdeniye i razvitiye del'ty reki Leny* [The origin and development of the Lena River delta]. Saint Petersburg, AANI Publ., 2013, 268 p.
13. Lapidus A.L., Khudyakov D.S., Shpirt M.Y., Malinovskaya Y.A., Movsumzade E.M. [Oil Shale as a Promising Source of Raw Materials for Advanced Solid Fossil Fuel Technologies]. *Solid Fuel Chemistry*, 2017, vol.51, no.6, pp.349-354.