



Окисление керогена горючих сланцев перманганатом калия в щелочной среде

Н. С. Бурдельная¹, Я. Д. Сенникова², Д. А. Бушнев¹

¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

² СГУ им. Питирима Сорокина, Сыктывкар

burdelnaya@geo.komisc.ru, yana.sennikova.2000@mail.ru, boushnev@geo.komisc.ru

Проведено аналитическое окисление перманганатом калия в щелочной среде образцов керогена из горючих сланцев ордовикского кукерсита Прибалтики, доманикового сланца Тимано-Печоры и верхнеюрского горючего сланца Кашпирского месторождения. Выполнено одноэтапное окисление 3.5 % раствором перманганата калия с последующим анализом триметилсилильных производных карбоновых кислот методом хромато-масс-спектрометрии и многоэтапное окисление 0.5 % раствором перманганата калия и анализом продуктов окисления методом ИК-спектроскопии. В керогене доманикового и юрского сланцев часть *n*-алкильных структур оказываются периферийно связанными с матрицей керогена, тогда как в структуре керогена кукерсита *n*-алкильные структуры являются в основном связующими звеньями более крупных его фрагментов. Более мягкое в случае многоэтапного процесса окисление приводит к образованию крупных фрагментов керогена, в целом повторяющих его углеродную структуру, но более окисленную.

Ключевые слова: кероген, горючие сланцы, окисление перманганатом калия, структура органического вещества, ИК-спектроскопия, карбоновые и дикарбоновые кислоты.

Oxidation of oil shale kerogen by alkaline potassium permanganate

N. S. Burdelnaya¹, Ya. D. Sennikova², D. A. Bushnev¹

¹ Institute of geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

² Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar

We carried out the analytical oxidation of kerogen samples from oil shales of Ordovician kukersite from the Baltic region, Domanik shales from Timan-Pechora and Upper Jurassic oil shales of the Kashpir deposit by potassium permanganate in an alkaline medium. We performed a single-stage oxidation with 3.5 % solution of potassium permanganate, followed by analysis of trimethylsilyl derivatives of carboxylic acids using chromatography-mass spectrometry, and multi-stage oxidation by 0.5 % solution of potassium permanganate and analysis of oxidation products using IR spectroscopy. Some *n*-alkyl structures are peripherally associated with the kerogen matrix in the kerogen of Domanik and Jurassic shales, while in the structure of kukersite kerogen, *n*-alkyl structures are mainly connecting links for larger fragments. Milder, in case of a multi-stage process, oxidation results in formation of large fragments of kerogen, generally repeating its carbon structure, but more oxidized.

Keywords: kerogen, oil shales, oxidation by potassium permanganate, structure of organic matter, IR spectroscopy, carboxylic and dicarboxylic acids.

Введение

Химическая деструкция керогена — нерастворимого в органических растворителях геополимера — является одним из важных способов получения данных о его структурных фрагментах (Vitorovic, 1980). В его основе лежит разрушение макромолекулярной структуры органического вещества (ОВ) до соединений с более низкой молекулярной массой, которые являются уже растворимыми и могут быть охарактеризованы и связаны с исходной структурой ОВ.

Выбор реагента и способа химического разложения ОВ во многом предопределяется целями и задачами исследования. Так, например, использование селективных реагентов (КОН в метаноле, борид никеля, Ni-Ренея, литий в этиламинe Li/EtNH₂) приводит к разрушению определённых ковалентных связей (COO–,

C–O–C, C–S–C, C–S–S–C) и к высвобождению углеводородов, сохраняющих структурный углеродный скелет исходных биопредшественников и т. д. (Sinninghe Damsté et al., 1989; Schouten et al., 1993; Hold et al., 1998; Бушнев, Бурдельная, 2003).

Методы окислительной деструкции ОВ также широко используются для изучения его углеродсодержащей структуры (Vitorovic et al., 1980). Они являются одними из первых методов, используемых в реконструкции сложной геополимерной структуры ОВ углей, керогена горючих сланцев, а также лигнина, гуминовых кислот и других полимерных углеродсодержащих веществ (Vitorovic et al., 1980; Hayatsu et al., 1982). В СССР в 50–70-х гг. активно проводились исследования по окислению ОВ горючих сланцев, в частности кукерсита (Когерман, 1952; Фомина, Побуль, 1953, 1955),

Для цитирования: Бурдельная Н. С., Сенникова Я. Д., Бушнев Д. А. Окисление керогена горючих сланцев перманганатом калия в щелочной среде // Вестник геонаук. 2023. 12(348). С. 45–54. DOI: 10.19110/geov.2023.12.6

For citation: Burdelnaya N. S., Sennikova Ya. D., Bushnev D. A. Oxidation of oil shale kerogen by potassium permanganate in alkaline environment. Vestnik of Geosciences, 2023, 12(348), pp. 45–54, doi: 10.19110/geov.2023.12.6

а также углей методом окисления перманганатом калия в щелочной среде (Кухаренко, Беликова, 1968; Сарымсаков и др., 1968, 1976) и гуминовых кислот почв, торфов и бурых углей (Maximov et al., 1972, 1977) с целью изучения структуры их органической массы.

В настоящее время в Кемеровском научном центре (Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН) широко используются методы озонирования ОБ (Семёнова и др., 2008; Семёнова, Патраков, 2010), которые проводятся с целью изучения влияния процесса озонирования на изменение химического состава органической массы углей разного генетического типа. Поскольку в данном процессе возможен переход до 90 % в растворимые продукты, то он скорее оправдан как один из способов изучения продуктов переработки углей, нежели как способ исследования структуры ОБ (Семёнова, 2017).

Основное использование окислительных методов связано также с деструкцией низкокалорийных (неэнергетических) бурых углей. Оно направлено на реализацию их химического потенциала, в частности увеличение пористости и, как следствие, сорбционных свойств углей (Чурсина, 2016). Также известно, что окисление органической массы незрелых углей способствует более эффективному извлечению гуминовых веществ (Новикова и др., 2010).

Отличительной особенностью процесса окисления является количественная зависимость выхода и молекулярно-массового распределения полученных продуктов деградации от полноты окисления (Hayatsu et al., 1982). В качестве окислителей используются озон, перекись водорода, перманганат калия, хромовая кислота, азотная кислота, тетраоксид рутения (Хейнс, 1988). Основные критерии применения того или иного окислителя будут определяться типом химических превращений, например окислением алканов в спирты и карбоновые кислоты, а также аналитическими возможностями выделения и идентификации продуктов окисления (Vitorovic, 1980).

Используемые окислители активны в разных диапазонах pH и различаются по механизму окисления. Так, например, довольно мягкий окислитель тетраоксид рутения способен селективно окислять ароматический углерод до углекислого газа, при этом оставляя алкильные звенья незатронутыми (Boucher et al., 1991; Yoshioka, Ishiwatari, 2005; Barakat et al., 2012), что приводит к более глубокому анализу строения алкильных звеньев, присоединенных к ароматическим фрагментам, и точному представлению химической структуры керогена. Основным недостатком селективности процесса является низкий выход образующихся продуктов и, как следствие, неполнота представлений о целой структуре ОБ.

Несмотря на такое разнообразие окислительных реагентов, значительных различий в составе продуктов окисления не наблюдается. Выход продуктов окисления зависит от экспериментальных условий — используемого окислителя, температуры, времени проведения опыта и других факторов.

Одним из наиболее широко используемых в изучении структуры ОБ окислителей является перманганат калия (Vitorovic, 1980; Hayatsu et al., 1982; Rullkötter and Michaelis, 1990). Изначально он массово использовался для окисления лигнина и органической массы

углей. При исчерпывающем разрушении структуры ОБ появляется возможность анализа углеродного баланса продуктов окисления, состоящих из углекислого газа, щавелевой кислоты, летучих и нелетучих карбоновых кислот, а также остаточного углерода. Позже перманганат калия стал активно применяться в окислении керогена при изучении его структурных фрагментов (Ishiwatari et al., 1985; Vitorovic et al., 1988; Bajc et al., 2001; Khaddor et al., 2008; Budinova et al., 2009). Многоэтапность окисления перманганатом калия при вариации температуры эксперимента способствует получению разной информации: в более мягких условиях (без нагрева) окисление протекает менее интенсивно и преимущественно по периферии химической структуры керогена. В результате до полного окисления ОБ требуется большее количество этапов. При повышении температуры до 90 °C окисление происходит более глубоко (Budinova et al., 2009).

Использование метода щелочного перманганатного окисления керогена имеет важное значение в геохимических исследованиях. Например, изменения в химическом строении для I, II и III типов керогена фиксируются в молекулярном составе продуктов деградации этих керогенов (Ambles et al., 1985; Vitorovic et al., 1984; Bajc et al., 2001; Khaddor et al., 2008; Budinova et al., 2009), а также в пределах керогена II типа, отличающегося условиями накопления ОБ (Ishiwatari et al., 1991). Исследования, проведенные Ишиватари (1991), показали дифференциацию в продуктах окисления (ПО) $KMnO_4$ морских керогенов II типа от озерных (пресноводных) керогенов того же типа, в частности в молекулярном перераспределении α, ω -дикарбоновых кислот состава C_4 - C_{10} , что может быть связано с различиями в составе природных липидов морского и пресноводного фитопланктона.

Целью данной работы является изучение продуктов окисления керогена горючих сланцев из широко известных среднеордовикской, верхнедевонской и верхнеюрской сланцевосных толщ Восточно-Европейской платформы и Тимана.

Экспериментальная часть

Нами было выполнено 2 сценария химического окисления:

- одноэтапное окисление керогена горючих сланцев 3.5 % раствором перманганата калия в щелочной среде (1.6 % раствор KOH) при температуре 80 °C с последующим получением триметилсилильных производных (TMS) и хромато-масс-спектральным анализом полученных продуктов;
- многоэтапное исчерпывающее окисление 0.5 % раствором перманганата калия в щелочной среде (1 % раствор KOH) при температуре 80 °C с последующим анализом ИК-спектров продуктов окисления.

Кероген был получен последовательной обработкой соляной и плавиковой кислотами, затем исчерпывающе проэкстрагирован хлороформом. Навеску керогена (около 1 г) смешивали с готовым водным раствором перманганата калия. Температуру в колбе поддерживали с помощью нагревателя магнитной мешалки, контролировали посредством ртутного термометра. Реакцию осуществляли в течение часа до полного исчезновения малиновой окраски раствора. Затем



раствор охлаждали до комнатной температуры и фильтровали. Полученный фильтрат подкисляли соляной кислотой (осч), при этом выпадал осадок нерастворимых в воде кислот, которые затем осаждали центрифугированием (3000 об./мин., 10 минут). Полученный осадок промывали дистиллированной водой и переносили в предварительно взвешенную ёмкость. Навеску ПО (порядка 5 мг) обрабатывали BSTFA в присутствии пиридина при 80 °С (1 час) для получения триметилсилильных производных карбоновых кислот. Анализ полученной фракции выполнялся методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС). ХМС-анализ выполнялся на приборе Shimadzu 2010 Ultra. Для хроматографического разделения использовалась колонка HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.1 мкм. Температура программировалась от 110 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора 300 °С, ионного источника — 200 °С. Ввод пробы осуществлялся в режиме деления потока (1:30), объем пробы составлял 2 мкл. Масс-спектрометр — квадрупольный, с энергией ионизации 70 эВ. Идентификацию соединений проводили компьютерным поиском в библиотеке Национального института стандартов NIST 11.

При многоэтапном процессе после каждой стадии окисления полученные кислоты объединяли, сушили и затем отбирали на ИК-анализ.

Инфракрасную спектроскопию (ИК) продуктов окисления выполняли на приборе «Инфралюм ФТ-02» с использованием таблетирования керогена с KBr (2.5 мг образца смешивалось с 800 мг порошкообразного KBr). Запись спектров велась с шагом 4 см⁻¹ в интервале волновых чисел 4000—400 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Геохимическая характеристика образцов

В качестве исходных образцов нами были использованы керогены, выделенные из ордовикского кукурсита, доманикового сланца, верхнеюрского горючего сланца. Эстонский горючий сланец — кукурсит — был отобран из отложений разреза «Кохтла» (Kohtla) кукурзерского горизонта среднего ордовика северо-восточной части Эстонии. Доманиковый образец, представ-

ляющий собой тонкоплитчатый кремнистый горючий сланец, был отобран из обнажения по р. Чуть (Ухтинский район, Республика Коми). Верхнеюрский сланец был взят в одном из разрезов берегового обрыва безымянного ручья по правому берегу р. Волги, относящемуся к Кашпирскому месторождению горючих сланцев Саратовской области Волжского сланцевого бассейна (Бушнев, Бурдельная, 2008). Геохимическая характеристика образцов представлена в таблице 1.

Ранее было проведено детальное изучение органической геохимии исследуемых горючих сланцев (Бушнев, Бурдельная, 2008; Бушнев, 2009; Бурдельная и др., 2013). Были изучены условия формирования ОБ доманиковых сланцев Тимано-Печорского осадочного бассейна и волжских горючих сланцев Волго-Печорской сланцевой провинции (Бушнев, Бурдельная, 2008; Бушнев, 2009). Установлено, что ОБ представленных сланцев имеет весьма сложный, смешанный состав, определяемый исходной биомассой фитопланктона и компонентов высшей растительности для юрских сланцев, морских микроводорослей и цианобактерий — для доманиковых (предполагается, что исходным материалом доманикового ОБ также могли служить хитиновые оболочки тентакулитов). Накопление ОБ верхнеюрских сланцев происходило в условиях аноксии наддонных вод палеобассейна и привело к осернению углеводной и липидной составляющей исходного ОБ, что предопределило формирование сернистой структуры керогена, определяемой как тип II-S. Для доманиковой толщи основными факторами накопления высоких концентраций ОБ явились величина биопродукции и темпы минеральной седиментации; процессы осернения здесь играли второстепенную роль. Для доманикового керогена характерен II тип.

Кукурсит содержит кероген I типа. Его уникальность состоит в том, что химическая структура керогена характеризуется определенным набором фрагментов преимущественно одного микроорганизма, а именно вымершей морской микроводоросли *Gloeocapsomorpha prisca*, предположительно представляющей собой колонии цианобактерий с близкими биохимическими свойствами к современным матформирующим цианобактериям *Entophysalis major* (Mastalerz

Таблица 1. Геохимическая характеристика исследуемых образцов

Table 1. Geochemical characteristics of the studied samples

Образец / Sample	Эстонский кукурсит Estonian kukersite	Доманик Ухтинского района Domanik of Ukhtinsky region	Кашпирский сланец Kashpir shales
Литология / Lithology	горючий сланец / oil shales	горючий сланец / oil shales	горючий сланец / oil shales
Возраст / Age	O ₂	D ₃ dm	J ₃ V ₂
Тип керогена / Kerogen type	I	II	II-S
C _{орг} , %	32.2	19.5	36.0
Результаты пиролиза Rock-Eval / Rock-Eval results			
T _{max} , °С	423	412	400*
HI, мг УВ/C _{орг}	783	641	600*
Данные элементного анализа керогена / Element analysis of kerogen			
H/C	1.45	1.23	1.36
O/C	0.199	0.090	0.171
N/C	0.003	0.030	0.015
S/C	-	0.020**	0.063

* Взятые средние значения из источника (Тимошина, Иванова, 2023) / Average values taken from (Timoshina, Ivanova, 2023).

** Расчетные данные (Бурдельная, Бушнев, 2010) / Calculated data (Burdelnaya, Bushnev, 2010).

et al., 2003). Предполагается, что микрофосилии *G. prisca* были адаптированы к большим колебаниям солености (Derenne et al., 1992). Было установлено, что в условиях повышенной солёности они селективно сохраняют алгаенановые клеточные стенки, подобно зеленым микроводорослям *Botryococcus braunii*, и основу таких алгаенанов (биополимеров) составляют *n*-алкилзамещенные резорцинолы состава C₂₁, C₂₃, связанные друг с другом через С–С- и С–О-связи (Derenne et al., 1990, 1992; Blokker et al., 2001).

Тип керогенов исследуемых образцов подтверждается данными пиролиза Rock-Eval и элементного состава керогена (табл. 1).

Окисление ОВ 3.5 % раствором перманганата калия в щелочной среде

Выход ПО при одноступенчатом процессе окисления составил 4.2 % для керогена образца кашпирского горючего сланца, 9.7 % — для кукерсита и 12.2 % — для доманикового сланца.

Как правило, химические реагенты воздействуют на атом углерода, связанный с функциональной группой. Перманганат калия активно способен окислять участки неразветвлённой углеродной структуры с ОН-группами у соседних атомов, карбонильные и ненасыщенные связи. В ароматических структурах в большей степени подвергаются окислению только боковые алкильные цепи, группы превращаются в карбоксильную, а бензольное кольцо при этом не затрагивается. При наличии полиароматических ядер образование продуктов окисления определяется условиями протекания реакций (время, температура) — возможно окис-

ление одного ароматического ядра в случае с нафталином и внутреннего ядра фенантрена или антрацена. Основными продуктами окисления являются карбоновые кислоты линейного и циклического строения.

Нами был изучен качественный состав продуктов окисления. Поскольку образующиеся карбоновые кислоты (КК) обладают низкой летучестью, полученная нами фракция была обработана BSTFA, проводился анализ TMS-производных.

Молекулярно-массовое распределение КК, образующихся при окислении исследуемых керогенов, характеризуется набором двух производных — монокарбоновых кислот состава С₈–С₁₈ и α,ω-дикарбоновых кислот состава Д₉–Д₁₇ для кукерсита и Д₁₀–Д₂₀ для доманикового сланца. Для ПО верхнеюрского сланца картина распределения КК подобна доманиковому сланцу. Масс-хроматограммы, построенные по общему ионному току, представлены на рисунке 1.

Основной ион, образующийся при распаде КК в случае и монокарбоновых, и дикарбоновых кислот, соответствует $m/z = 73$, что даёт основание провести полуколичественный анализ полученных продуктов (рис. 2).

Для ПО керогена кукерсита характерно преобладание дикарбоновых кислот, у ПО керогена доманикового и верхнеюрского сланцев выше содержание монокарбоновых кислот. Анализ продуктов ступенчатой (33 этапной) перманганатно-щелочной деструкции керогена эстонского кукерсита, проведенный ранее в работе (Вајс et al., 2001), показал образование α,ω-алкилдикарбоновых (С₄–С₁₅), α-метилдикарбоновых (С₇–С₁₂, С₁₄, С₁₅), разветвленных дикарбоновых (С₅–С₁₀) и *n*-алкилмонокарбоновых (С₁₄–С₁₈, С₂₂) кислот,

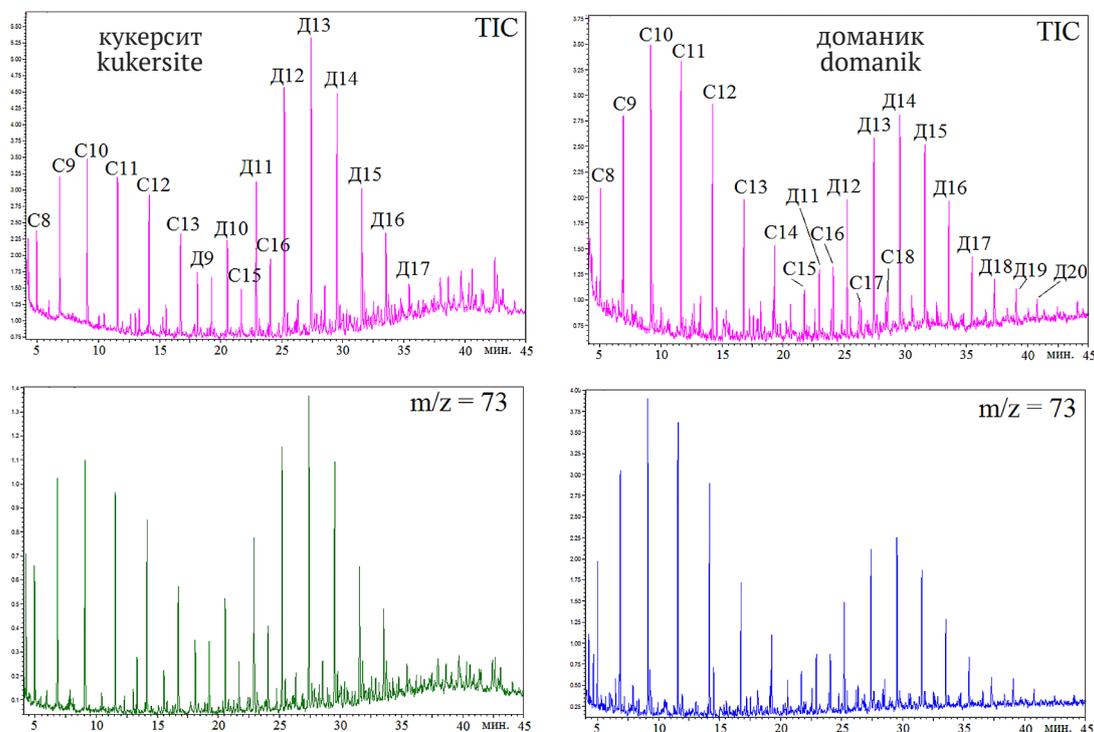


Рис. 1. Масс-хроматограммы продуктов окисления керогена, выделенного из кукерсита и доманикового сланца, построенные по общему ионному току (верхние хроматограммы) и по основному иону с $m/z = 73$ (нижние хроматограммы):

С — монокарбоновые кислоты, Д — дикарбоновые кислоты, N — число атомов углерода в молекуле

Fig. 1. Mass chromatograms of the oxidation products of kerogen isolated from kukersite and Domanik shale, constructed by the total ion current (upper chromatograms) and by the main ion with $m/z = 73$ (lower chromatograms): C — monocarboxylic acids, D — dicarboxylic acids, N — quantity of carbon atoms in molecule

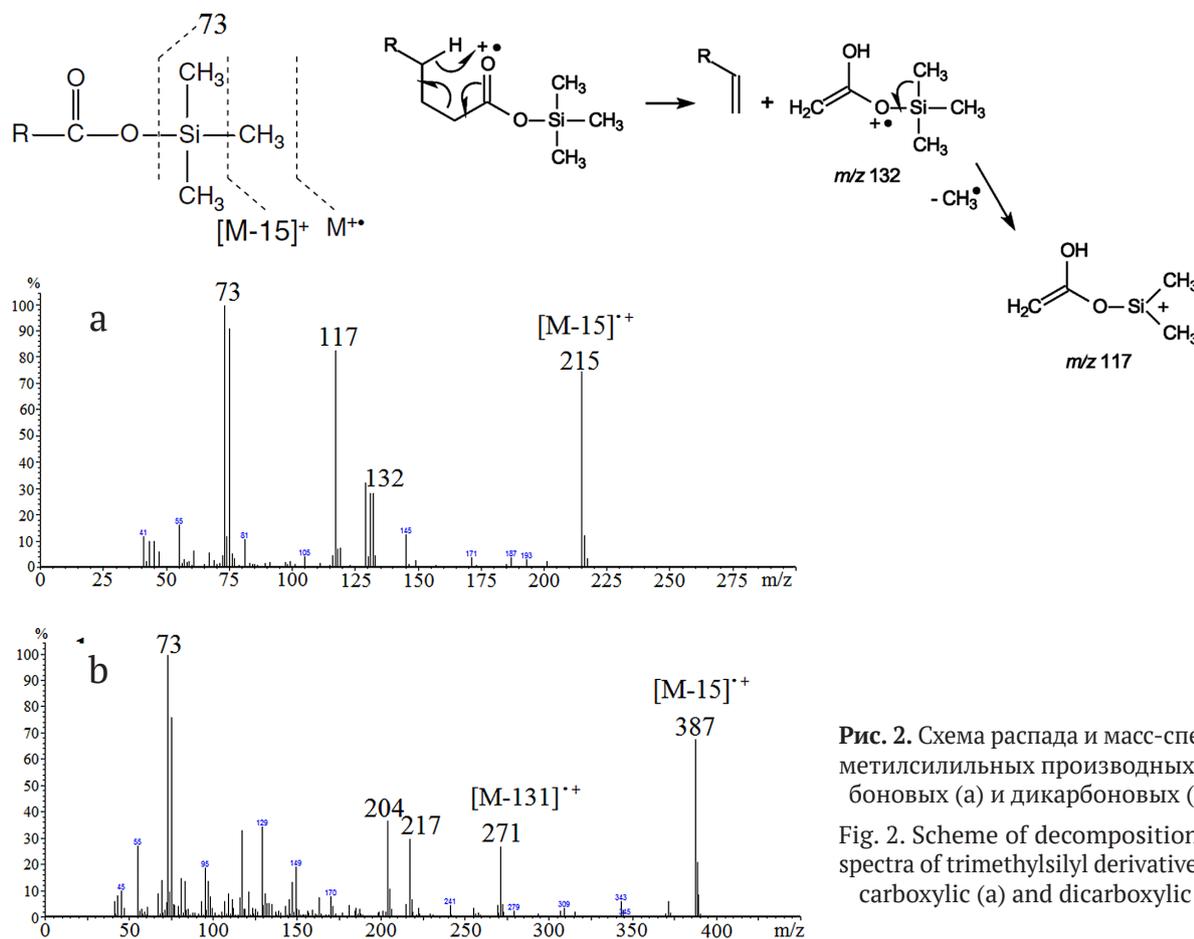


Рис. 2. Схема распада и масс-спектры три-метилсилильных производных монокарбоновых (а) и дикарбоновых (б) кислот

Fig. 2. Scheme of decomposition and mass spectra of trimethylsilyl derivatives of mono-carboxylic (a) and dicarboxylic (b) acids

которые рассмотрены как возможные производные сохранившихся биоструктур микрофоссилии *G. prisca*. В нашем случае, как и в ходе многоэтапного окисления керогена кукурсита (Vajcs et al., 2001), отличительной особенностью является наличие КК с более короткими углеродными цепями, при этом максимум для дикарбоновых кислот смещён в сторону меньшего числа атомов углерода. Наличие таких фрагментов согласуется с предполагаемой особенностью алифатических компонентов устойчивого биополимера, входящего в состав клеточных стенок *G. Prisca* (Vajcs et al., 2001).

Многоэтапное окисление ОВ 0.5 % раствором перманганата калия в щелочной среде (результаты ИК-спектроскопии)

Многостадийная деградация керогена с использованием небольших порций перманганата калия даёт возможность практически полностью разрушить его макромолекулярную структуру, а низкие концентрации окислителя и щелочная среда, обеспечивая более мягкие условия окисления, приводят к сохранению структурных характеристик керогена.

Практически полное окисление кукурсита и кашпирского сланца наблюдалось после 6 стадий. Окончание процесса фиксировалось нами по отсутствию изменения малиновой окраски раствора. В случае доманикового и кашпирского сланцев твердый осадок в реакционной колбе практически отсутствовал. Для керогена доманикового сланца полное окисление произошло на 7-м этапе. Общий выход продуктов окисления составил 27.6, 33.7 и 42.4 % (по массе к керогену) соответственно для кукурсита, доманикового слан-

ца и верхнеюрского горючего сланца. Такая закономерность в изменении выходов может быть связана как с разной структурой керогена, так и с наличием минеральных примесей. В случае кукурсита зольность составила более 20 % и могла повлиять на низкий выход ПО.

Есть данные о ранее проведённых экспериментах по окислению кукурсита перманганатом калия в щелочной среде (Vajcs et al., 2001). Так, авторам, которые взяли заведомо большее количество керогена (порядка 3 грамм) с зольностью 7 %, удалось полностью окислить кероген после 33 стадий. Содержание перманганата калия для каждой стадии, так же, как и в нашем случае, соответствовало 0.5 %.

ИК-спектры исходных керогенов и продуктов их окисления представлены на рис. 3. Во всех ИК-спектрах наблюдается интенсивная полоса, отвечающая за вклад гидроксильных групп (центр поглощения при 3450 см^{-1}).

В ПО кукурсита она становится менее интенсивной. В области $2800\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$, отвечающей за валентные колебания CH_2 -, CH_3 -групп, в керогене и продуктах окисления не наблюдается сильных изменений, за исключением керогена из кашпирского сланца, где данные полосы в ПО становятся менее интенсивными. Это может указывать на окисление алифатических цепей до карбоновых кислот. Вероятно, алкильные цепи в керогене кашпирского сланца оказываются более доступными для окисления, чем в керогенах доманика и кукурсита.

Полосы в спектре кукурсита при 2928 и 2850 см^{-1} , принадлежащие валентным асимметричным и сим-

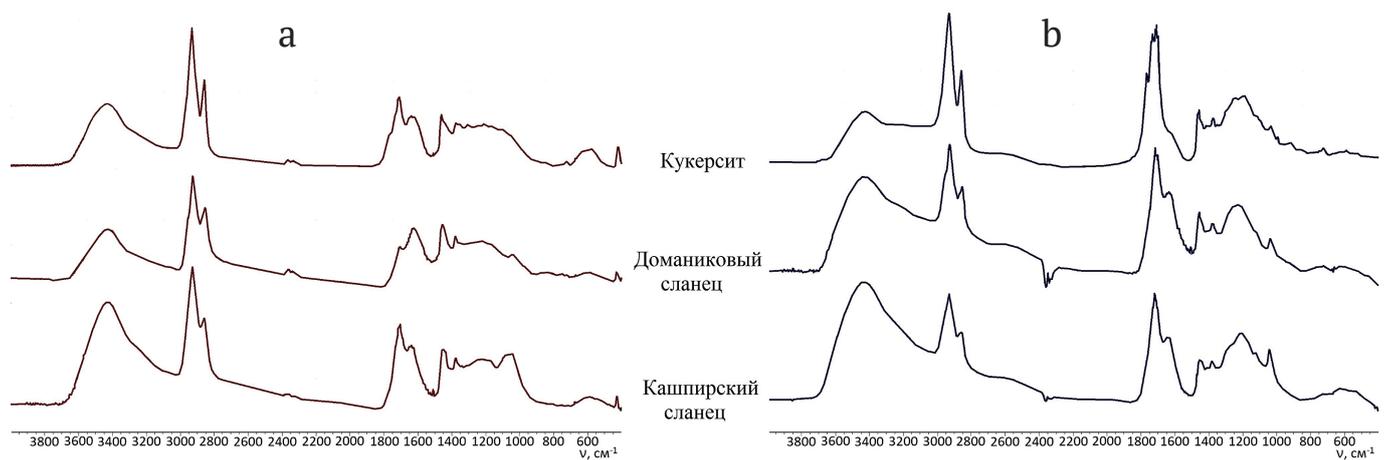


Рис. 3. ИК-спектры исходных керогенов (а) и их ПО после многоступенчатого окисления (б)

Fig. 3. IR spectra of initial kerogens (a) and their OP after multi-stage oxidation (b)

метричным колебаниям $-\text{CH}_2$ -группы соответственно, не имеют плеча, характерного для остальных проб при 2960 и 2870 см^{-1} . Данные полосы отвечают валентным симметричным и асимметричным колебаниям $-\text{CH}_3$ -группы и могут указывать на низкую степень разветвленности углеродной алкильной цепи в кукерсите — как в исходном керогене, так и в продуктах его окисления. Наиболее чётко данное плечо фиксируется в образце доманиковского сланца, в продуктах его окисления оно сохраняется, что свидетельствует о сохранении структурных алкильных фрагментов, образующихся в ходе окисления групп $-\text{CH}_2$ - и $-\text{CH}_3$ в той же пропорции.

Наиболее значимые изменения после окисления наблюдаются в области 1600 – 1780 см^{-1} . Во-первых, соотношение полос в этой области относительно полос в области 2800 – 3000 см^{-1} резко изменяется — возрастает интенсивность полос, характерная для валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ -связей в ароматических структурах (1615 см^{-1}), за исключением кукерсита, и для кислородсодержащих групп в области 1700 – 1780 см^{-1} . Во-вторых, фиксируются изменения в самой области при 1700 – 1780 см^{-1} . Эти изменения наглядно продемонстрированы на рисунке 4 и получены по результатам деконволюции указанной области. При разложении спектров были определены от 2-х до 4-х областей, интерпретация которых может отличаться в зависимости от гене-

зиса и условий накопления исходных структур-предшественников (Petersen et al., 2008) (табл. 2).

Для исходного керогена, выделенного из кукерсита, область 1580 – 1640 см^{-1} отвечает полосам поглощения валентных колебаний карбонильных плюс гидроксильных групп, связанных с ароматическими структурами, т. е. $\text{C}=\text{C}$, $\text{OH}-\text{C}=\text{C}$ (фенольная гидроксильная группа) (Derenne et al., 1990).

На наличие несопряженных кето-групп может указывать интенсивная полоса при 1710 см^{-1} . После окисления происходит перераспределение интенсивности ряда полос и появление новых. Резко снижается интенсивность полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ -связи в ароматических структурах (1619 см^{-1}) относительно полос в области 2800 – 2900 см^{-1} , что указывает на их окисление, а также резкое увеличение интенсивности карбонильного и карбоксильного углерода, в последнем случае в сложных эфирах и лактонах. Зная исходную химическую структуру керогена (рис. 5), полученную ранее авторами (Lille et al., 2003) на основании её моделирования по данным спектрального и термического анализа, а также продуктов окисления керогена (Vajc et al., 2001), можно предполагать, что механизм окисления затронул преимущественно фенольные структуры.

Известно, что окисление фенолов перманганатом калия в щелочной среде происходит с большой скоро-

Таблица 2. Результаты деконволюции ИК-спектров в области 1580 – 1770 см^{-1}

Table 2. Results of deconvolution of IR spectra in the region 1580 – 1770 cm^{-1}

Структурные фрагменты Structural fragments	Типы колебаний Vibration mode	Кукерсит / Kukersite		Доманик / Domanik		Кашпирский сланец Kashpir shales	
		исх. кероген initial kerogen	ПО OP	исх. кероген initial kerogen	ПО OP	исх. кероген initial kerogen	ПО OP
волновые числа, см^{-1} / wave numbers, cm^{-1}							
Фенольный гидроксил Phenolic hydroxyl	$\delta_{\text{C-O-H}}$	1583	-	-	-	-	-
$\text{C}=\text{C}$ -связи в ароматических циклах C=C bonds in aromatic rings	$\nu_{\text{C=C}}$	1638	1619	1622	1642	1636	1643
Карбонил (несопряженные кетоны) / карбоксил Carbonyl (non-conjugated ketones) / carboxyl	$\nu_{\text{C=O}}$	1711	1707	1711	1718	1705–1719	1719
Сложные эфиры, лактоны Esters, lactones	$\nu_{\text{C=O}}$	-	1735	-	-	1735	-
		1759	1767	-	1767	-	1765

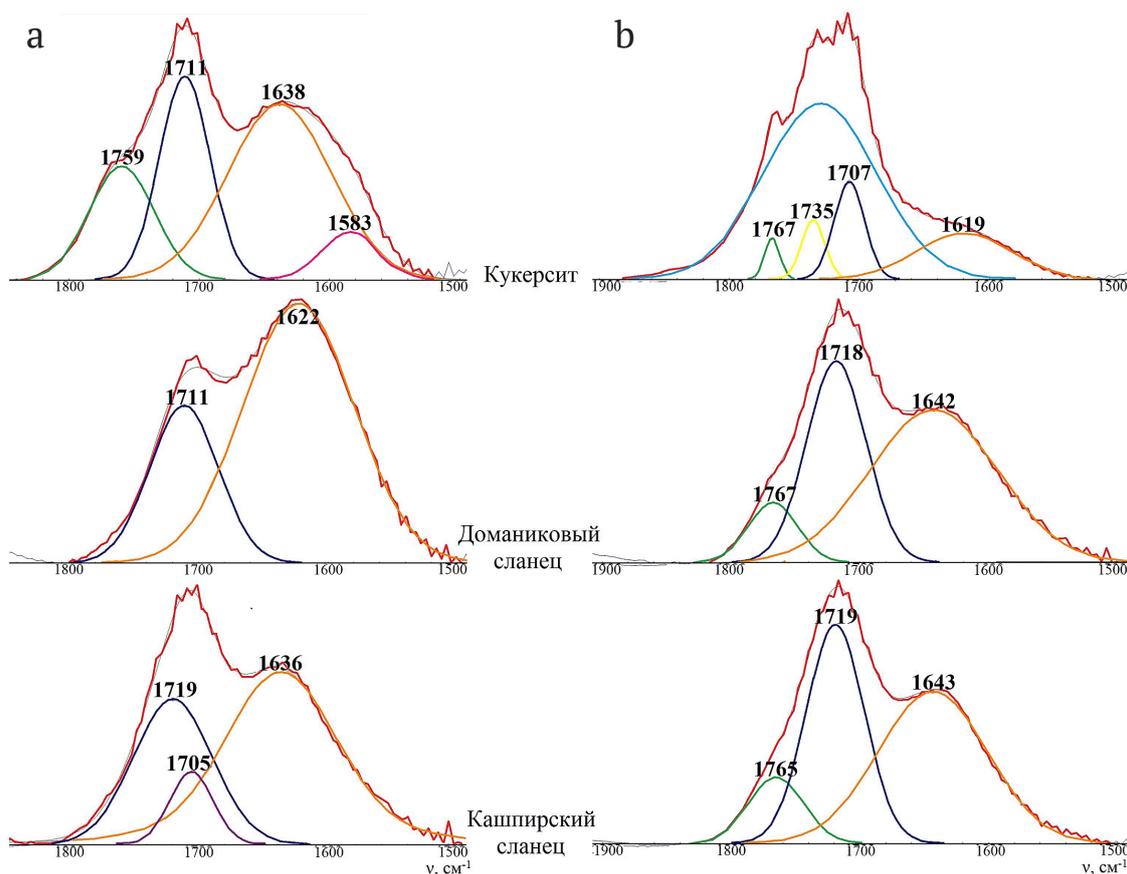


Рис. 4. ИК-спектры области 1500–1800 см⁻¹: а – исходных керогенов, б – продуктов многоэтапного окисления
Fig. 4. IR spectra of the region 1500–1800 cm⁻¹: a – initial kerogens, b – products of multi-stage oxidation

стью (Тронов, Григорьев, 1940; Фрейдлин, 1978). Это подтверждает наличие фенольных структур с длинно-цепочечными алифатическими заместителями. Образование сложноэфирных группировок может быть связано с поликонденсацией образующихся при окислении карбонильных и гидроксильных группировок.

Для керогенов доманика и кашпирского сланца наблюдаем более простую картину: здесь имеются все-

го 2 интенсивные полосы, отвечающие за валентные колебания С=С-связи в ароматических ядрах и валентные колебания карбонильных/карбоксильных групп. Для керогена доманика фиксируется полоса в области 1711 см⁻¹ (рис. 4).

Детальный анализ ИК-спектров нерастворимого ОВ и/или его фрагментов различного генезиса – в углях, пресноводных/морских водорослях – горючих слан-

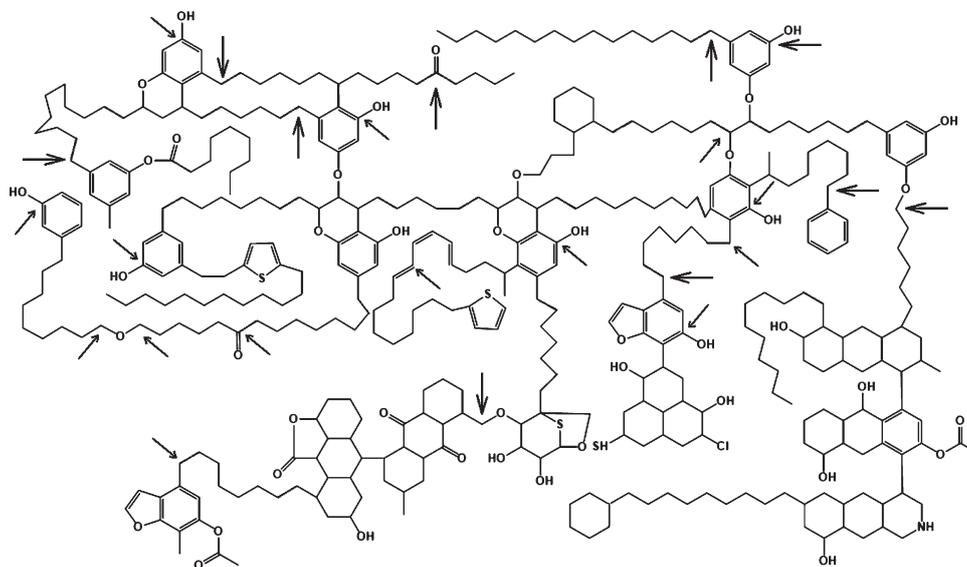


Рис. 5. Химическая структура керогена кукуерсита (по: Lille et al., 2003). Стрелками указаны основные положения, по которым происходит окисление

Fig. 5. Chemical structure of kukersite kerogen, from (Lille et al., 2003). Arrows indicate main positions along which oxidation occurs



цев, накапливавшихся в морских условиях (в частности, кукурсит), споринита, кутинита и т. д. позволил авторам работы (Petersen et al., 2008) по-разному интерпретировать (соотнести) полосы поглощения в области 1700–1717 см⁻¹.

Так, для кукурсита полоса в области 1710–1717 см⁻¹ характерна для валентных колебаний карбонильных групп, тогда как для морских водорослей в этой области полоса соответствует валентным колебаниям карбоксильной группы сложных эфиров. В гипотетической молекулярной структуре керогена, полученной нами ранее для доманика (Бурдельная, Бушнев, 2010), в основном присутствуют сложноэфирные связи, что отражается в наличии полосы в области 1711 см⁻¹. В керогене, выделенном из кашпирского сланца, полосы 1705 и 1719 см⁻¹ перекрываются в спектре.

Исследования молекулярного строения керогена сернистых юрских горючих сланцев Волго-Печорской сланцевой провинции позволили представить среднюю гипотетическую структуру, в которой чётко отражены основные структурные фрагменты и ковалентные связи (Бурдельная, Бушнев, 2010). Короткие и длинные алифатические цепи преимущественно включены в структуру посредством простых эфирных и сульфидных связей. Их наличие подтверждается данными ¹³C ЯМР-спектроскопии в твёрдом теле (Бушнев и др., 2019). При термолитизе происходит преобразование данных структур с образованием кетонов с различным положением кето-группы в алкильной цепи и алкилзамещённых тиофенов, битиофенов и т. д. (Riboulleau et al., 2000; Бушнев, Бурдельная, 2008). Широкое разнообразие кетонов с различным положением кетогруппы, объясняющееся различной локализацией простых эфирных связей в структуре керогена, характерно для серообогатённых объектов (Riboulleau et al., 2000).

В результате окисления сохраняются ароматические структуры и в области 1765–1767 см⁻¹ появляется полоса, характерная для валентных колебаний карбоксильных групп в сложных эфирах и лактонах. Сохранение ароматических структур, скорее всего, связано с наличием полиароматических конденсированных структур, довольно устойчивых к окислению.

Область 1000–1300 см⁻¹ отвечает колебаниям простых эфирных связей. В продуктах окисления всех исследованных образцов данная полоса поглощения практически не изменяется. В процессе окисления, вероятнее всего, данные связи не затрагиваются и сохраняются в структуре керогена в неизменном виде. Известно, что в щелочной среде окисление органических соединений происходит менее агрессивно, чем в кислой (Данилин, Пурыгин, 2015). Простые эфирные связи могут прекрасно окисляться в кислой среде, а также при наличии хотя бы одного алкильного заместителя, поэтому можно предполагать, что простые эфирные связи не разрушаются в местах соединения с ароматическими ядрами, а также в насыщенных циклических структурах.

Заключение

Нами были получены продукты окисления образцов керогена из прибалтийского кукурсита, доманикового сланца Тимано-Печоры и верхнеюрского горючего сланца из Сызрани. Анализ триметилсилильных

производных ПО, полученных при одноэтапном окислении керогенов 3.5 % раствором перманганата калия, показал наличие среди них моно- и α,ω -дикарбоновых кислот. Полученные результаты свидетельствуют о наличии в керогене доманикового и юрского сланцев периферийных *n*-алкильных заместителей, связанных с матрицей керогена, тогда как в структуре керогена кукурсита *n*-алкильные структуры являются в основном связующими звеньями более крупных его фрагментов.

Многоступенчатый процесс окисления 0.5 % перманганатом калия в щелочной среде позволил получить суммарные выходы ПО 27.6, 33.7 и 42.4 % (по массе к керогену) соответственно для кукурсита, доманикового и верхнеюрского горючих сланцев. Результаты ИК-спектроскопии исходных керогенов и их ПО, полученные в ходе многоэтапного окисления, позволили зафиксировать наиболее значимые изменения в области 1600–1780 см⁻¹. Во-первых, в ПО возрастает интенсивность полос, характерная для валентных колебаний C=C-связей в ароматических структурах (исключение для кукурсита) и для кислородсодержащих групп в области 1700–1780 см⁻¹ относительно полос в области 2800–3000 см⁻¹, характерных для валентных колебаний CH₂-, CH₃-групп. Во-вторых, фиксируются изменения в самой области при 1700–1780 см⁻¹, связанные с появлением новых кислородсодержащих группировок, таких как сложноэфирные группы и лактоны.

Таким образом, окисление перманганатом калия керогена горючих сланцев приводит к образованию растворимых в щёлочи ПО, в целом повторяющих его углеродную структуру, но существенно окисленную. В наибольшей мере окисляются фенольные структуры в кукурсите, алкильные структуры в керогене верхнеюрского сланца и структуры, содержащие карбонильный атом углерода во всех керогенах. Фрагменты, содержащие простые эфирные связи, практически не затрагиваются. Ароматические структуры в керогене образцов доманикового и кашпирского сланцев также сохраняются.

Авторы выражают благодарность рецензентам за полезные рекомендации при подготовке статьи к публикации и Д. В. Камашеву за возможность выполнения ряда операций по окислению.

Исследования выполнялись на базе центра коллективного пользования оборудованием (ЦКП) УрО РАН «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар) в рамках темы НИР ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН 122040600014-6.

Литература / Reference

- Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А. Фрагмент химической структуры II и II-S типов керогена верхнеюрских и верхнедевонских отложений Восточно-Европейской платформы // Геохимия. 2010. № 5. С. 525–537.
- Burdel'naya N. S. and Bushev D. A. Fragment of the Chemical Structure of Type II and II-S Kerogen in the Upper Jurassic and Upper Devonian Formations of the East European Platform. *Geochemistry Int.*, 2010, V. 48, No. 5, pp. 492–504.
- Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Сероорганические соединения верхнеюрской сланценовой толщи Сысольского района // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 4. С. 256–265.



- Bushnev D. A., Burdel'naya N. S. Organic Sulfur Compounds from the Upper Jurassic Shale-Bearing Strata of the Sysola Region. *Pet. Chem.*, 2003, V. 43, No. 4, pp. 230–239.
- Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Органическое вещество и условия накопления кашпирских горючих сланцев // *Геохимия*. 2008. № 10. С. 1037–1050.
- Bushnev D. A., Burdel'naya N. S. Organic Matter and Deposition Conditions of the Kashpir Oil Shales. *Geochemistry Int.*, 2008, V. 46, No. 10, pp. 971–984.
- Бушнев Д. А. Органическое вещество Ухтинского доманика // *ДАН*. 2009. Т. 426. № 4. С. 516–519.
- Bushnev D. A. Organic Matter of the Ukhta Domanik. *Doklady Earth Sciences*, 2009, V. 426, No. 4, pp. 677–680.
- Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Мокеев М. В. Результаты ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии керогена верхнедевонских доманикитов Тимано-Печорского бассейна // *Геохимия*. 2019. Т. 64. № 11. С. 1146–1157.
- Bushnev D. A., Burdel'naya N. S., Mokeev M. V. Results of ^{13}C NMR and FTIR Spectroscopy of Kerogen from the Upper Devonian Domanik of the Timan-Pechora Basin. *Geochemistry Int.*, 2019, V. 57, № 11, pp. 1173–1184. <https://doi.org/10.1134/S0016702919110028>
- Данилин А. А., Пурыгин П. П. Окисление органических соединений. Самара: Самарский государственный университет, 2015. 32 с.
- Danilin A. A., Purygin P. P. Oxidation of organic compounds. Samara: Samara State University, 2015, 32 p. (in Russian)
- Когерман П. К. Окисление сланцев как метод исследования химической природы керогена // *Изв. АН Эстонской ССР*. 1952. № 1. С. 108.
- Kogerman P. K. Oxidation of shale as a method for studying the chemical nature of kerogen. *Proc. AS of the Estonian SSR*, 1952, No. 1, pp. 108. (in Russian)
- Кухаренко Т. А., Беликова В. И. Исследование реакционной способности бурого угля Канско-Ачинского бассейна методом окисления перманганатом калия в щелочной среде // *Химия твёрдого топлива*. 1968. № 1. С. 13–21.
- Kukhareenko T. A., Belikova V. I. Study of the reactivity of brown coal from the Kansk-Achinsk basin by the method of oxidation with potassium permanganate in an alkaline medium. *Solid fuel chemistry*, 1968, No. 1, pp. 13–21. (in Russian)
- Новикова Л. Н., Эрдэнэчимэг Р., Пурэвсурэн Б., Вакульская Т. И., Кушнарёв Д. Ф., Рохин А. В. Состав гуминовых веществ окисленного бурого угля Монголии // *Химия твёрдого топлива*. 2010. № 2. С. 14–24.
- Novikova L. N., Erdenechimeg R., Purevsuren B., Vakul'skaya T. I., Kushnarev D. F., Rokhin A. V. Composition of humic substances in oxidized brown coal from Mongolia. *Solid Fuel Chemistry*, 2010, V. 44, No. 2, pp. 78–88.
- Сарымсаков Ш. С., Назарова Н. И., Фомина А. С., Шполянская Е. И. Выделение и идентификация бензолкарбоновых кислот из продуктов окисления выветрившегося бурого угля месторождения Кара-Киче // *Химия твёрдого топлива*. 1968. № 2. С. 86–90.
- Sarymsakov Sh. S., Nazarova N. I., Fomina A. S., Shpolyanskaya E. I. Isolation and identification of benzene carbonic acids from the oxidation products of weathered brown coal from the Kara-Kiche deposit. *Solid fuel chemistry*, 1968, No. 2, pp. 86–90. (in Russian)
- Сарымсаков Ш. С., Давлеткельдиева К. А., Джундубаев А. К., Назарова Н. И. Разделение щелочных продуктов окисления угля на катионите КУ-2 // *Химия твердого топлива*. 1976. С. 84–87.
- Sarymsakov Sh. S., Davletkeldieva K. A., Dzhundubaev A. K., Nazarova N. I. Separation of alkaline products of coal oxidation on KU-2 cation exchanger. *Solid fuel chemistry*, 1976, pp. 84–87. (in Russian)
- Семенова С. А., Патраков Ю. Ф., Батина М. В. Состав продуктов озонирования в хлороформе низкометаморфизованных углей различного генетического типа // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2008. Т. 16. № 4. С. 433–439.
- Semenova S. A., Patrakov Yu. F., Batina M. V. Composition of ozonation products in chloroform of low-metamorphosed coals of various genetic types. *Chemistry for sustainable development*. 2008, V. 16, No. 4, pp. 433–439.
- Семенова С. А., Патраков Ю. Ф. Состав продуктов озонирования горючего сланца Кашпирского месторождения в хлороформе // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2010. V. 18. No. 2. С. 159–164.
- Semenova S. A., Patrakov Yu. F. Composition of ozonation products of oil shale from the Kashpirskoe deposit in chloroform. *Chemistry for sustainable development*. 2010. V. 18. No. 2. P. 159–164. (in Russian)
- Семенова С. А. Направления использования продуктов озонирования бурых углей // *Вестник КузГТУ*. 2017. № 2. С. 144–152.
- Semenova S. A. Directions for using brown coal ozonation products. *Bulletin of Kuzbass State Technical University*, 2017, No. 2, pp. 144–152. (in Russian)
- Тимошина И. Д., Иванова Е. Н. К геохимии органического вещества горючих сланцев Кашпирского месторождения Волго-Уральского бассейна // *Геохимия и петрография угля, горючих сланцев и битуминозных пород: Материалы Российской научной конференции. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН*, 2023. С. 112–114.
- Timoshina I. D., Ivanova E. N. On the geochemistry of organic matter of oil shale of the Kashpirsky deposit of the Volga-Ural basin. *Geochemistry and petrography of coal, oil shale and bituminous rocks: Proc. of the Russian scientific conference*. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2023, pp. 112–114. (in Russian)
- Тронов Б. В., Григорьев М. Ю. К вопросу о механизме окисления каменного угля и причинах его самовозгорания // *Известия Томского индустриального университета им. С. М. Кирова*. 1940. Т. 60. № 3. С. 37–40.
- Tronov B. V., Grigoriev M. Yu. On the question of the mechanism of oxidation of coal and the reasons for its spontaneous combustion. *News of the Tomsk Industrial University named after S. M. Kirov*, 1940, V. 60, No. 3, P. 37–40. (in Russian)
- Фомина А. С., Побуль Л. Я. Окислительная деструкция керогена кукуерсита // *Известия Академии наук ЭССР*. 1953. Т. 2. № 1. С. 91–102.
- Fomina A. S., Pobul L. Ya. Oxidative destruction of kerogen kukersite. *Proceedings of the AS of the Estonian SSR*, 1953, V. 2, No. 1, pp. 91–102. (in Russian)
- Фомина А. С. Окислительная деструкция керогена кукуерсита // *Известия Академии наук ЭССР*. 1955. Т. IV. № 4. С. 587–598.
- Fomina A. S. Oxidative destruction of kerogen kukersite. *Proceedings of the AS of the Estonian SSR*, 1955, V. IV, No. 4, pp. 587–598. (in Russian)
- Фрейдлин Г. Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. М.: Химия, 1978. 263 с.
- Freidlin G. N. Aliphatic dicarboxylic acids. Moscow: Chemistry, 1978, 263 p. (in Russian)

- Хейнс А. Методы окисления органических соединений: Алканы, алкены, алкины и арены: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 400 с.
- Haynes A. Methods of oxidation of organic compounds: Alkanes, alkenes, alkynes and arenes: Transl. from English. Moscow: Mir, 1988, 400 p. (in Russian)
- Чурсина Н. А. Окисление бурого угля перманганатом калия в щелочной среде // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. 2016. № 3. С. 60–62.
- Chursina N. A. Oxidation of brown coal with potassium permanganate in an alkaline environment. Science, new technologies and innovations of Kyrgyzstan, 2016, No. 3, pp. 60–62. (in Russian)
- Ambles A., Djordjevic M., Vitorovic D. Multistage alkaline permanganate degradation of a type-III kerogen. *Chemical Geology*. 1985. Vol. 48. P. 305–312.
- Bajc S., Amble A., Largeau C., Derenne S., Vitorovic D. Precursor biostructures in kerogen matrix revealed by oxidative degradation: oxidation of kerogen from Estonian kokersite. *Organic Geochemistry*. 2001. Vol. 32. P. 773–784. DOI: PII: S0146-6380(01)00042-0.
- Barakat A. O., Scholz-Böttcher B. M., Rullkötter J. Ruthenium tetroxide oxidation of immature sulfur-rich kerogens from the Nördlinger Ries (southern Germany). *Fuel*. 2012. Vol. 96. pp. 176–184. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.12.058.
- Blokker P., van Bergen P., Pancost R., Collinson M. E., de Leeuw J. W., Sinninghe Damste J. S. The chemical structure of *Gloeocapsomorpha prisca* microfossils: Implications for their origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2001. Vol. 65. No. 6. P. 885–900.
- Boucher R. J., Standen G., Eglinton G. Molecular characterization of kerogens by mild selective chemical degradation – ruthenium tetroxide oxidation. *Fuel*. 1991. Vol. 70. Iss. 6. P. 695–702. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90064-H.
- Budinova T., Razvigorova M., Tsyntsarski B., Petrova B., Ekinci E., Yardim M. F. Characterization of Bulgarian oil shale kerogen revealed by oxidative degradation. *Chemie der Erde*. 2009. Vol. 69. P. 235–245.
- Derenne S., Largeau C., Casadevall E., Sinninghe Damste J. S., Tegelaar E. W., De Leeuw J. W. Characterization of Estonian kokersite by spectroscopy and pyrolysis: evidence for abundant alkyl phenolic moieties in an Ordovician, marine, type II/I kerogen. *Organic Geochemistry*. 1990. Vol. 16. P. 873–888.
- Derenne S., Metzger P., Largeau C., van Bergen P. F., Gatellier J. P., Sinninghe Damste J. S., de Leeuw J. W., Berkloff C. Similar morphological and chemical variations of *Gloeocapsomorpha prisca* in Ordovician sediments and cultured *Botryococcus braunii* as a response to changes in salinity. *Organic Geochemistry*. 1992. Vol. 19. P. 299–313.
- Hayatsu, R., Scott, R. G., Winans, R. E. CHAPTER IV – Oxidation of Coal. *Organic Chemistry*. 1982. V. 5. Part D. P. 279–354.
- Hold I. M., Brussee N. J., Schouten S. and Sinninghe Damste J. S. Changes in the molecular structure of a Type II-S kerogen (Monterey Formation, U. S. A.) during sequential chemical degradation. *Organic Geochemistry*. 1998. Vol. 29. №5–7. P. 1403–1417. DOI: 10.1016/S0146-6380(98)00158-2.
- Ishiwatari R., Morinaga S., Simoneit B. R. T. Alkaline permanganate oxidation of kerogens from Cretaceous black shales thermally altered by diabase intrusions and laboratory simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985. Vol. 49. P. 1825–1835. DOI: 10.1016/0016-7037(85)90152-8.
- Ishiwatari R., Morinaga S., Yamamoto S., Machihara T. Characteristics of kerogens from Recent marine and lacustrine sediments: GC/MS analysis of alkaline permanganate oxidation products. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*. 1991. Vol. 5. No 1–4. P. 53–60.
- Khaddor M., Ziyad M., Amble A. Structural characterization of the kerogen from Youssoufia phosphate formation using mild potassium permanganate oxidation. *Organic Geochemistry*. 2008. Vol. 39. P. 730–740.
- Lille U., Heinmaa I., Pehk T. Molecular model of Estonian kokersite kerogen evaluated by ¹³C MAS NMR spectra. *Fuel*. 2003. Vol. 82. P. 799–804.
- Mastalerz M., Schimmelmann A., Hower J. C., Lis G., Hatch J., Jacobson S. R. Chemical and isotopic properties of kokersites from Iowa and Estonia. *Org. Geochem.*, 2003. Vol. 34. P. 1419–1427.
- Maximov O. B., Schapovalov V. E., Shvets T. V. Alkaline permanganate oxidation of methylated humic acids. *Fuel*. 1972. Vol. 51. P. 185–189.
- Maximov O. B., Shvets T. V., Elkin Yu. N. On permanganate oxidation of humic acids. *Geoderma*. 1977. Vol. 19. Iss. 1. P. 63–78. DOI: 10.1016/0016-7061(77)90014-3.
- Petersen H. I., Rosenberg P., Nytoft H. P. Oxygen groups in coals and alginite-rich kerogen revisited. *International Journal of Coal Geology* 74 (2008) 93–113. DOI:10.1016/j.coal.2007.11.007
- Riboulleau A., Derenne S., Sarret G., Largeau C., Baudin F., Connan J. Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the «Kashpir oil shales» (Upper Jurassic, Russian platform). *Organic Geochemistry*. 2000. Vol. 31. P. 1641–1661.
- Rullkötter J., Michaelis W. The structure of kerogen and related materials. A review of recent progress and future trends. *Organic Geochemistry*. 1990. Vol. 16. № 6. P. 829–852.
- Schouten S., Pavlovic D., Sinninghe Damste J. S., de Leeuw J. W. Nickel boride: an improved desulphurizing agent for sulphur-rich geomacromolecules in polar and asphaltene fractions // *Organic Geochemistry*. 1993. Vol. 20. № 7. P. 901–909. DOI: 10.1016/0146–6380(93)90101-G.
- Sinninghe Damste J. S., Rijpstra W. I. C., Kock-van Dalen A. C., de Leeuw J. W., Schenk P. A. Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stage of diagenesis // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. Vol. 58. P. 1343–1355. DOI: 10.1016/0016–7037(89)90067–7.
- Vitorovic D. Structure elucidation of kerogen by chemical methods. In *Kerogen. Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks* (Edited by Durand B.). Paris: Editions Technip. 1980. 520 p.
- Vitorovic D., Ambles A., Djordjevic M. Relationship between kerogens of various structural types and the products of their multistep oxidative degradation // *Organic Geochemistry*. 1984. Vol. 6. P. 333–342.
- Vitorovic D., Ambles A., Bajc S., Cvetkovic O. Characterization of kerogen from Messel shale based on multistage alkaline permanganate degradation // *Fuel*. 1988. Vol. 67. P. 983–993.
- Yoshioka H., Ishiwatari R. An improved ruthenium tetroxide oxidation of marine and lacustrine kerogens: possible origin of low molecular weight acids and benzenecarboxylic acids // *Organic Geochemistry*. 2005. Vol. 36 (1). P. 83–94. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2004.07.002.