БИОМАРКЕРЫ УГЛЕЙ ИНТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ВЫДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГИПЕРУГЛЕЙ

Д. А. Бушнев¹, Н. С. Бурдельная¹, Д. В. Кузьмин¹, М. В. Мокеев², И. Н. Бурцев¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Исследована и подтверждена возможность получения обеззоленных углей (гиперуглей) из сырья шахты Интинская. Для изучения условий образования исходных углей методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии был изучен состав углеводородов биомаркеров насыщенной фракции битумоида. Присутствие высоких концентраций стеранов состава C_{29} , n -алканов состава C_{27} — C_{29} указывает на значительный вклад терригенной растительности в состав исходной биомассы. Для ряда образцов наличие высоких концентраций n -алканов состава C_{23} — C_{25} может являться признаком вклада водной растительности в состав исходной биомассы. Для получения гиперугля концентраты исходного угля были проэкстрагированы N -метилпирролидоном при кипячении. Для характеристики полученного после отгонки растворителя продукта была использована спектроскопия ЯМР в твёрдом теле. Анализ спектров CP/MAS, а также результаты редактирования спектров показали, что полученные гиперугли по структуре органического вещества мало отличны от исходных углей. При этом для них характерно незначительное увеличение алифатической составляющей и наличие амидных групп, обусловленное взаимодействием с растворителем.

Ключевые слова: каменный уголь, шахта Интинская, биомаркеры, гиперуголь, ^{13}C ЯМР в твёрдом теле.

BIOMARKERS OF INTA COAL DEPOSIT, ISOLATION AND ANALYSIS OF CHEMICAL STRUCTURE OF HYPERCOALS

D. A. Bushnev¹, N. S. Burdelnaya¹, D. V. Kuzmin¹, M. V. Mokeev², I. N. Burtsev¹

¹Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Institute of Macromolecular Compounds RAS, Sankt-Petersburg

We studied the possibility of production of ashless coals (hypercoals) from raw of Intinskaya mine. To study the formation conditions of the initial coals by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry we studied the composition of biomarkers hydrocarbons of saturated fraction of bitumen. The presence of high concentrations of C_{29} steranes, C_{27} — C_{29} n -alkanes indicates a significant contribution of terrigenous vegetation in the initial biomass composition; for a number of samples the presence of high concentrations of C_{23} — C_{25} n -alkanes can be an attribute of the contribution of aquatic vegetation in the initial biomass composition. To produce hypercoals the initial coal concentrates were extracted with N -methylpyrrolidone at boiling. To characterize the product, obtained after distillation of the solvent, we used solid state NMR spectroscopy. The analysis of CP/MAS spectra, and also the results of the editing of the spectra showed that the obtained hypercoals are little different from the initial coals by their organic matter structure. At that they are characterized by an insignificant increase of aliphatic component and presence of amido groups conditioned by the interaction with the solvent.

Keywords: coal, Intinskaya mine, biomarkers, hypercoal, solid state ^{13}C NMR.

Введение

Получение беззольных углей является важнейшей технологической проблемой. Подходы к получению обеззоленных углей (гиперуглей) путём экстракции полярными растворителями активно развиваются в настоящее время. В практическом отношении результатом такой обработки является повышение удельной теплоты сгорания и термопластичности получаемого продукта, а использование гиперугля в качестве добавки к коксу способствует повышению прочности такого материала. Также гиперуголь представляет собой «идеальное» сырьё для газификации (Takanohashi et al., 1996, 2008, Koyano et al., 2011, Cho et al., 2012, Shui et al., 2013). Для изучения структуры получаемых продуктов широко применяются методы спектрального анализа, в частности спектроскопия ЯМР в твёрдом теле (Takanohashi et al., 2008).

Угли Интинского месторождения являются перспективным сырьём для получения обеззоленного продукта, так как в своём исходном виде характеризуются высокой

зольностью и вследствие этого невысокими потребительскими свойствами (Угленосная формация..., 1990). Особенности углепетрографии интинских углей рассматривались в работах ИГ Коми НЦ УрО РАН (Процько, Медведева, 2014). Целью настоящего исследования является изучение возможности получения обеззоленных экстрактов из углей Интинского месторождения, выяснение связи структуры получаемых в лабораторных условиях гиперуглей со структурой исходного угля, а также выяснение методами органической геохимии состава исходного органического вещества и условий формирования органической массы ископаемых углей Интинского месторождения.

Экспериментальная часть

Для каждого образца по стандартным методикам определялось содержание органического углерода (C_{org}), выделялся хлороформенный битумоид А (ХБА), осуществлялось фракционирование ХБА с получением асфальтенов, смол, насыщенных и ароматических углеводоро-

дов. Анализ насыщенной углеводородной фракции осуществлялся методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Выделение гиперугля. Исходные образцы угля обогащали в растворителе плотностью 1.6 г/см^3 . Полученную легкую фракцию высушивали и подвергали обработке N-метилпирролидоном (NMP). Для получения гиперугля брали навеску обогащенного угля массой 30 г, затем добавляли 300 мл NMP и оставляли на 24 часа. Спустя сутки смесь кипятили с обратным холодильником в течение двух часов, фильтровали на воронке Бюхнера под вакуумом через бумажный фильтр (белая лента), промывали 250 мл горячего NMP и полученный раствор упаривали. После отгонки растворителя полученный осадок беззольного угля высушивали в сушильном шкафу при температуре 230°C . Осадок легкой фракции после выделения гиперугля промывали горячей водой от остатков растворителя, высушивали в сушильном шкафу при температуре 140°C и сохраняли для дальнейших исследований.

Спектроскопия ^{13}C ЯМР. Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле получали по методике кросс-поляризации с вращением под «магическим углом» на спектрометре BRUKER AVANCE II-500 (рабочая частота на ^{13}C — 125.77 МГц). Химические сдвиги приводятся относительно внешнего стандарта тетраметилсилана (ТМС). Обработка спектров осуществлялась в программе Dmfit (Massiot et al., 2002).

Угли Интинского месторождения. Интинское месторождение каменного угля является одним из крупнейших месторождений на территории Печорского угольного бассейна (Тимофеев и др., 2002). Угли марки Д, относящиеся к зольным и высокозольным, являются труднообогатимыми. Угольные пласты интинской свиты характеризуются определенным количественным соотношением литотипов. К зольным (до 25 %) относятся преимущественно блестящий и полублестящий литотипы, к высокозольным (25—32 % и выше) — полуматовый и матовый угли (Угленосная формация..., 1990). В настоящей работе представлены результаты исследований по углеводородному составу битумоида, выделенного из ряда углей 10-го и 11-го пластов интинской свиты (шахта Интинская), ^{13}C ЯМР-данные по гиперуглям, а также углям до и после экстракции (остаточный уголь) N-метилпирролидоном. Детальный анализ петрографического состава и технологических характеристик углей из 10-го и 11-го пластов интинской шахты дан в работе О. С. Процько и В. А. Медведевой (2014). Ими показано, что основными микрокомпонентами интинских углей являются витринит и инертинит, лептинит занимает подчиненное положение.

Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ и ХБА в исходных пробах, групповой состав битумоида. Содержание органического углерода в отобранных пробах составляет 44—54 %, зольность углей варьирует от 14 до 25 % (см. таблицу). Таким образом, тщательный отбор проб позволил выделить из имеющейся массы угля преимущественно блестящий и полублестящий литотипы, отличающиеся более низким содержанием золы в пробе (Угленосная формация..., 1990). Низкие значения выхода хлороформенного битумоида и, соответственно, битумоидного коэффициента свидетельствуют об автохтонности растворимого органического вещества углей. Компонентный состав битумоида характеризуется повышенным содержанием смолистых компонентов и низким содержанием насыщенных углеводородов.

Распределение алканов и изопреноидов углеводородной фракции битумоида исходного угля. Хроматографическая картина ациклических углеводородов, к которым относятся *n*-алканы и изопреноиды алифатических фракций битумоидов исследуемых углей, является вполне типичной для ископаемых углей невысокой степени метаморфизма (Гуляева и др., 1976, 1978). Среди *n*-алканов наблюдаются высокие концентрации нечетных углеводородов состава C_{23} — C_{29} , причём распределение этих углеводородов в битумоиде неоднородно по разрезу изученных нами пластов 10 и 11 (рис. 1). Наибольшие концентрации углеводорода *n*- C_{25} наблюдаются в образцах 11-18 и 10-12, для двух других образцов концентрации *n*- C_{27} — выше, а в образце 11-10 его концентрация превышает концентрацию *n*- C_{25} . Поскольку различные нечетные *n*-алканы «производятся» различными продуцентами, можно говорить об известной вариативности состава исходного органического вещества. Алканы *n*- C_{27} , 29 , 31 относятся к эпикутикулярным воскам высшей растительности, а углеводороды состава *n*- C_{21} , 23 , 25 могут принадлежать как сосудистым растениям, так и микроводорослям, цианобактериям, сфагнуму, погруженным макрофитам (Ficken et al., 2000; Andersson et al., 2011).

Ациклические изопреноиды, к которым относятся пристан (Pr) и фитан (Ph), присутствуют в битумоиде угля в высоких концентрациях, а их отношение лежит в интервале 4.3—5.1. Повышенное отношение концентраций этих углеводородов является типичным для органического вещества терригенного происхождения, накопление которого происходило в окислительных обстановках (Peters et al., 2005), то есть для ископаемых углей, содержащих в основном витринит и инертинит. По сравнению с неченскими углями (Бушнев и др., 2012) в битумоидах углей из шахты Интинская концентрации *n*-алканов диапазона C_{12} — C_{20} заметно выше, как выше и отношение Pr/Ph.

Распределение полициклических биомаркеров. Полициклические биомаркеры, к которым относятся углеводороды ряда стерана и гопана, других терпановых углеводородов, несут важную информацию о составе исходного органического вещества, условиях его накопления и термической преобразованности отложений (Peters et al., 2005). Биомаркеры широко используются в исследовании ископаемых углей (Каширцев и др., 2010). Исследование состава биомаркеров битумоида воркутинских углей (Бушнев и др., 2016) дало возможность установить, что основными продуцентами исходной биомассы углей являлись остатки хвойных растений, а их видовой состав не был однороден во время накопления угленосной толщи (Бушнев и др., 2016). Результаты изучения биомаркеров углей и вмещающих пород Неченского месторождения показали, что органическая масса углей Интинского района имеет низкую степень зрелости, преимущественно терригенное происхождение при незначительной примеси аквагенного органического вещества (Бушнев и др., 2012).

Стерановые УВ битумоида углей Интинской шахты (данное исследование) преимущественно представлены $\alpha\alpha\alpha$ -20R-диастереомерами, среди которых, безусловно, доминирует этилхолестан (C_{29}), его доля на сумму всех стеранов составляет около 90 % (см. таблицу). Показатели зрелости, например отношение $20\text{S}/20\text{S} + \text{R}$ стеранов состава C_{29} во всех образцах менее 0.1, свидетельствуют о низкой степени термической зрелости органического вещества углей. Этот вывод подтверждается и результатами исследования гопановых углеводородов. Среди них присутствуют в высоких концентрациях биологические $\beta\beta$ -

Характеристика проб угля

Coal samples characteristics

Пласт/Образец • Bed/sample	10/8	10/12	11/10	11/18
Валовые характеристики • Gross characteristics				
C _{орг} , %	53.4	54.0	54.4	44.3
ХБА, %	0.16	0.16	0.21	0.11
A _d , % исх. угля	16.9	17.0	14.2	25.1
Выход ГПУ • Yield, %	17	11	13	31
Групповой состав битумоида • Group composition of bitumen				
Асфальтены • Asphaltens, %	25	12	13.9	14
Смолы • Resins, %	31.5	38	48.2	40.5
Алифатические УВ • aliphatic HC, %	4.6	4	3.9	3.4
Ароматические УВ • Aromatic HC, %	12.9	13.4	8.5	11.2
Элементный анализ • Element analysis				
Н/С исх. угля	0.86	0.94	0.89	0.90
О/С исх. угля	0.192	0.193	0.196	0.214
Н/С исх. угля	0.028	0.029	0.028	0.029
Н/С ГПУ	0.84	0.87	0.93	1.19
О/С ГПУ	0.196	0.165	0.180	0.198
Н/С ГПУ	0.080	0.070	0.084	0.123
Состав углеводородов • Hydrocarbon composition				
Pr/Ph	4.43	5.01	4.33	5.10
Pr+Ph/C ₁₇ + ₁₈	1.81	1.53	1.70	2.15
2*C ₁₇ /C ₁₆ + ₁₈	1.30	1.27	1.46	1.19
2*C ₂₇ /C ₂₆ + ₂₈	2.08	2.63	2.76	2.65
20S/20S+R C ₂₉ ααα	0.07	0.06	0.04	0.05
22S/22S+RC ₃₁ αβ	0.19	0.17	0.15	0.15
αβ C ₃₀ , %	36	40	31	34
βα C ₃₀ , %	17	16	16	16
ββ C ₃₀ , %	47	44	53	49
ααα 20R C ₂₇ , %	6	4	6	2
ααα 20R C ₂₈ , %	11	11	12	8
ααα 20R C ₂₉ , %	84	84	82	90

Рис. 1. Распределение *n*- и изоалканов в углеводородной фракции битумоида исходных углей (ш. Интинская)Fig. 1. Distribution of *n*- and iso-alkanes in the hydrocarbon fraction of initial coal bitumens (Intinskaya mine)

диастереомеры, а отношение $22S/22S + R$ составляет величину менее 0.2. Среди пентациклических терпанов были также обнаружены их ненасыщенные аналоги — неогоп-13(18)-ены состава C_{29} и C_{30} (рис. 2). Особенностью строения данных соединений является замещение метильного радикала не при 18-м атоме углерода, а при C-17, а также наличие кратной связи между C-13—C-18 атомами углерода (см. структуру). Данные соединения были обнаружены как в органическом веществе современных осадков, так и незрелом ОВ морских и озерных осадочных отложений юрского возраста (Sinninghe Damst et al., 2014). В ряде публикаций было описано, что неогопены в небольших концентрациях встречаются как в бактериях, так и в папоротниках. Также не исключена возможность их образования через реакции дегидратации и изомеризации «обычных» гопанолов или гопенов (Moldowan et al., 1991). Все эти данные в совокупности свидетельствуют о том, что основным источником исходного органического вещества изучаемых углей являлись остатки высшей растительности (доминирование C_{29} -стеранов), а катагенез органического вещества низок. Известно (Процко, Медведева, 2014), что отражательная способность витринита составляет в углях Интинской шахты величину R_o 0.6—0.67 %, что соответствует началу мезокатагенеза или каменноугольной стадии, а данные по биомаркерам указывают на буроугольную стадию преобразования ОВ или его протокатагенез (Тимофеев и др., 2002). Это может являться предметом дальнейших исследований.

Ранее при изучении углей Воркутского района в их битумоиде был идентифицирован 19-норизоимаран (Бушнев и др., 2016), причём он присутствовал не во всех изученных пробах, а его максимальная концентрация наблюдалась в образце из верхней части разреза (SYR-6-1, P_{2sl}). В изученных пробах углей из шахты Интинская пик этого углеводорода фиксируется только в пробе 10-8.

Спектроскопия ^{13}C ЯМР. Нами были получены спектры ^{13}C CP/MAS ЯМР для гиперугля, а также для исходного угля и остатка после экстракции N-метилпирроли-

домом. Близкий петрографический состав углей интинской свиты для данных образцов из разных пластов, описанный ранее в работе (Процко, Медведева, 2014), не сильно сказался на структурном распределении атомов углерода. Для исходных углей (ИУ) мы получили абсолютно одинаковые спектры ^{13}C ЯМР, свидетельствующие о сходном строении химической структуры ОВ углей. В спектрах фиксируются две широкие полосы, относящиеся к алифатическому углероду (область 10—50 м.д.) и к ароматическому углероду (область 100—150 м.д.). Как видно из спектров, в строении ИУ доминируют ароматические структуры (рис. 3). Результатом обработки исходных углей N-метилпирролидом является получение экстракта, химическое строение которого имеет определенное сходство со структурой ИУ. Спектры остаточной после экстракции части угля также свидетельствуют о доминировании ароматической составляющей органической массы угля. Существенные изменения наблюдаются в перераспределении углерода в алифатической области. В структуре остатка образца 10-8 практически полностью отсутствуют алифатические фрагменты, и именно здесь фиксируется смена видового состава хвойных по наличию 19-норизоимарана в составе битумоида. Является ли это причинно-следственной парой — вопрос для дальнейших исследований.

Детальный анализ всех спектров показал наличие сигналов, относящихся к алифатическому углероду: 15—17 м. д. ($-\text{CH}_3$), 22—25 м. д. ($-\text{CH}_2-$ в циклах), 29—31 м. д. ($-\text{CH}_2-$ в алифатической цепи), к ароматическому углероду: 128—129 м.д. и 140—145 м. д. (протонированный и замещенный углерод в ароматическом ядре), 154—155 м. д. (ароматический углерод, связанный с гидроксильной группой — «фенольный» углерод), а также присутствует сигнал при 179 м. д., характерный для углерода в карбоксильных группах (рис. 3). Сигнал, характерный для фенольного углерода, есть в спектрах всего ряда ИУ — ГПУ — остаток, но основная часть фенольных структур концентрируется в остаточном угле. В спектрах ИУ присут-

Рис. 2. Масс-фрагментограмма пентациклических терпанов, построенная по 191 иону и химическая структура неогоп-13(18)-енов состава C_{29} и C_{30}

Fig. 2. Mass-fragmentogram of pentacycliterpanes built on 191 ion and the chemical structure of C_{29} and C_{30} neohop-13(18)-ens

ствуется сигнал при 78.6 м. д., свойственный углероду, связанному с кислородом (гидроксильные и/или простые эфирные группы), в ГПУ и остатке данный сигнал отсутствует. В области 165—167 м. д. в спектрах экстрактов присутствует пик, отвечающий углероду в сложноэфирных группах или циклических амидах, что может являться ре-

зультатом обработки углей N-метилпирролидоном. Возможно, органическая структура исходного угля химически взаимодействует с N-метилпирролидоном в ходе экстракции (White et al., 1997) либо окисляется, что приводит к новообразованию сложноэфирных группировок. В работе (White et al., 1997) указывается на возможное окисление самого растворителя в процессе экстракции. Ряд авторов указывает на химическую инертность N-метилпирролидона по отношению к углю, независимо от проведения экстракции в среде азота либо в атмосфере (Seehra et al., 1988, Cagniant et al., 1990), другие экспериментальные данные свидетельствуют о возможном влиянии N-метилпирролидона на разрыв С—О-связей, что приводит к распаду полимерной структуры матрицы угля на многочисленные кластеры, содержащие углеводородные цепи (Cai, Smart, 1993). Если рассматривать разницу, полученную при вычитании спектров CP/MAS исходных углей и гиперуглей, то можно отчетливо наблюдать наличие трех сигналов в области: 27, 168 и 175 м. д., отвечающих углероду в метиленовых звеньях, в амидных или сложноэфирных группах и в карбоксильных группах соответственно (рис. 4).

Для идентификации сигналов, относящихся к протонированным атомам углерода, были дополнительно получены спектры с малым временем контакта (до 100 мкс). В данных спектрах преимущественно наблюдаются ядра углерода, жестко связанные с протонами по дипольному каналу. Также получены спектры непротонированных атомов углерода (на время порядка 50 мкс выключается дипольная развязка, что приводит к разрушению перенесенной намагниченности на углеродах, связанных с протонами; могут наблюдаться сигналы $-CH_3$ и $-CH_2-$ групп из-за ослабленного дипольного взаимодействия С—Н вследствие быстрого вращения и подвижности последних). Соответствующие подспектры представлены на рис. 5. Интенсивный сигнал в области «алифатического» углерода указывает на доминирование метиленовых звеньев в структуре органического вещества угля, гиперугля и остатка. Выявленные изменения в алифатической области связаны с накоплением циклических алифатических структур в остатке. В «ароматической» области четко разделяются два сигнала при 126 и 137 м.д., относящиеся к протонированному и непротонированному (замещенному) ароматическому углероду соответственно. Соотношение интенсивностей данных сигналов практически сохраняется в ряду уголь — ГПУ — остаток, лишь незначительно в остатке возрастает интенсивность замещенного ароматического углерода.

Результаты элементного анализа. Сравнительный анализ атомных соотношений Н/С, О/С, N/С в представленных фракциях (см. таблицу) позволил определить ос-

Рис. 3. Спектры CP/MAS ^{13}C ЯМР исходных углей, экстрактов и остатка после экстракции

Fig. 3. CP/MAS ^{13}C NMR spectra of the initial coals, extracts and the residue after extraction

Рис. 4. Спектры ^{13}C ЯМР исходного угля, экстракта и спектра, полученного при вычитании одного из другого

Fig. 4. ^{13}C NMR spectra of the initial coal, extract and the spectrum obtained by subtraction of one from another

Рис. 5. Спектры ^{13}C ЯМР исходного угля, экстракта и остатка до и после редактирования: C_{all} — все атомы углерода, C_p — протонированный углерод, C_q — непротонированный углерод

Fig. 5. ^{13}C NMR spectra of the initial coal, extracts and the remainder of the extract before and after spectral editing: C_{all} — all carbon atoms, C_p — protonated carbon, C_q — carbon unprotonated

новные направления изменений, протекающих в процессе обработки исходного угля N-метилпирролидоном. Значения Н/С и О/С существенно не изменяются в структуре при переходе от легкой фракции ИУ к ГПУ, за исключением образца 18-11. Здесь атомное отношение Н/С в легкой фракции и гиперугле составляет 0.90 и 1.18 соответственно, тогда как в других образцах колебания данного значения находятся в одном интервале, не превышающем 1. Повышенное значение Н/С для гиперугля образца 18-11 вполне соответствует полученному для него спектру ^{13}C ЯМР, в котором полоса, отвечающая за алифатический углерод, наиболее интенсивна относительно других образцов.

Значения атомного отношения Н/С резко возрастают от легкой фракции к гиперуглю, при этом наибольшее значение данного соотношения в гиперугле характерно для образца с наибольшим выходом экстракта (см. таблицу). Увеличение содержания азота в структуре полученных экстрактов может свидетельствовать о влиянии используемого органического растворителя (NMP) в процессе обработки им исходной массы угля. Появление новых сигналов в спектрах ЯМР гиперуглей подтверждает факт химического взаимодействия растворителя с химической структурой угля. Возможное взаимодействие NMP с углем подтверждает работа Т. Таканахаши и др. (Takanohashi et al., 1996), результатом этого взаимодействия является образование гелевой структуры экстракта.

Заключение

Изучена и подтверждена возможность получения гиперуглей из сырья шахты Интинская. По результатам предыдущих исследований углепетрографических особенностей углей этой шахты и полученных нами данных о составе ациклических и полициклических биомаркеров установлено, что образование данных ископаемых углей связано с преобразованием остатков высшей наземной растительности в сочетании с захоронением остатков водных растений. Метаморфизм углей невысок, и по разным методам оценки стадия катагенеза органического вещества варьирует от ПК_3 до МК_{1-2} , полициклические биомаркеры указывают при этом на несколько более низкую стадию катагенеза, чем данные по отражательной способности витринита. Экстракция углей N-метилпирролидоном позволяет получить выходы обеззоленного экстракта до 30 %.

Результаты спектроскопии ^{13}C ЯМР в твердом теле свидетельствуют об определенном сходстве химической структуры полученных экстрактов (гиперуглей) со структурой исходного угля. Отличительной особенностью строения гиперугля является появление N-содержащих (амидных) группировок, подтверждающее повышенным содержанием азота, выявленного по данным элементного анализа; отсутствие простых эфирных группировок и возрастание роли метиленовых звеньев ациклических структур.

Работа по проекту № 16-45-110979 «Получение и структурные особенности гиперуглей из углей Печорского угольного бассейна» выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Коми.

Авторы благодарны д.г.-м.н. И.В. Гончарову за возможность выполнения пиролиза Rock-Eval в ТомскНИПИнефть, к.х.н. Б.М. Кондратенку за возможность выполнения элементного анализа в ИБ Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. Бушнев Д. А., Валяева О. В., Котик И. С., Бурдельная Н. С., Бурцев И. Н. Состав биомаркеров битумоидов из углей и вмещающих отложений северо-востока Печорского угольного бассейна // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар. 2012. № 6. Вып. 258. С. 3—10.
2. Валяева О. В., Бушнев Д. А., Бурцев И. Н. Геохимия углей Неченского месторождения // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 8. Вып. 212. С. 2—5.
3. Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Емец Т. П., Соколов В. Л., Петров Ал. А. Закономерности распределения нормальных и изопреноидных алканов в гумусовых углях // Химия твердого топлива. 1978. № 1. С. 45—51.
4. Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Соколов В. Л., Петров Ал. А. Закономерности распределения нормальных и изопреноидных алканов в углях различной стадии метаморфизма // Химия твердого топлива. 1976. № 1. С. 106—111.
5. Каширцев В. А., Москвин В. И., Фомин А. И., Чалая О. Н. Терпановые и стерановые углеводороды в углях различных генетических типов Сибири // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 4. С. 516—524.
6. Процько О. С., Медведева В. А. Петрографический состав и технологические характеристики углей 10, 11 пластов Интинского месторождения (южная часть Печорского бассейна) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2014. Вып. 238. С. 8—11.

7. Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И., Копорулин В. И. Седиментогенез и литогенез отложений интинской свиты юга Печорского угольного бассейна. М.: Наука, 2002. 224 с. (Труды ГИН; Вып. 528).

8. Уленосная формация Печорского бассейна / Отв. ред. В. А. Дедеев. Л.: Наука, 1990. 176 с.

9. Andersson R. A., Kuhry P., Meyers P., Zebühr Y., Crill P., Mörtz M. Impacts of paleohydrological changes on *n*-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic // *Organic Geochemistry*, 2011. V. 42. P. 1065—1075.

10. Cagniant D., Gruber R., Lacordaire C., Jasienko S., Machnikowska H., Salbut P. D., Bimer J., Puttmann W. Solvolysis of three Polish coal samples by treatment with *N*-methyl-2-pyrrolidinone and an NaOH/CH₃OH mixture // *Fuel*, 1990. V. 69. P. 902—910.

11. Cai M. F., Smart R. B. Quantitative analysis of *N*-methyl-2-pyrrolidinone in coal extracts by TGA-FTIR // *Energy and Fuels*, 1993. V. 7 (1). P. 52—56.

12. Cho W., Kim S., Choi H., Rhim Y., Lim J., Lee S., Yoo J. Characterization of chars made of solvent extracted coals // *Korean J. Chem. Eng.*, 2012. Vol. 29 (2). P. 190—195.

13. Ficken K. J., Li B., Swain D. L., Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // *Organic Geochemistry*, 2000. V. 31. P. 745—749.

14. Koyano K., Takanohashi T., Saito I. Estimation of the extraction yield of coals by a simple analysis // *Energy & Fuels*, 2011. Vol. 25. P. 2565—2571.

15. Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calvé S., Alonso B., Durand J. O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G. Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra. // *Magn. Reson. Chem.*, 2002. V. 40. P. 70—76.

16. Moldowan J. M., Fago F. J., Carlson R. M. K., Young D. C., van Duyne G., Clardy J., Schoell M., Pillinger C. T., Watt D. S. Rearranged hopanes in sediments and petroleum // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991. V. 55. P. 3333—3353.

17. Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. The biomarker guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. 2nd Ed. Cambridge University Press, Cambridge 2005. 1155 p.

18. Seehra M. S., Ghosh B., Zondlo J. W., Mintz E. A. Relationship of coals with free radicals and coal macerals // *Fuel Process Technology* 18 (1988). P. 279—286.

19. Shui H., Zhou Y., Li H., Wang Z., Lei Z., Ren S., Pan C., Wang W. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents // *Fuel*, 2013. Vol. 108. P. 385—390.

20. Sinninghe Damste J. S., Schouten S., Volkman J. K. C₂₇—C₃₀ neohop-13(18)-enes and their saturated and aromatic derivatives in sediments: Indicators for diagenesis and water column stratification // *Geochem. et Cosmochim. Acta*, 2014. V. 133. P. 402—421.

21. Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I. Characterisation of Hyper Coals from coals of various ranks // *Fuel*, 87. 2008. P. 592—598.

22. Takanohashi T., Yanagida T., Iino M., Mainwaring D. E. Extraction and swelling of low-rank coals with various solvents at room temperature // *Energy & Fuels*, 1996. Vol. 10. P. 1128—1132.

23. White C. M., Rohar P. C., Veloski G. A., Anderson R. R. Practical notes on the use of *N*-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent for extraction of coal and related materials // *Energy and Fuels* 11 (1997). P. 1105—1106.

References

1. Bushnev D. A., Valyaeva O. V., Kotik I. S., Burdelnaya N. S., Burtsev I. N. *Sostav biomarkerov bitumoidov iz uglei i vmeschayuschih otlozhenii severo-vostoka Pechorskogo ugolnogo basseina* (Composition of bitumoid biomarkers from coals and enclosing deposits of north-eastern Pechora coal basin). *Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*, Syktyvkar, 2012, No. 6, 258, pp. 3—10.

2. Valyaeva O. V., Bushnev D. A., Burtsev I. N. *Geokhimiya uglei Nechenskogo mestorozhdeniya* (Geochemistry of coals from Nechenskoe deposit). *Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*, Syktyvkar, 2012, No. 8, 212, pp. 2—5.

3. Gulyaeva N. D., Arefev O. A., Emets T. P., Sokolov V. L., Petrov A. I. *Zakonomernosti raspredeleniya normalnykh i izoprenoidnykh alkanov v gumusovykh uglyakh* (Regularities of distribution of normal and isoprenoid alkanes in humus coals). *Khimiya tverdogo topliva*, 1978, No. 1, pp. 45—51.

4. Gulyaeva N. D., Arefev O. A., Sokolov V. L., Petrov A. I. *Zakonomernosti raspredeleniya normalnykh i izoprenoidnykh alkanov v uglyakh razlichnoi stadii metamorfizma* (Regularities of distribution of normal and isoprenoid alkanes in coals at various stages of metamorphism). *Khimiya tverdogo topliva*, 1976, No. 1, pp. 106—111.

5. Kashirtsev V. A., Moskvina V. I., Fomin A. I., Chalaya O. N. *Terpanovy i steranovy uglevodorody v uglyakh razlichnykh geneticheskikh tipov Sibiri* (Terpane and sterane hydrocarbons in coals of different genetic types of Siberia). *Geologiya i geofizika*, 2010, V. 51, No. 4, pp. 516—524.

6. Protsko O. S., Medvedeva V. A. *Petrograficheskii sostav i tehnologicheskie harakteristiki uglei 10, 11 plastov Intinskogo mestorozhdeniya (yuzhnaya chast Pechorskogo basseina)* (Petrographic composition and technological characteristics of coals from beds 10 and 11 of Inta deposit). *Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*, Syktyvkar, 2014, 238, pp. 8—11.

7. Timofeev P. P., Bogolyubova L. I., Koporulin V. I. *Sedimentogenez i litogenez otlozhenii intinskoi svity yuga Pechorskogo ugolnogo basseina* (Sedimentogenesis and lithogenesis of deposits of Inta suite of southern Pechora coal basin). Moscow, Nauka, 2002, 224 pp.

8. *Uglennaya formatsiya Pechorskogo basseina* (Coal bearing formation of Pechora basin). Editor V. A. Dedeev. Leningrad, Nauka, 1990, 176 pp.

9. Andersson R. A., Kuhry P., Meyers P., Zebühr Y., Crill P., Mörtz M. Impacts of paleohydrological changes on *n*-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic. *Organic Geochemistry*, 2011, V. 42, pp. 1065—1075.

10. Cagniant D., Gruber R., Lacordaire C., Jasienko S., Machnikowska H., Salbut P. D., Bimer J., Puttmann W. Solvolysis of three Polish coal samples by treatment with *N*-methyl-2-pyrrolidinone and an NaOH/CH₃OH mixture. *Fuel*, 1990, V. 69, pp. 902—910.

11. Cai M. F., Smart R. B. Quantitative analysis of *N*-methyl-2-pyrrolidinone in coal extracts by TGA-FTIR. *Energy and Fuels*, 1993, V. 7 (1), pp. 52—56.

12. Cho W., Kim S., Choi H., Rhim Y., Lim J., Lee S., Yoo J. Characterization of chars made of solvent extracted coals. *Korean J. Chem. Eng.*, 2012, Vol. 29 (2), pp. 190—195.

13. Ficken K. J., Li B., Swain D. L., Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 2000, V. 31, pp. 745—749.

14. Koyano K., Takanohashi T., Saito I. Estimation of the extraction yield of coals by a simple analysis. *Energy & Fuels*, 2011, Vol. 25, pp. 2565—2571.
15. Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calvé S., Alonso B., Durand J. O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G. Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.*, 2002, V. 40, pp. 70—76.
16. Moldowan J. M., Fago F. J., Carlson R. M. K., Young D. C., van Duyne G., Clardy J., Schoell M., Pillinger C. T., Watt D. S. Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, V. 55, pp. 3333—3353.
17. Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. *The biomarker guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. 2nd Ed. Cambridge University Press, Cambridge 2005, 1155 p.
18. Seehra M. S., Ghosh B., Zondlo J. W., Mintz E. A. Relationship of coals with free radicals and coal macerals. *Fuel Process Technology* 18 (1988), pp. 279—286.
19. Shui H., Zhou Y., Li H., Wang Z., Lei Z., Ren S., Pan C., Wang W. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents. *Fuel*, 2013, Vol. 108, pp. 385—390.
20. Sinninghe Damste J. S., Schouten S., Volkman J. K. C₂₇—C₃₀ neohop-13(18)-enes and their saturated and aromatic derivatives in sediments: Indicators for diagenesis and water column stratification. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2014, V. 133, pp. 402—421.
21. Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I. Characterisation of Hyper Coals from coals of various ranks. *Fuel*, 87, 2008, pp. 592—598.
22. Takanohashi T., Yanagida T., Iino M., Mainwaring D. E. Extraction and swelling of low-rank coals with various solvents at room temperature. *Energy & Fuels*, 1996, Vol. 10, pp. 1128—1132.
23. White C. M., Rohar P. C., Veloski G. A., Anderson R. R. Practical notes on the use of N-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent for extraction of coal and-related materials. *Energy and Fuels* 11 (1997), pp. 1105—1106.