6.260

горючие сланцы OIL SHALE

1984 I/3

https://doi.org/10.3176/oil.1984.3.01

УДК 553.983.002.61

К. Э. УРОВ, В. Н. ВОРОПАЕВ, А. И. СУМБЕРГ

ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТРИАСОВЫХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ОМОЛОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИМЕР КАТАГЕНЕЗА КЕРОГЕНА)

На Северо-Востоке СССР в западной части Омолонского массива известны проявления горючих сланцев триасового возраста, впервые описанные Завадовским в бассейне р. Левый Кедон [1] в 1951 г. Впоследствии они изучались Крымовым (1957 г.) и одним из авторов настоящего исследования [2, 3]. Эти сланцы представляют собой глинистые и карбонатно-глинистые разности, обогащенные органическим веществом (ОВ) сапропелевого и гумусово-сапропелевого состава. Цвет от черного до буровато-серого. Отдельность листоватая. Поверхность скола насыщена отпечатками двухстворок Daonella nitanae Mc. Learn. Комплексные углепетрографические исследования указывают на возможную существенную роль зообентоса как исходного материала для керогенообразования.

Мощность горизонта горючего сланца достигает 15-20 м. Его формирование протекало в пределах Кедонской структуры, куда из-за кольцевой барьерной зоны было затруднено поступление обломочного материала. Вследствие этого в бассейне накапливались главным образом глинистые и глинисто-карбонатные илы, обогащенные ОВ, из которых в дальнейшем под действием факторов катагенеза образовались горючие сланцы.

В настоящей работе исследовали два наиболее типичных образца этих сланцев, различающиеся степенью катагенетической преобразованности: образец 1 — среднетриасовый, стадии ПК₃, R^a_{\max} =6,5, образец 2 нижнетриасовый, стадии ПК3-МК1, R^amax=7,0. Минеральные компоненты обоих образцов — преимущественно глинистые разности и имеют близкие минералого-петрографические характеристики. Близостью углепетрографического состава характеризуется и ОВ, которое представлено в основном талломо- и коллоальгинитом; содержание гумусовой примеси не превышает 10%.

Исследование позволило проследить влияние катагенеза на состав ОВ горючих сланцев на границе существования их как типичных представителей, так как в условиях мезокатагенеза этот вид каустобиолитов теряет (в результате его реализации) один из своих характерных признаков — способность ОВ продуцировать при термическом разложении значительное количество жидких органических продуктов.

ОВ исследовавшихся сланцев содержит относительно мало водорода и имеет низкое атомное отношение Н/С (табл. 1), причем последний показатель, как и содержание гетероатомов, ниже в образце 2, катагенетически более превращенном. Повышенное содержание в обоих образцах азота может свидетельствовать о существенном вкладе в исходный для керогенообразования материал гетеротрофных организмов. В целом, по данным технического и элементного анализа состава ОВ, омолонские сланцы подобны менилитовым сланцам УССР (палеоген) и диктионемоим сланцам ЭССР (ордовик). Битумоиды извлекали из раздробленной нороды методом исчерпываювым сланцам ЭССР (ордовик).

щей экстракции в аппарате Согслета последовательно смесью бен-Sausture Reamstor

Xaj	рактеристика	исследовавшихся	сланцев,	%	(вес.
-----	--------------	-----------------	----------	---	-------

Показатель	Образец с.	Образец сланца			
the second second second second second second	1	2			
Влага аналитическая W ^a	1,4	1,5			
Зольность А ^d	82,2	78,3			
Углекислота карбонатов (CO ₂) ^d _{карб.}	0,2	0,2			
Сера общая St	1,2	0,7			
Условная органическая масса $100 - A^d - (CO_2)^d_{\text{карб.}}$	17,6	21,5			
Элементный состав органической массы: С Н N О+S (по разности)	57,8 6,6 3,5 32,1	60,8 6,7 2,9 29,6			
Атомное отношение Н/С	1,37	1,32			

Таблица 2

Выход и состав битумоидов, % (вес.)

Показатель	Образец сл	анца	
	1	2	Tipas.
Выход битумоида: на сухой сланец на органическое вещество	1,12 6,36	1,36 6,33	aner anan
Элементный состав: С Н N О+S (по разности)	81,9 8,5 1,4 8,2	79,4 8,5 1,4 10,7	
Атомное отношение Н/С	1,25	1,28	
Групповой химический состав:			
Углеводороды: неароматические ароматические:	14	8	
одноядерные конденсированные	1 10	2 5	
Нейтральные гетероатомные соединения	20	23	
Кислотные соединения Из них эфирорастворимые фенолы	55 11	62 15	

зол—метиловый спирт (3:1), и диэтиловым эфиром (для удаления следов предыдущих растворителей), затем экстракты объединяли. Кислотную часть битумоидов выделяли кипячением с 0,5 н. раствором гидроокиси калия в этиловом спирте. Нейтральную фракцию битумоидов разделяли на групповые компоненты методом тонкослойной хроматографии по методике [4] на силикателе с использованием в качестве элюента *н*-гексана. Состав выделенных групп соединений исследовали газохроматографически на аппарате «Хром-4» в условиях программирования температуры с применением колонок различной полярности.

Выход битумоида на ОВ (табл. 2) превышает типичный для горючих сланцев, что, по-видимому, связано с его новообразованием из нерастворимой части ОВ (в пользу этого свидетельствуют и данные об индивидуальном химическом составе битумоидов и смол полукоксования). Необычно также, что отношение Н/С для битумоидов ниже определенного для ОВ в целом. Ранее подобное явление было установлено для девонского горючего сланца БССР [5]; это возможно в случае потери битумоидом части легкоподвижных, обогащенных водородом компонентов. По мнению Ажгиревич [6], низкое отношение Н/С в битумоиде белорусского сланца обусловлено потерей части углеводородов (УВ) в результате выветривания. На вероятность эмиграции части битумоида омолонского сланца указывает и то, что с возрастанием градации катагенеза выход битумоида не возрастает, а содержание в нем УВ заметно снижается. Основную массу исследовавшихся битумоидов составляют, как это характерно для синбитумоидов, гетероатомные компоненты, особенно не растворимые в эфире кислоты. Интересно сравнить результаты группового анализа битумоидов методом тонкослойной хроматографии (табл. 2) и традиционным в битуминологических исследованиях методом; согласно последнему, в битумоиде образца 1 содержится 30,1% масел (из них 20,4% метано-нафтеновых и 9,7% ароматических), 40,8% смол и 29,1% асфальтенов.

Более полные данные к характеристике битумоидов дает газохроматографический анализ.

Концентрация содержащихся в битумоидах *н*-алканов (рис. 1) резко падает начиная с C_{18} , что характерно для первичной морской биопродукции [7]. Вклад алканов, образовавшихся за счет преобразования остатков высших растений (C_{25} и выше [8, 9]), незначителен. Парафинам битумоида образца 1 свойственно явно выраженное преобладание гомологов с нечетным числом атомов углерода в цепи в области C_{14} — C_{24} , что свидетельствует об относительно хорошей сохранности химических особенностей исходной биопродукции в составе этого битумоида. С повышением градации катагенеза показатель нечетности *н*-алканов битумоидов уменьшается (с 1,11 в образце 1 до 1,03 в образце 2).



Рис. 1

Распределение по длине цепи *н*-алканов (1, 3) и регулярных изопреноидных алканов (2, 4) в битумоидах омолонских сланцев (1, 2) образец 1; 3, 4 — образец 2). Концентрация дана относительно суммы алканов указанных типов

Для идентифицированных в битумоидах насыщенных изопреноидов С13-С20, составляющих в образцах 1 и 2, соответственно, 72,4 и 66,3% от н-алканов С₁₃—С₂₀, характерно заметное преобладание пристана над фитаном. Уменьшение отношения изопреноиды : алканы в битумоиде по мере катагенетического преобразования осалочного ОВ отмечалось и ранее [10, 11]. Высокое содержание в седиментитах фитана относительно пристана рассматривается как свидетельство преимущественного участия в формировании ОВ растительного материала [12], интенсивного накопления хлорофиллсодержащих организмов на стадии седиментации осадка [13], существования восстановительной среды в период накопления исходного биологического материала [14, 15]. Мы считаем, что одним из факторов, определяющих величину концентрационного отношения пристан : фитан, является степень термической преобразованности ОВ в ходе катагенеза, — с ее повышением величина указанного отношения возрастает. Так и в данном случае: наряду с уменьшением относительного количества изопреноидных УВ отношение пристан : фитан возрастает с 3,72 в образце 1 до 4,52 в образце 2, при этом свидетельств изменения фациальной обстановки в период накопления сланца исследовавшихся слоев не имеется.

Своеобразен состав содержащихся в битумоидах насыщенных жирных кислот нормального строения C_3-C_{21} (рис. 2), определенных в эфирорастворимой фракции кислотной части битумоида. В обоих случаях преобладают дикарбоновые кислоты, составляющие для образцов 1 и 2, соответственно, 76 и 61% от суммы идентифицированных моно- и дикарбоновых кислот.



Рис. 2

Распределение по длине цепи насыщенных дикарбоновых (1, 3) и монокарбоновых (2, 4) жирных кислот в битумоидах омолонских сланцев (1, 2 - образец 1; 3, 4 - образец 2). Концентрация дана относительно суммы кислот указанных типов

Если обычно основными представителями монокарбоновых кислот в битумоидах сланцев являются C_{16} и C_{18} при ярко выраженном преобладании гомологов с четным числом атомов углерода во всем ряду, то в данном случае несколько повышенная концентрация пальмитиновой и стеариновой кислот отмечается лишь для образца 1. Присутствует много низкомолекулярных (C_9-C_{11}) кислот, а распределение всех монокарбоновых кислот по длине цепи относительно монотонное. Ранее монокарбоновые кислоты до C_{11} были в заметном количестве установлены в битумоидах юрского сланца Ухтинского [16] и девонского сланца Любанского [17] месторождений, причем наличие низкомолекулярных кислот при коэффициенте четности около единицы рассматривалось как признак их деградированности.

Дикарбоновые кислоты в современных осадках, в отличие от идентифицированных в омолонском сланце, характеризуются четко выраженным преобладанием соединений с четным числом атомов углерода в цепи [18]; при этом предполагается, что они берут начало от двух источников — высших растений и продуктов окисления монокарбоновых кислот. Случаи идентификации дикарбоновых кислот в битумоидах горючих сланцев и подобных им образований немногочисленны; они идентифицированы в гринриверском сланце США [19], тасманите [20], болгарском сланце [21], балхашите [22], горючем сланце Кендерлыкского месторождения КазССР [23].

Дикарбоновые кислоты образуются при щелочном плавлении керогенов кукерсита и белорусского девонского сланца [17]. Исходя из состава образовавшейся смеси моно- и дикарбоновых кислот высказано предположение об их образовании путем расщепления связанных монокарбоновых кислот, имеющих примерно вдвое более длинную цепь с кислородсодержащей функциональной группой в средней части. Подобный механизм генерации дикарбоновых кислот путем высокотемпературного гидролиза возможен и в омолонских сланцах. Однако в данном случае вероятно, что дикарбоновые кислоты, в свою очередь, подвергались декарбоксилированию до низкомолекулярных монокарбоновых кислот. Из дикарбоновых кислот C_{10} и C_{12} при этом образуются монокарбоновые кислоты С₉ и С₁₁; состав кислот битумоидов исследовавшихся сланцев (рис. 2) подтверждает предложенный механизм. Кроме того, согласно приведенным данным об относительном содержании моно- и дикарбоновых кислот в битумоидах, удельная доля первых возрастает от образца 1 к более деградированному образцу 2.

Насыщенные алифатические кетоны нормального строения обнаружены в битумоидах ряда горючих сланцев [24]. Во фракции нейтральных кислородных соединений исследовавшихся битумоидов (особенно образца 2) они играют подчиненную роль. На рис. 3 представлено распределение по длине цепи *н*-алканонов в битумоиде образца 1, которые представлены метил-*н*-алкилкетонами (40%) и *н*-алканонами с расположенной в средней части цепи карбонильной группой (60%); состав последних коррелирует с составом *н*-алканов битумоида. Интересно, что если в области C_{17} — C_{25} четко выражено преобладание гомологов с нечетным числом атомов углерода в цепи, то среди низкокипящих *н*-алканонов-2 более высокую концентрацию имеют «четные» кетоны.

Одноядерных ароматических УВ в исследовавшихся битумоидах очень мало (табл. 2), и состав их подробнее не исследовали. Возможно, что значительная часть их битумоидом утрачена, так как это летучие и подвижные соединения.

Рельефнее всего термическая превращенность омолонских сланцев отражается в составе конденсированных ароматических УВ их битумоидов. Если в битумоидах преобладающей части горючих сланцев эта группа соединений представлена сложными алкилзамещенными гибридными нафтено-ароматическими УВ, то в данном случае конденсированные ароматические УВ, представленные нафталином, его метил- и диметилпроизводными, аценафтеном, флуореном, фенантреном и другими малозамещенными ароматическими УВ пирогенного характера, подобны соединениям, содержащимся в смолах полукоксования сланцев. Состав данной фракции битумоидов отражает также более высокую степень преобразованности сланца образца 2: концентрационное отношение нафталин : метилнафталины : диметилнафталины, которое может рассматриваться как критерий глубины крекинга, составляет для битумоидов образцов 1 и 2, соответственно, 1,0 : 3,2 : 4,2 и 1,0 : 2,5 : 3,3.

Однако в битумоиде образца 2 содержится меньше конденсированных ароматических (как и алифатических) УВ, чем в битумоиде образца 1;

вопрос о причинах этого явления остается открытым, хотя и здесь свою роль, очевидно, сыграли эмиграционные процессы.

Дебитуминированные сланцы полукоксовали в лабораторной алюминиевой реторте по ГОСТу 3168-66, фенолы выделяли из полученных смол 10%-ным водным раствором гидроокиси натрия. Разделение нейтральной части смолы на групповые компоненты и их анализ проводили хроматографически, как и в случае битумоидов.



Рис. 3

Распределение по длине цепи насыщенных алифатических кетонов в битумоиде омолонского сланца (образец 1): 1 — метил-*н*-алкилкетоны, 2 — симметричные и близкие к ним *н*-алканоны, 3 — сумма кетонов вышеназванных типов

Таблица 3

Выход	продуктов	полукокс	вания	слан	нцев	на	условную
	орга	ническую	maccy,	% (Bec.)		

Продукт	Образец	Образец сланца		
	1	2		
Смола	13	13		
Вода разложения	9	9		
Полукокс	55	56		
Газ+потери (по разности)	23	22		

Вследствие низкого содержания водорода в керогене и обогащенности последнего гетероатомами выход смолы на ОВ также низкий и лишь в 2 раза превышает содержание битумоида (табл. 3). Поэтому в составе смолы отражается строение относительно небольшой части керогена. Кроме того, около половины ее составляют не поддающиеся газохроматографическому анализу высокомолекулярные соединения кислотного характера (табл. 4).

Полученные смолы характеризуются пониженной плотностью и небольшим для сланцевых смол содержанием гетероатомов. По групповому химическому составу смолы полукоксования омолонских сланцев (табл. 4) и их битумоиды (табл. 2) различаются гораздо меньше обычного. Поскольку битумоиды этих сланцев сами в значительной мере являются продуктами термолиза, то их сходство со смолой искусственного катагенеза представляется закономерным.

Показатель	Образец сланца			
	1	2		
Плотность ϱ_4^{20}	0,884	0,874		
Показатель преломления n_D^{20}	1,529	1,531		
Элементный состав, % (вес.): С Н N О+S (по разности)	85,1 10,4 0,9 3,6	85,5 10,0 0,9 .3,6		
Атомное отношение Н/С	1,47	1,40		
Групповой химический состав, % (вес.):				
Углеводороды: неароматические	11	12		
одноядерные конденсированные	6 16	3 18		
Нейтральные гетероатомные соединения	9	11		
Кислотные соединения Из них эфирорастворимые фенолы	58 2	56 3		

Характеристика смол полукоксования

Заметное подобие обнаруживается и в их индивидуальном химическом составе.

Разумеется, смола полукоксования как продукт высокотемпературного воздействия, сохранивший свою низкокипящую часть, содержит больше легких компонентов. Кроме того, поскольку длинные и разветвленные алифатические заместители термически менее устойчивы, чем короткие боковые цепи нормального строения, то первые могли отщепиться уже на стадии природного катагенеза, в результате чего кероген в заметной мере потерял способность продуцировать при термолизе высшие алканы и изопреноидные УВ. Это, по-видимому, имеет место и в данном случае.

Алифатические УВ нормального строения в исследовавшихся смолах характеризуются значительным содержанием низкокипящих компонентов и сравнительно монотонным распределением по длине цепи (рис. 4): химические особенности исходного биологического материала нерастворимой частью ОВ в значительной мере утрачены. Смола из более превращенного образца 2 легче; *н*-1-алкены составляют 44 (образец 1) и 41% (образец 2) от их суммы с *н*-алканами.

В отличие от битумоидов, смолы полукоксования содержат лишь следовые количества изопреноидных алканов. Это позволяет предположить, что для нерастворимой части ОВ сланцев на данном этапе их развития изопреноидные структуры не характерны.

Алифатические кетоны исследовавшихся смол (рис. 5), как и алканы, имеют в случае образца 2 более низкий средний молекулярный вес, а также пониженный коэффициент нечетности (1,25 и 1,10, соответственно, для образцов 1 и 2). В отличие от большинства сланцевых смол и подобно битумоиду (рис. 3), метил-*н*-алкилкетоны не доминируют в низкокипящей области, распределение кетонов по длине цепи ближе к наблюдающемуся в битумоиде, чем обычно.

Еще больше это подобие проявляется в случае конденсированных ароматических УВ исследовавшихся смол, которые имеют обычный для подавляющей части сланцевых смол состав (нафталин и его простейшие алкилпроизводные, незамещенные и малозамещенные антрацен и фенантрен, аценафтен, флуорен и т. д.). Примечательно, что состав соответствующей фракции битумоидов очень близок составу фракции смолы,



Рис. 4

Распределение по длине цепи алифатических углеводородов нормального строения в смолах полукоксования омолонских сланцев (1, 2 — образец 1; 3, 4 — образец 2): 1, 3 — н-алканы, 2, 4 н-1-алкены. Концентрация дана относительно суммы н-алканов и н-1-алкенов



Число атомов углерода в молекуле кетона

Рис. 5

Распределение по длине цепи насыщенных алифатических кетонов в смолах полукоксования омолонских сланцев (a — образец 1, δ — образец 2): 1 — метил-*н*-алкилкетоны, 2 — симметричные и близкие к ним *н*-алканоны, 3 — сумма кетонов вышеназванных типов хотя есть и некоторые различия. Так, если в битумоидах трехъядерные конденсированные ароматические УВ представлены практически только фенантреном, то в смолах полукоксования фенантрен и антрацен содержатся примерно в равных количествах. Как и в битумоидах, степень замещенности конденсированных ароматических УВ в смоле полукоксования образца 2 ниже, чем в случае образца 1.

По составу фракции моноциклических ароматических УВ исследовавшиеся смолы подобны. В обоих образцах установлены гомологические ряды алкилпроизводных бензола с числом атомов углерода в боковых цепях до 17-ти и относительно монотонной кривой распределения; концентрация алкилбензолов заметно снижается после C₁₈. По максимальному числу атомов углерода в молекуле эта группа соединений соответствует *н*-алканам и кетонам смолы полукоксования и битумоида, а также жирным кислотам битумоида, что свидетельствует в пользу наличия у них общих предшественников.

Фенолы исследовавшихся смол представлены в основном оксибензолом, крезолами, ксиленолами и нафтолами.

Газообразные продукты полукоксования омолонских сланцев (табл. 5) отличаются высоким содержанием двуокиси углерода и повышенной насыщенностью углеводородной части. По величине пирогазового показателя* (17 и 35, соответственно, для образцов 1 и 2), предложенного в качестве признака генетического типа горючих сланцев [25], эти каустобиолиты следует отнести к типичным сланцам липидно-липоидной

* $P = \frac{C_n H_{2n+2}}{C_n H_{2n}} \cdot \frac{C_1}{C_2 + C_3 + C_4} \cdot \frac{100}{CO_2}$,

где $\frac{C_n H_{2n+2}}{C_n H_{2n}}$ — объемное отношение предельных и непредельных УВ в газе полукоксова-

ния, $\frac{C_1}{C_2+C_3+C_4}$ — объемное отношение метана и УВ C_2-C_4 в том же газе, CO_2 — кон-

центрация CO₂ в безвоздушном газе полукоксования (об. %). Для сланцев смешанного происхождения (диктионемовый, менилитовый и др.) *Р* составляет 100—500.

Таблица 5

Компонент	Образец с	Образец сланца		
and an inclusion of the second of the second s	1	2		
Двуокись углерода	38,4	31,0		
Окись »»	7,3	13,4		
Водород	6,4	9,4		
Углеводороды: Предельные: Метан Этан Пропан <i>Н</i> -Бутан Изобутан	26,9 8,6 3,2 1,1 0,1	28,6 7,6 2,7 1,3		
Непредельные: Этилен Пропилен Бутилены	2,6 4,2 1,2	2,1 2,8 1,1		
Отношение: Алканы : алкены $C_1 : (C_2+C_3+C_4)$	5,0 1,3	6,7 1,6		

Состав газов полукоксования*, % (об.)

* В расчете на безвоздушный газ и без сероводорода; содержание последнего в газе из образца 1 составляло 23,8 % (об.).

природы, т. е., несмотря на существенную преобразованность OB, по этому показателю происхождение омолонских сланцев в основном из жирового материала водных организмов устанавливается достаточно четко. Однако при еще более высокой градации катагенеза (при которой каустобиолит, правда, перестает быть типичным горючим сланцем) можно ожидать дальнейшего возрастания значения пирогазового показателя, и поэтому область его применения в качестве диагностического признака, по-видимому, должна ограничиваться протокатагенезом.

Катагенетическое преобразование ОВ исследовавшихся сланцев отражается в основном в следующем:

1. Содержание водорода и гетероатомов в OB, а также атомное отношение $\rm H/C$ уменьшаются.

2. Химический состав битумоидов приближается к составу смол полукоксования.

3. Содержание изопреноидных УВ в битумоиде уменьшается, величина отношения пристан : фитан возрастает.

4. Генерируется дополнительное количество насыщенных монокарбоновых кислот с коэффициентом четности, близким к единице.

5. Показатели нечетности *н*-алканов битумоида, *н*-алканов и *н*-алканонов смолы полукоксования уменьшаются.

6. Степень замещенности конденсированных ароматических УВ битумоида и смолы полукоксования снижается.

7. Плотность смолы полукоксования уменьшается, состав содержащихся в ней алифатических компонентов (алканы, кетоны) облегчается, величина отношения *н*-алканы : *н*-1-алкены возрастает.

8. Углеводородная часть газообразных продуктов полукоксования становится более насыщенной, величина отношения $C_1 : (C_2 + C_3 + C_4)$ и содержание в газе водорода возрастают.

Исследовавшиеся сланцы характеризуются также некоторым своеобразием OB, которое, по-видимому, не связано со степенью их превращенности, а является скорее отражением особенностей исходного материала для сланцеобразования, включая предполагаемую видную роль зообентоса. Это: 1) высокое содержание азота в OB, 2) в области C_{18} — C_{25} заметное преобладание среди *н*-алканов и *н*-алканонов битумоида и *н*-алканонов смолы полукоксования гомологов с нечетным числом атомов углерода в цепи, 3) высокое содержание в смоле полукоксования высокомолекулярных соединений кислотного характера, 4) преобладание дикарбоновых кислот среди жирных кислот битумоида. Последнее, однако, может быть также результатом термическо-гидролитических и окислительных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Попов Г. Г. Горючие сланцы Северо-Востока СССР. В кн.: Геология угля и горючих сланцев СССР. Т. 2. Горючие сланцы СССР. М., 1968, с. 566—568.
- 2. Иванов В. В., Клубов Б. А., Воропаев В. Н., Бакаев Г. А., Тютрин И. И. Сырьевые ресурсы для получения «синтетических» углеводородов в северозападной части Тихоокеанского пояса. — В кн.: Энергетические ресурсы Тихоокеанского региона. М., 1982, с. 77—82.
- 3. Воропаев В. Н., Щербань О. В. Литолого-битуминологическая характеристика триасовых сланцев Омолонского бассейна. — В кн.: III Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев». Тез. докл. Таллин, 1982, с. 51—52.
- 4. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, 705-713.
- 5. Уров К. Э., Листрем А. И. К характеристике органического вещества горючих сланцев Припятского месторождения Белоруссии по составу битумоида и щелочного гидролизата. — Химия тв. топлива, 1979, № 3, 97—103.

- 6. *Ажгиревич Л. Ф.* Сланценосная формация верхнего палеозоя Белоруссии. Минск, 1982.
- 7. Mathews R. T., Cook A. C., Johns R. B. Relation between n-alkane distribution and effective coalification temperatures in some Permian shales. — Geochim. cosmochim. acta, 1975, **39**, N 9, 1237—1243.
- 8. Allan J., Murchison D., Scott E., Watson S. Organic geochemistry of thermally metamorphosed fossil wood. — Fuel, 1975, 54, N 4, 283-287.
- 9. Thompson S., Eglinton G. The fractionation of a recent sediment for organic geochemical analysis. Geochim. cosmochim. acta, 1978, 42, N 2, 199—207.
- 10. Albrecht P., Vanderbroucke M., Mandengué M. Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). I. Evolution of the extractable organic matter and the formation of petroleum. Geochim. cosmochim. acta, 1976, 40, N 7, 791-799.
- Vanderbroucke M., Albrecht P., Durand B. Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). III. Comparison with early toarcian shales, Paris Basin, France. Geochim. cosmochim. acta, 1976, 40, N 9, 1241-1249.
- 12. Vitorovič D., Šaban M. Investigation of hydrocarbon components of a Yugoslav shale «bitumen». — J. Chromatogr., 1972, 65, N 1, 147-154.
- 13. Шишенина В. П., Попова Н. В., Чернова Т. Г., Телкова М. С., Морозова Р. М. К геохимии углеводородов органического вещества современных осадков. — Геохимия, 1974, № 8, 1212—1219.
- 14. Ikan R., Baedecker M. J., Kaplan I. R. Thermal alteration experiments on organic matter in recent sediments. II. Isoprenoids. Geochim. cosmochim. acta, 1975, **39**, N 2, 187—194.
- 15. Philp R. P., Brown S., Calvin M. Isoprenoid hydrocarbons produced by thermal alteration of Nostoc muscorum and Rhodopseudomonas spheroides. — Geochim. cosmochim. acta, 1978, 42, N 1, 63—68.
- 16. Уров К. Э., Листрем А. И. Сравнительная характеристика органического вещества девонского и юрского горючих сланцев Ухтинского месторождения. Химия тв. топлива, 1977, № 2, 71—77.
- 17. Уров К. Э., Листрем А. И. К характеристике органического вещества горючих сланцев Припятского месторождения Белоруссии по составу битумоида и щелочного гидролизата. Химия тв. топлива, 1979, № 3, 97—103.
- 18. Volkman J. K., Johns R. B., Gillan F. T., Perry G. J. Microbial lipids of an intertidal sediment. I. Fatty acids and hydrocarbons. Geochim. cosmochim. acta, 1980, 44, 1133—1143.
- 19. Haug P., Schnoes H. K., Burlingame A. L. Isoprenoid and dicarboxylic acids isolated from Colorado Green River shale. Science, 1967, 158, 772-773.
- 20. Simoneit B. R., Burlingame A. L. Carboxylic acids derived from Tasmanian tasmanite by extractions and kerogen oxidations. Geochim. cosmochim. acta, 1973, 37, N 3, 595—610.
- Palu V., Bondar J., Veski R., Fomina A. n-Alkanes, monocarboxylic and α,ω-dicarboxylic acids in the extract of Mandra oil shale. — Compt. rend. Acad. bulg. Sci., 1979, 32, N 4, 505-508.
- Побуль Л., Клесмент И. Исследование балхашита. 1. Состав битумоида. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, 75—83.
- Побуль Л., Клесмент И., Куузик М. Исследование органического вещества кендерлыкских горючих сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, 25—32.
- 24. Уров К. Э., Клесмент И. Р. Сравнительная геохимическая характеристика органического вещества докембрийских и нижнепалеозойских сланцев. Геохимия, 1979, № 11, 1679—1686.
- 25. Уров К. Э. О возможности определения генетического типа каустобиолита по составу газа полукоксования. В кн.: III Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев». Тез. докл., с. 177—179.

Институт химии Академии наук Эстонской ССР г. Таллин Поступила в редакцию 21.10.1983

Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт Дальневосточного научного центра Академии наук СССР г. Магадан

K. UROV, V. VOROPAYEV, A. SUMBERG

CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER OF TRIASSIC OIL SHALES OF OMOLON DEPOSIT (AN EXAMPLE OF KEROGEN CATAGENESIS)

Maturation of the oil shales investigated is accompanied by the following changes in the composition and properties of its organic matter: the content of hydrogen and heteroatoms in kerogen decreases, chemical composition of bitumen approaches that of the oil formed by thermal decomposition of the insoluble part of organic matter, the concentration of isoprenoic hydrocarbons is reduced, but the pristane: phytane ratio increases, an additional amount of saturated monocarboxylic acids is generated, carbon preference indices of aliphatic compounds and the degree of substitution of aromatic hydrocarbons in bitumen and shale oil as well as density of the latter diminish, the hydrocarbons of the oil and semicoking gas become more saturated.

Academy of Sciences of the Estonian SSR, Institute of Chemistry Tallinn North-East Integrated Research Institute of Far-Easten Scientific Center, Academy of Science of USSR Magadan