

<https://doi.org/10.3176/oil.1995.2.02>



IGCP 357  
"Organics and mineral deposits"

## МЕТАЛЛОПОРФИНЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ПАЛЕОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕВЕРНОЙ ПРИБАЛТИКИ

## METALLOPORPHYRINS IN THE ORGANIC MATTER OF NORTHERN BALTIC PALAEOZOIC SEDIMENTARY ROCKS

**В. КАТТАЙ**

Геологический центр Эстонии,  
Таллинн, Эстония

**V. KATTAI**

Geological Survey of Estonia  
Tallinn, Estonia

**Т. МОЗЖЕЛИНА  
О. СЕРЕБРЕННИКОВА**

Институт химии нефти  
Сибирского отделения  
Российской академии наук  
Томск, Россия

**T. MOZZHELINA  
O. SEREBRENNIKOVA**

Institute of Petroleum Chemistry  
Siberian Branch  
Russian Academy of Sciences  
Tomsk, Russia

*In the Early Palaeozoic rocks spread in Estonia's territory, the occurrences of natural bitumens belonging to the series of oil-maltha-asphalt have been found. Largest of those are related to two regions - the north-western part of Estonia and the island of Hiiumaa. The content and composition of metalloporphyrins present in these natural bitumens and bitumoids of Kukersite and Dictyonema argillites have been studied to establish their possible genetic interrelations.*

### Введение

В Северной Прибалтике на территории Эстонии в последние годы в палеозойских отложениях вскрыты многочисленные проявления природных битумов ряда нефть-мальта-асфальт-асфальтит, закономерности распространения которых подробно рассмотрены в [1]. Нефтеподобные густые вязкие (мальты) и твердые (асфальты) битумы распространены в разрезе от нижнего ордовика до верхнего

силура в Западной Эстонии и особенно на острове Хийумаа. На северо-востоке Эстонии и в Ленинградской области России в промышленной залежи горючих сланцев (кукерситов) среднего ордовика зафиксированы линзовидные включения («лепешки») асфальтитов (рис. 1).

Существуют различные гипотезы о происхождении нафтидов Балтийской синеклизы и особенно много предположений высказано о причинах образования асфальтитовых линз. Предполагается: привнос в морской бассейн ступков закированной нефти [2], генерация диктионемовыми аргиллитами [3], микробиальная природа [4], гипотезы абиогенного образования, а также гипотеза об образовании в результате термического воздействия (магма, вулкан, гидротермы) на толщу древних (протерозойских) черных сланцев [5] и др.

Сделаны выводы о вероятном генетическом единстве всех разновидностей нафтидов северо-западной Эстонии. Источник углеводородных флюидов, образовавших «лепешки» в кукерситах, предполагается иной. Авторы ряда работ [8—9] считают, что возможна генетическая связь асфальтитов с органическим веществом (ОВ) кукерситов, в то время как данные большей части работ [7, 10—13] свидетельствуют об отсутствии такой связи.

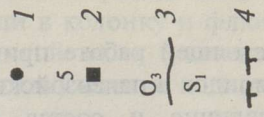
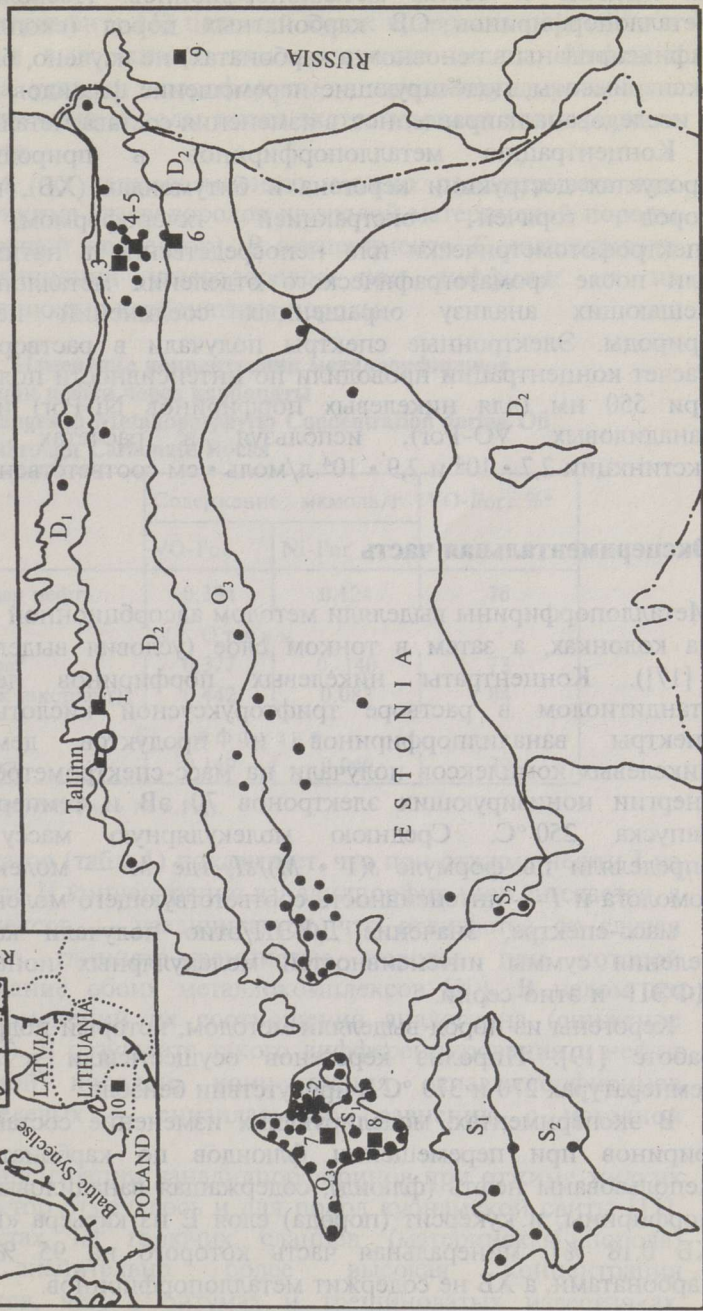
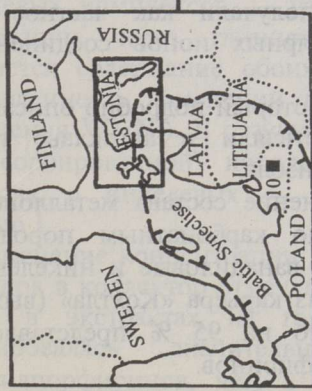
Отмеченное разнообразие в гипотезах и противоречивость выводов о генезисе природных битумов определяют необходимость более детальных исследований этих природных образований с целью получения новых данных в пользу того или иного предположения.

Информативными биомаркерами, отражающими особенности, источник, условия накопления и созревания ОВ в недрах, являются порфириновые соединения. Их наличие указывает на биогенную природу ОВ. Преобладание в термически слабо преобразованном ОВ комплексов с никелем и ванадилем, и соединений типа этиопорфиринов (этио) или дезоксофиллоэритроэтиопорфиринов (ДФЭП) определяется в основном окислительными, характерными обычно для преобразования гумусового ОВ континентальных фаций, или резко восстановительными условиями в диагенезе соответственно [14].

Погружение осадка и связанное с этим повышение температуры и давления приводят к закономерному изменению молекулярного состава порфиринов. Снижается относительное содержание соединений ДФЭП-типа (ДФЭП/этио) [14—15]. Однако в случае ванадиловых комплексов этот процесс менее интенсивен, чем для никелевых [14]. При этом длительное пребывание ОВ в относительно мягких термических условиях приводит, наряду со снижением отношения ДФЭП/этио, к расширению молекулярно-массового интервала за счет образования высокомолекулярных соединений и к увеличению их молекулярной массы ( $X$ ). Жесткое термическое воздействие ведет к деалкилированию и образованию порфиринов с  $C_n < C_{26}$  [16].

Рис. 1. Схема расположения исследованных проявлений битумов на территории Эстонии и прилегающих районов: 1 - пункты битумопроявлений, 2 - места отбора и номера проб, 3 - границы стратиграфических подразделений, 4 - границы Балтийской синеклизы

Fig. 1. Location of the studied bitumen occurrences in Estonia and adjoining areas: 1 - bitumen occurrences, 2 - sampling points with sampling numbers, 3 - boundaries of stratigraphical units, 4 - boundary of Baltic Syncline



## Основная часть

В настоящей работе приводятся результаты исследований битумов и битумоидов в палеозойских отложениях Северной Прибалтики (рис. 1) на наличие и состав металлопорфиринов. Поскольку поведение металлопорфиринов ОВ карбонатных пород (скопления битумов зафиксированы в основном в карбонатах) не изучено, были проведены эксперименты, моделирующие перемещение флюидов по карбонатам, и исследована направленность изменения состава металлопорфиринов.

Концентрацию металлопорфиринов в природных битумах, продуктах деструкции керогена и битумоидах (ХБ), выделенных из пород горячей экстракцией хлороформом, определяли спектрофотометрически или непосредственно в нативных образцах, или после хроматографического отделения металлопорфиринов от мешающих анализу окрашенных соединений непорфириновой природы. Электронные спектры получали в растворе хлороформа. Расчет концентрации проводили по интенсивности полос поглощения при 550 нм (для никелевых порфиринов Ni-Por) и 570 нм (для ванадиловых VO-Por), используя в расчетах коэффициенты экстинкции  $2,7 \cdot 10^4$  и  $2,9 \cdot 10^4$  л/моль · см соответственно.

## Экспериментальная часть

Металлопорфирины выделяли методом адсорбционной хроматографии на колонках, а затем в тонком слое (условия выделения описаны в [17]). Концентраты никелевых порфиринов демедалировали этандитиолом в растворе трифторуксусной кислоты [18]. Масс-спектры ванадилпорфиринов и продуктов демедалирования никелевых комплексов получали на масс-спектрометре МХ-1310 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре системы напуска 250 °С. Среднюю молекулярную массу порфиринов определяли по формуле  $s(1 \cdot M)/sI$ , где  $M$  — молекулярная масса гомолога и  $I$  — интенсивность соответствующего молекулярного иона в масс-спектре. Значение ДФЭП/этио получали как частное от деления суммы интенсивностей молекулярных ионов соединений ДФЭП- и этио-серий.

Керогены из пород выделяли методом, который подробно описан в работе [19]. Пиролиз керогенов осуществляли в автоклаве при температурах 270 и 370 °С в присутствии бензола.

В экспериментах, моделирующих изменение состава металлопорфиринов при перемещении флюидов по карбонатным породам, использованы нефть (флюид), содержащая ванадиловые и никелевые порфирины, и кукерсит (порода) слоя Е из карьера «Кохтла» (выход ХБ 0,18 %), минеральная часть которого на 95 % представлена карбонатами, а ХБ не содержит металлопорфиринов.

В первом эксперименте (А) нефть тщательно перемешивали с избытком измельченной породы, смесь помещали в колонку и флюид выдавливали на находящийся внизу колонки слой ваты (условный коллектор). Нефть, адсорбированную породой, извлекали в аппарате Сокслета хлороформом.

Во втором эксперименте (Б) цельный кусок кукурсита помещали в сосуд с нефтью и выдерживали там в течение месяца. Нефть с поверхности куска удаляли хлороформом, а прорифундировавшую нефть после измельчения породы также экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета.

Эксперимент А, по нашему мнению, можно рассматривать как аналог процесса отжима углеводородов из зрелой материнской породы в коллектор (условный коллектор). В эксперименте Б моделировали процесс дифференциации углеводородов при диффузии их из скопления в прилегающие карбонатные породы.

**Таблица 1. Изменение концентрации металлорфиринов при миграции нефти через карбонаты**  
**Table 1. Changes in Metalloporphyrin Concentration during Oil Migration through Carbonate Rocks**

Продукт	Содержание, мкмоль/г		VO-Por, %*
	VO-Por	Ni-Por	
I. Исходная нефть	0,394	0,124	76
А. Отжим			
II. Фильтрат	0,377	0,140	73
III. Остаток (экстракт)	0,442	0,083	84
Б. Диффузия			
IV. Экстракт	0,149	0,040	79

\*  $VO-Por \cdot 100 / (VO-Por + Ni + Por)$ .

Анализ результатов (табл. 1) показывает, что при отжиме нефти I из породы в фильтрате II концентрация ванадилпорфиринов снижается, а никелевых комплексов — увеличивается, что отличается от случая фильтрации через глинисто-кремнистые породы, при которой снижается содержание обоих металлокомплексов [20]. В целом же направленность изменений их соотношения аналогична (снижение отношения VO/Ni). В результате такого дифференцирования в нефти III, сорбированной породой, концентрация ванадилпорфиринов возросла, а никелевых — снизилась по сравнению с исходной нефтью I.

Изменение концентрации ванадилпорфиринов при отжиме жидких флюидов в коллектор отмечалось и для пород куонамской свиты [15], когда в экстрактах из горючих сланцев (материнская порода) фиксировалась значительно более высокая концентрация ванадилпорфиринов, чем в битумах и трещиноватых известняках, контактирующих с горючими сланцами. Наряду с изменением

концентрации ванадилпорфиринов было отмечено снижение в миграционных разностях отношения ДФЭП/этио. В нефти IV, диффундировавшей в процессе эксперимента в карбонатную породу (выход ХБ 19,6 %), несколько повысилось — по сравнению с исходной нефтью I — относительное содержание комплексов с ванадилем, при этом существенно снизилась концентрация обоих металлопорфиринов (табл. 1).

Таким образом, общим для перемещения флюидов как по терригенным, так и по карбонатным породам является снижение в миграционных разностях концентрации ванадилпорфиринов. Следовательно, закономерное уменьшение вверх по разрезу концентрации этих металлокомплексов может указывать на возможность образования битумов в результате их миграции из нижележащих отложений. Интерпретация изменения содержания никелевых порфиринов затруднена, поскольку их концентрация должна увеличиваться при отжиме из материнской карбонатной породы в коллектор и снижаться при диффузии ОВ из скопления в прилегающий карбонатный пласт.

С этих позиций были проанализированы данные о составе металлопорфиринов ХБ, выделенных из диктионемовых аргиллитов (пробы 1 и 2), кукурсита (3 и 4) и известняка (9), а также из природных битумов в кукурситах (5 и 6), рифовых известняках (7) и песчанике (8). Диктионемовый аргиллит и кукурсит можно рассматривать как нефте(битумо)материнские породы, а битумы являются уже результатом генерации флюидов осадочным ОВ.

Как видно из табл. 2, в битумоидах из пород и в асфальтитах северо-восточной части Эстонии соотношение никелевых и ванадиловых порфиринов различно, причем несколько преобладают первые. Так, в битумоидах VO-Pog составляют 6—62 %, а Ni-Pog — 38—94 %; в битумах соответственно 36—43 % и 57—64 %. В пробе (3) из карьера «Кохтла» (слой кукурсита В) порфирины в основном никелевые (94 %).

В диктионемовом аргиллите и в пробах асфальта, отобранных на о. Хийумаа, присутствуют только ванадиловые комплексы. Отмечается закономерное снижение концентрации этих соединений от пород нижнего ордовика (диктионемовые аргиллиты) к асфальтам среднего ордовика и силура и существенное снижение относительного количества порфиринов ДФЭП-серии в их составе. Битум из известняков силура по этому показателю близок к среднеордовиковскому (табл. 3; рис. 2).

В диктионемовом аргиллите из карьера «Маарду», который расположен примерно между указанными районами наибольшего развития природных битумов, наряду с ванадилпорфиринами присутствуют и никелевые комплексы, хотя и в незначительном количестве — около 2 % отн. По молекулярному составу никелевые и

Таблица 2. Содержание металпорфиринов в битумолах и битумах палеозойских отложений Северной Прибалтики  
 Table 2. Metallporphyrin Contents of Bitumoids and Bitumens of Northern Baltic Palaeozoic Sedimentary Rocks

Номер и место отбора пробы	Геологический возраст отложений	Вид ОВ	Содержание, мкмоль / г		
			VO-Por	Ni-Por	VO-Por, %
1. Карьер «Маарду»	Диктионемовый аргиллит	ХБ	1,580	0,030	98
2. О. Хийумаа, скв. К-14			ХБ	1,046	0,0
3. Карьер «Кохтла»:	Горючий сланец - кукерсит	ХБ	0,016	0,239	6
слой В			0,0	0,0	—
слой В			0,0	0,0	—
3а. Шхта «Сомпа»:	Пиролизат керогена	ХБ	0,031	0,019	62
слой Е			0,0	0,0	—
слой Е			0,046	0,060	43
слой Е			0,046	0,082	36
5. Шхта «Эстония», слой Е	Песчаник	Асфальт	0,309	0,0	100
7. О. Хийумаа, скв. 351			Асфальт	0,0	100
8. О. Хийумаа, скв. К-39	Рифовый известняк	Асфальт	0,067	0,0	100
9. Шхта «Ленинградская», прослой Д/С			Известняк	0,034	0,039
10. Красноборское месторождение	Песчаник	Нефть	0,076	0,0	100

ванадиловые порфирины битумоидов из диктионемового аргиллита и кукурсита слоя В карьера «Кохтла» (никелевые комплексы составляют 94 %) практически идентичны (рис. 2). Здесь преобладают соединения ДФЭП-серии, что характерно для незрелого ОВ морского генезиса, накапливавшегося в восстановительной среде.

Сопоставление количественного содержания металлопор-фиринов в ХБ (проба 4) и асфальтите (проба 5) из кукурсита слоя Е шахты «Сомпа» показывает, что последний не мог быть генерирован кукурситом, в котором он залегает. Битумоид отличается от асфальтита более низкой концентрацией металлопорфиринов и повышенным содержанием комплексов с ванадилем. В то же время по молекулярному составу ванадилпорфиринов эти различия (табл. 3; рис. 3) сходны, что может указывать на их родство.

Аналогичная особенность распределения металлопорфиринов наблюдалась в модельных экспериментах (Б) при диффузии флюидов в прилегающую породу (табл. 1), т. е. более вероятным является не образование битума при эмиграции битумоидных компонентов из кукурсита слоя Е в линзу, а, наоборот, внедрение флюида из скопления в породу. Если бы имело место отжатие (эмиграция) флюидов из породы в линзу, количественное содержание и соотношение металлопорфиринов в битуме и битумоиде было бы обратным. На то, что кероген кукурсита слоев Е и В не является источником битумов, и на эпигенетичность последних указывает и отсутствие металлопорфиринов в продуктах деструкции керогена кукурсита.

Установлено, что продукты пиролиза керогена и ХБ (если он сингенетичен) породы имеют сходный набор металлопорфиринов [14]. Это, а также зафиксированное для всех изученных битумоидов более высокое, чем в ХБ кукурсита, содержание ванадилпорфиринов

Таблица 3. Параметры молекулярного состава ванадилпорфиринов  
Table 3. Composition of Vanadyl Porphyrins

Образец	ДФЭП/этио	Х	
		ДФЭП	Этио
1. ХБ диктионемового аргиллита (карьер «Маарду»)	5,12	531	498
2. ХБ диктионемового аргиллита (о. Хийумаа)	1,91	532	514
3. ХБ кукурсита слоя В (карьер «Кохтла»)	4,85	532	510
4. ХБ кукурсита слоя Е (шахта «Сомпа»)	0,44	542	524
5. Асфальтит в кукурсите слоя Е (шахта «Сомпа»)	0,69	548	531
6. Асфальтит в кукурсите слоя Е (шахта «Эстония»)	1,13	536	519
7. Асфальт в песчанике (о. Хийумаа)	0,45	546	532
8. Асфальт в известняке (о. Хийумаа)	0,49	549	531



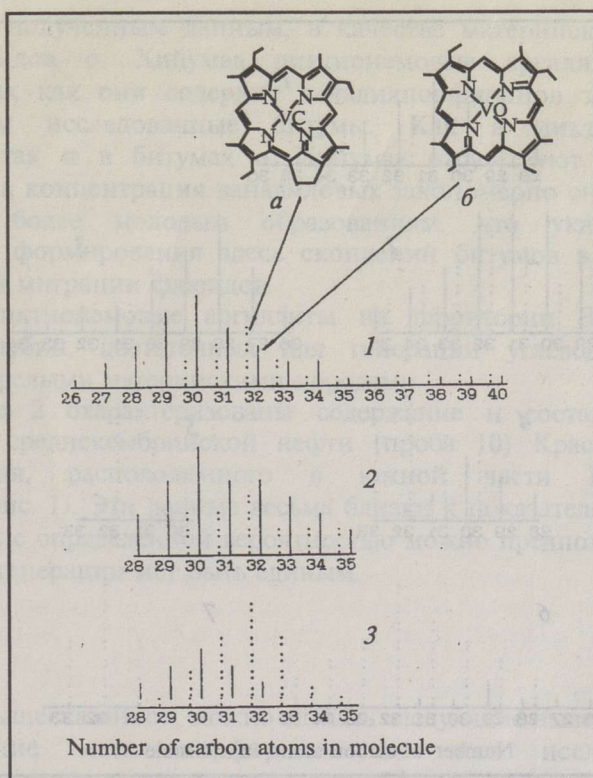


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение ванадилпорфиринов в органическом веществе пород Западной Эстонии: 1 — битум из рифовых известняков (проба 8), 2 — битум из песчаников (проба 7), 3 — битумоид из диктионемового аргиллита (проба 2); строение  $C_{32}$  гомологов (а) ДФЭП- и (б) этио-серий

Fig. 2. Molecular mass distribution of vanadyl porphyrins present in organic matter of West Estonian rocks: 1 - bitumen from reef limestone (sample 8), 2 - bitumen from sandstone (sample 7), 3 - bitumoid from Dictyonema argillite (sample 2); structures of  $C_{32}$  homologues of the (a) DPEP type and (b) etio type

(табл. 2), свидетельствует об отсутствии их генетической связи с ОВ кукерситов. Как известно, и степень преобразованности ОВ кукерситов недостаточна (ПК<sub>3</sub>) для генерации углеводородов. Резкое отличие состава никелевых порфиринов из асфальтита, преимущественно представленных соединениями этио-серии, от таковых, присутствующих в ХБ (рис. 3), ставит под сомнение возможность формирования включений битумов в кукерситах и, как результат, заполнение ловушек флюидом, мигрировавшим из диктионемовых аргиллитов, в которых как никелевые, так и ванадиловые порфирины представлены в основном соединениями ДФЭП-ряда. Состав никелевых порфиринов, присутствующих

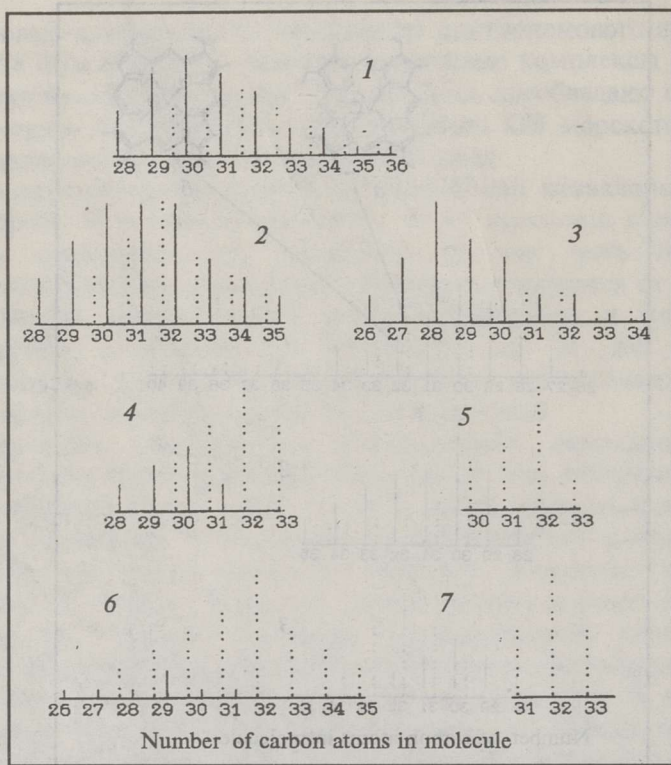


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение металлопорфиринов в разрезе нижнего-среднего ордовика северо-восточной Эстонии: 1 — ванадилпорфирины из слоя Е кукерсита, 2 — ванадилловые и 3 — никелевые порфирины из битумов слоя Е, 4 — ванадилловые и 5 — никелевые порфирины из слоя В кукерсита, 6 — ванадилловые и 7 — никелевые порфирины из диктионемового аргиллита

Fig. 3. Molecular mass distribution of metalloporphyrins along the Lower-Middle Ordovician section of North-East Estonia: 1 - vanadyl porphyrins from kukersite bed E, 2 - vanadyl and 3 - nickel porphyrins from the bitumen of bed E, 4 - vanadyl and 5 - nickel porphyrins from kukersite bed B, 6 - vanadyl and 7 - nickel porphyrins from Dictyonema argillites

в линзах асфальтита, отвечает либо термически высоко преобразованному ОВ, либо, что более вероятно, ОВ, отлагавшемуся в окислительной щелочной обстановке.

Если принять, что источником никелевых и ванадилловых порфиринов было ОВ одной толщи, то отличительной особенностью формирования этой толщи должна быть резкая смена обстановки от восстановительной, когда пигменты трансформировались в ванадилловые ДФЭП-порфирины, до щелочной окислительной, которая обусловила образование никелевых этио-структур, что трудно представить.

Согласно полученным данным, в качестве материнской породы для битумоидов о. Хийумаа диктионемовые аргиллиты более вероятны, так как они содержат ванадилпорфиринов значительно больше, чем исследованные битумы. Как в диктионемовых аргиллитах, так и в битумах о. Хийумаа отсутствуют никелевые порфирины, а концентрация ванадиловых закономерно снижается от древних к более молодым образованиям, что указывает на возможность формирования здесь скоплений битумов в результате вертикальной миграции флюидов.

Однако диктионемовые аргиллиты на территории Эстонии не достигали глубин, достаточных для генерации углеводородов, и являются незрелыми материнскими породами.

В таблице 2 охарактеризованы содержание и состав металлопорфиринов среднекембрийской нефти (проба 10) Красноборского месторождения, расположенного в южной части Балтийской синеклизы (рис. 1). Эти данные весьма близки к показателям битумов о. Хийумаа, и с определенной вероятностью можно предположить, что источник их генерации мог быть единым.

## Выводы

Резюмируя вышесказанное, можно сделать следующие выводы:

1. Наличие металлопорфиринов во всех исследованных природных битумах указывает на их явно биогенную природу.

2. Количественное содержание и молекулярный состав металлопорфиринов свидетельствуют о миграционной природе этих битумов.

3. Источником генерации исходных флюидов для природных битумов на западе территории могли быть близкие к диктионемовым аргиллитам по природе и составу кварцевые сланцы средне-верхнего кембрия, залегающие в южной части Балтийской синеклизы, где степень преобразования ОВ достигает среднего мезокатагенеза (МК<sub>2</sub>).

4. Асфальтиты Северо-Восточной Эстонии определенно имеют иные источник и пути образования. ОВ кукурсита или диктионемового аргиллита их генерировать не могли. Материнские породы, могущие продуцировать исходные флюиды, не выяснены.

Можно лишь высказать следующее предположение.

Находки аналогичных линз асфальтитов в северной Прибалтике имели место также в глинах нижнего кембрия и в песчаниках и известняках нижнего ордовика. В этом регионе в толще, подстилающей осадочный комплекс, довольно широко развиты черные сланцы протерозойского возраста. В них отмечены прослойки почти чистого графита и повышенная концентрация микроэлементов, в том числе V и Ni [5]. Можно допустить, что в нижнепалеозойское время (кембрий, ордовик), когда залежи углеводородов в них еще не были метаморфизованы, могла происходить расконсервация ловушек,

размыв залежей и их переотложение в седиментационном бассейне с образованием в последующем локальных включений твердого битума с отмеченными отличительными особенностями металлопорфиринов.

## METALLOPORPHYRINS IN THE ORGANIC MATTER OF NORTHERN BALTIC PALAEOZOIC SEDIMENTARY ROCKS

V. KATTAI, T. MOZZHELINA, O. SEREBRENNIKOVA

### *Summary*

Distribution and chemical composition of metalloporphyrins present in bitumens and bitumoids of Baltic Palaeozoic sedimentary rocks (Fig. 1) have been studied to obtain new data on the source and ways of formation of bitumen accumulations in the Baltic Syncline. Changes in metalloporphyrin composition have been studied in the experiments with modelling fluid migration through carbonates.

The results of the model experiments (Table 1) demonstrate that the concentration of vanadyl porphyrins in migratory varieties decreases during the migration of fluid through terrigenous and carbonate rocks in a similar manner. The changes in the contents of nickel porphyrins are difficult to interpret since their concentration increases when organic matter is pressed from the carbonate source rock into a trap and decreases at the diffusion of organic matter from a reservoir into an adjoining carbonate rock.

The presence of metalloporphyrins in all bitumen samples studied indicates their biogenic nature. The amount and chemical compositions of metalloporphyrins give an evidence of the migratory nature of those bitumens (Tables 2 and 3; Fig. 2).

In bitumens of West Estonia only vanadyl complexes of porphyrins are present. Specific features of their distribution and chemical composition indicate that initial fluids might originate from the rocks close to *Dictyonema* argillites by their formation and composition, but situated in corresponding thermobaric conditions.

The Middle-Upper Cambrian alum shales in the southern, submerged part of the Baltic Syncline might belong to such rocks.

Asphaltites in kukersites of North-Eastern Estonia have a different source and ways of formation. They are characterized by the content and ratio of nickel and vanadyl porphyrins different from kukersite, and therefore could not be generated by the rocks in which they occur. It seems more likely that bitumen has formed by intrusion of metalloporphyrins present in the diffused fluid from a cluster into the rock not by emigration of bituminous components from kukersite into a lens. A sharp difference between the composition of nickel porphyrins, present in these bitumens mostly as etio-type compounds, and those present in bitumoids (Fig. 3) indicates that these bitumens have no connection with *Dictyonema* argillites. In bitumoids, both nickel and vanadyl porphyrins are present, mainly as desoxyphylloerythroetioporphyrin (DPEP)-type compounds. The composition of nickel porphyrins present in asphaltite corresponds either to thermally transformed organic matter or, what is more probable, to organic matter deposited under oxidative alkaline conditions.

The question about the source of the initial organic matter of asphaltite remains open. It is suggested that black shales of Proterozoic age, rather widespread in North Estonia, might play this role.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Камтай В., Кала Э., Сууроя К. О распространении природных битумов на территории Эстонии // Изв. АН Эстонии. Геол. 1990. Т. 39, № 3. С. 115—122.
2. Люткевич Е. М. История поисков нефти в Прибалтике и ее уроки // Нефтепоисковые критерии Прибалтики и методы их изучения. Вильнюс, 1970. С. 7—16.
3. Doss B. Ein Vorkommen von Grahamit im Silurkalk bei Kunda in Estland // Zbl. Miner., 1914. S. 609—615.
4. Пайс Р., Клесмент И., Побуль Л. Углеводороды и кислородные соединения в битумоиде сланца кукерсита // Изв. АН ЭССР. Хим. 1979. Т. 28, № 3. С. 182—190.
5. Камтай В. Природа линз твердых битумов в нижнепалеозойских отложениях северной Эстонии // Горючие сланцы. 1994. Т. 11, № 2. С. 91—103.
6. Камтай В. О составе природных битумов Эстонии // Изв. АН Эстонии. Геол. 1990. Т. 39, № 4. С. 133—141.
7. Вески Р., Побуль Л. Я. О генетической связи между битумами и кукерситом // Тез. докл. междунар. симп. “Нетрадиционные источники углеводородного сырья и проблемы его освоения”. С.-П., 1992. С. 38—40.
8. Семенов С. С., Глушенкова Е. В., Долинина Н. Д. Исследование состава и некоторых свойств асфальтита, обнаруженного в слое сланца одной из шахт комбината “Сланцы” // Химия и технология топлива и продуктов его переработки. М., 1961. С. 23—28.
9. Клубов Б. А., Уров К. Э. Вещественный состав и твердые битумы кукерситного горизонта Прибалтийского сланцевого бассейна в свете новых данных // Горючие сланцы. 1988. Т. 5, № 1. С. 34—45.
10. Bondar E. B., Taal H. A., Bityukov M. M. Solid bitumen inclusions in kukersite oil shale: structure and genesis // Oil Shale. 1993. V. 10, No. 2—3. P. 111—122.
11. Аарна А. Я. Об образовании горючих сланцев Эстонского месторождения // Генезис твердых горючих ископаемых. М., 1959. С. 57—58.
12. Камтай В. А., Кундель Х. А. Включения твердых битумов в кукерситах, состав и свойства этих битумов // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 1. С. 22—29.
13. Прокофьева Л. М. Условия образования и преобразования горючих сланцев СССР // ЭН ВНЭМС. Геология, методы поисков и разведки месторождений твердых горючих ископаемых. 1983. № 6. С. 1—14.
14. Filby R. H., Van Berkel G. J. Geochemistry of metal complexes in petroleum, source rocks, and coals: an overview // Metal Complexes in Fossil Fuels. New York, 1986. P. 2—39.
15. Эволюция тетрапиррольных пигментов в осадочных отложениях. — Новосибирск, 1988.
16. Серебренникова О. В., Мозжелина Т. К. Нефтяные ванадилпорфирины // Проблемы и достижения в исследовании нефтей. Томск, 1990. С. 47—64.
17. Мозжелина Т. К., Серебренникова О. В., Бейко О. А. Состав и хроматографическое поведение ванадилпорфиринов диктионемового горючего сланца // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 3. С. 271—278.

18. Battersby A. R., Jones K., Snow R. J. Novel methods for demetallating tetrapyrrolic metallomacrocycles // *Angew. Chem. Int. Engl.* 1983. V. 22,
19. Серебренникова О. В., Мозжелина Т. К. Особенности состава нерастворимого органического вещества куонамских горючих сланцев // *Горючие сланцы.* 1987. Т. 4, № 2. С. 166—169.
20. Гурко Н. Н., Соболева Е. Ф., Мозжелина Т. К., Серебренникова О. В. Особенности дифференцирования состава порфиринов нефтей под влиянием вторичных процессов // *Геохимия.* 1992. № 5. С. 739—744.

Представил К. Уров

Presented by K. Urov

Поступила в редакцию 10.01.95

Received January 10, 1995