

А. Н. ЕГОРЬКОВ, Л. В. ГРИГОРЬЕВА,
Иржи МИТЕРА, Владислав КУБЕЛКА

ОЗОНИРОВАНИЕ КЕРОГЕНА ТУРОВСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

A. N. YEGORKOV, L. V. GRIGORYEVA,
Jiří MITERA, Vladislav KUBELKA

OZONIZATION OF TUROV SHALE KEROGEN

Верхнедевонские горючие сланцы (ГС) Припятского бассейна Белоруссии (Туров, Любань) интенсивно исследуются в течение двух последних десятилетий [1]. Наряду с технологическими свойствами сланцев изучается природа их органического вещества (ОВ). Так, судя по составу *n*-алканов, *n*-алкилпроизводных бензола и *n*-алканонов смолы полукоксования, делают вывод о том, что общим предшественником продуцирующих их структур керогена были жирные кислоты с длиной цепи до 16 атомов углерода [2]. Спектры ЭПР керогена туровских ГС охарактеризованы как соответствующие присутствию полисопряженных ароматических структур [3]. Ароматичность, однако, плохо согласуется с отношением Н/С, которое, согласно данным [4, 5], колеблется в интервале 1,7—2,0 (по данным [1] — 1,37). Тем не менее наличие ароматических структур в керогене припятских ГС подтверждается и составом продуктов его окисления щелочным раствором перманганата калия [6]. При этом идентифицированы в основном *n*-дикарбоновые кислоты (*n*-ДКК), подчиненное положение имеют *n*-монокрбоновые (*n*-МКК) и бензолкарбоновые кислоты и в очень малых количествах установлены алифатические трикарбоновые кислоты.

Неоднократно высказывалось мнение, что по химической природе кероген припятских сланцев в значительной мере подобен керогену кукурсита [6, 7], однако отмечено и то, что генезис белорусских ГС во многом еще неясен [8].

В публикуемой статье описано изучение продуктов озонирования керогена туровских ГС* в ледяной уксусной кислоте, которые очень информативны в случае керогена кукурсита [9, 10].

Обработкой соляной и плавиковой кислотами с последующим дебитумоидированием хлороформом получен концентрат следующего состава, % на *d*: А 26,6, С 51,6, Н 6,1, N 0,23, S_t 5,1, (Н/С)_{ат} 1,41. Значение отношения (Н/С)_{ат} для приготовленного концентрата значительно ниже приводимого в литературе [4, 5], однако оно представляется гораздо более реальным, чем рассчитанное по элементному составу необогащенного сланца, когда содержание водорода завь-

* Образец любезно предоставлен сотрудником Института торфа АН БССР В. С. Зеньковым.

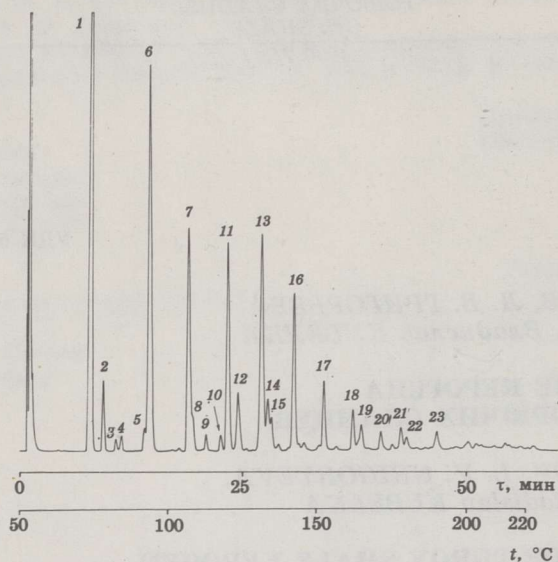


Рис. 1. Хроматограмма метиловых эфиров водорастворимых кислот: 1, 3, 6, 7, 11, 13, 16, 17, 18, 20, 22 — *n*-ДКК C₂—C₁₂, 2 — ацетоксиуксусная, 4 — серная, 8 — α -метилглутаровая, 12 — β -метоксиглутаровая, 19 — γ -лактон β -оксиадипиновой кислоты вместе с бутан-1,2,4-трикарбоновой, 21 — γ -лактон γ -оксимелиновой, 23 — то же γ -оксисуBERиновой, 5, 10 и 14 — не идентифицированы

Fig. 1. Gas chromatogram of water-soluble acids in the form of methyl esters

Выход и состав продуктов озонирования и распределение углерода керогена по продуктам

Yield, elemental composition and carbon distribution for the ozonization products

Продукты	Выход, г и % на кероген	Элементный состав, % на <i>d</i>			Распределение углерода, %
		C	H	N	
Нерастворимый в уксусной кислоте остаток	0,83 / —	6,5	0,8	—	4,2
Растворимые в уксусной кислоте*	1,98 / 107,9	Не опр.	Не опр.	Не опр.	78,8
Растворимые в воде	0,44 / 24,0	30,9	3,4	1,1	10,5
Нерастворимые в воде	1,54 / 83,9	57,2	7,2	0,9	68,3
Эфиронерастворимый остаток этерификации водорастворимых	0,16 / —	19,6	2,5	1,2	—
Концентрат метиловых эфиров водонерастворимых кислот	0,061 / 3,3	Не опр.	Не опр.	Не опр.	—
Нейтральные продукты	0,008 / 0,4	„	„	„	—

* Данные вычислены сложением соответствующих величин растворимых и нерастворимых в воде продуктов.

шает конституционная вода минералов. Это отношение тем не менее действительно достаточно высоко и близко к отношению $(H/C)_{ат}$ для керогена кукуерсита.

Озонирование концентрата, включающее восемь ступеней, проведено по методике, описанной в [11]. Выход и состав продуктов, а также распределение по ним углерода керогена приведены в таблице, данные которой свидетельствуют о практически полной деструкции керогена до растворимых и летучих продуктов, а также о переходе значительных количеств углерода керогена в растворимые продукты (78,8%). То, что выход водонерастворимых продуктов заметно превышает выход водорастворимых, вполне согласуется с достаточно большим значением отношения $(H/C)_{ат}$ для керогена, причем характерным оказался и относительно высокий выход концентрата метиловых эфиров водонерастворимых кислот, который извлекается гексаном из ацетонитрильного раствора этерифицированных водонерастворимых продуктов. Вообще, по выходу продуктов озонирования и распределению в них углерода керогена туровские ГС подобны кукуерситу [12].

Хроматограмма метиловых эфиров водорастворимых кислот, приведенная на рис. 1 (условия хроматографирования см. в [11]), содержит обычный набор кислот, характерных для водорастворимых продуктов озонирования керогена разных сланцев [13, 14]. Идентификация проведена по времени удерживания и при помощи хромато-масс-спектрометрии на приборе JEOL JMS-DX303 (70 эВ) при использовании кварцевых капиллярных колонок с фазами SPB-1 и Suprox. Масс-спектры компонентов, впервые идентифицированных в продуктах озонирования керогена, приведены на рис. 2.

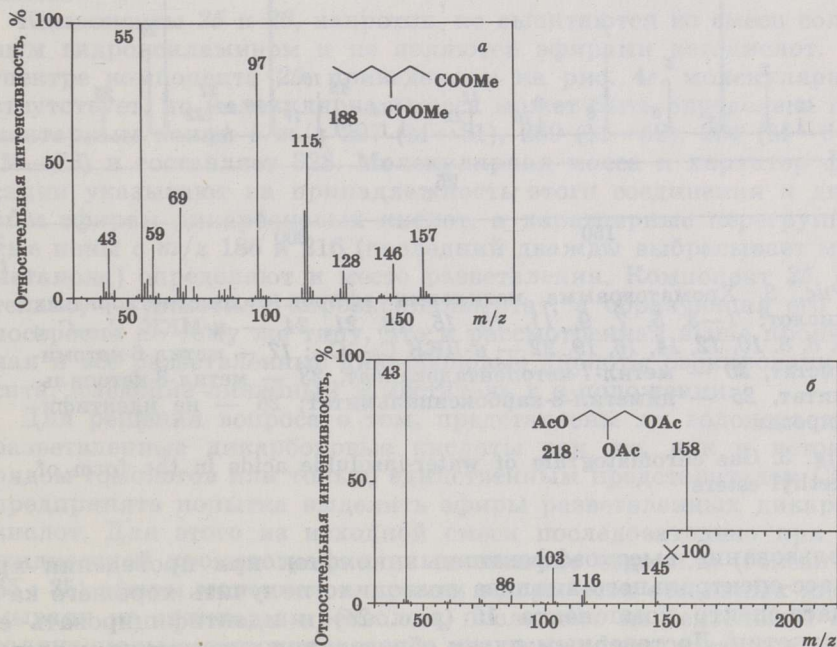


Рис. 2. Масс-спектры компонентов, впервые идентифицированных в составе метиловых эфиров водорастворимых кислот (рис. 1): а — компонент 9 (диметил-пропилсукцинат), б — компонент 15 (триацетин)

Fig. 2. Mass spectra of the components identified for the first time among the methyl esters of water-soluble acids (Fig. 1): а — No. 9 (methyl propyl succinate); б — No. 15 (triacetin)

Принадлежность приведенного на рис. 2а масс-спектра компонента 9 к диметил-пропилсукцинату определяется общим характером фрагментации [15], наличием ионов с m/z 157 — отрыв метоксила и m/z 146 — выброс пропилена (перегруппировка Мак-Лафферти). Нормальное строение заместителя устанавливается по отсутствию в масс-спектре ионов, образованных при отрыве от молекулярного иона метила. Идентифицированная кислота имеет, таким образом, неразветвленный заместитель в α -положении, то есть построена однотипно со всеми разветвленными дикарбоновыми кислотами, найденными в продуктах озонирования керогена кукерсита [9, 13, 14]. Такое строение разветвленных дикарбоновых кислот определяется возникновением продуцирующих их при озонировании структур керогена из ненасыщенных жирных кислот, превращение которых шло по полимеризационному механизму с одновременной миграцией двойных связей к углеводородному концу молекулы кислоты.

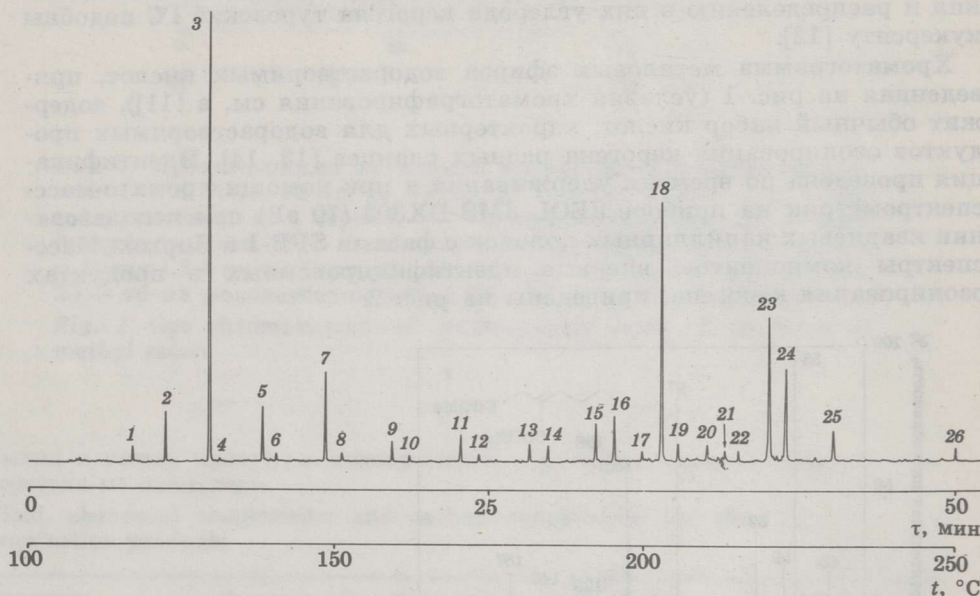


Рис. 3. Хроматограмма метиловых эфиров водонерастворимых кислот: 1—3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 18, 21, 24 — *n*-МКК C_7 — C_{18} ; 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 19, 22 — *n*-ДКК C_6 — C_{14} ; 17 — метил-6-кетомистат, 20 — метил-7-кетопентадеканат, 23 — метил-8-кетопальмитат, 25 — диметил-8-карбоксивальмитат; 26 — не идентифицирован

Fig. 3. Gas chromatogram of water-insoluble acids in the form of methyl esters

Использование высокоэффективных колонок при проведении хромато-масс-спектрального анализа позволило получить хорошего качества масс-спектр компонента 15 (рис. 2б) и идентифицировать его как триацетин. Достоверным путем образования триацетина представляется этерификация глицерина уксусной кислотой, используемой в качестве реакционной среды. Источник же глицерина назвать затруднительно: он может как образоваться при деструкции керогена, так и быть контаминантом использованных растворителей. Тем не менее присутствие триацетина в продуктах озонирования керогена обнаруживается часто, хотя сам он при этом не был идентифицирован из-за неудовлетворительного качества масс-спектра [14].

Неожиданным для керогена с достаточно высоким значением отношения $(H/C)_{ат}$ оказалось преобладание в составе водорастворимых кислот щавелевой кислоты (пик 1), что характерно для заметно ароматизированных керогенов с низким отношением $(H/C)_{ат}$. Следовательно, имеется дополнительная возможность образования в керогене туровских ГС щавелевой кислоты, что обсуждено ниже.

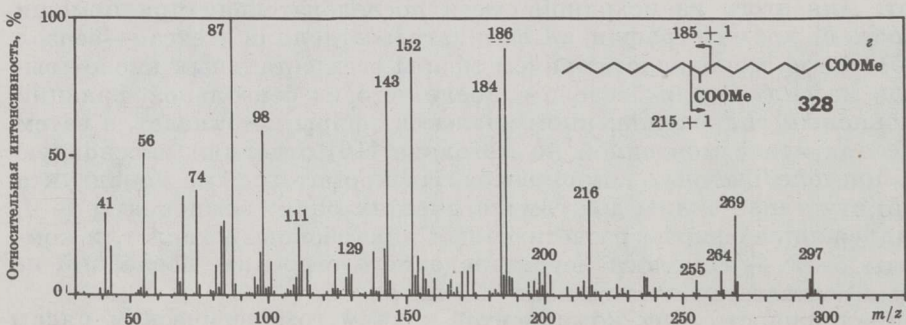
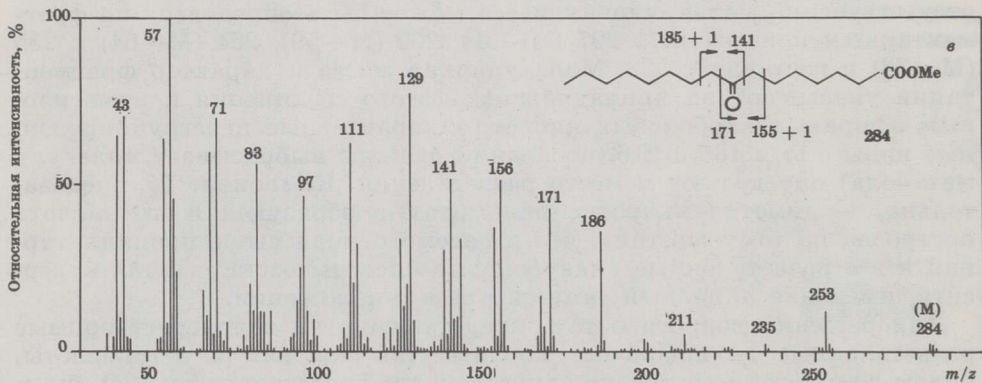
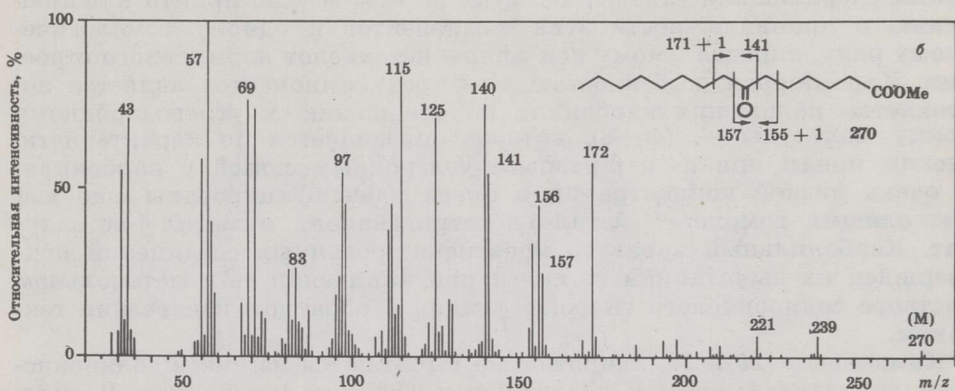
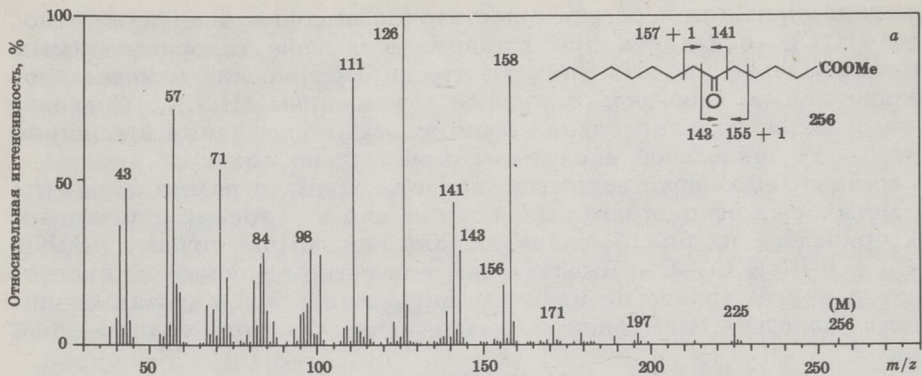
В составе водонерастворимых кислот, хроматограмма концентрата метиловых эфиров которых, полученная в условиях, описанных в [9], приведена на рис. 3, главную роль как обычно играют *n*-МКК C_7-C_{18} и *n*-ДКК C_6-C_{14} . Вместе с тем в заметном количестве присутствуют и другие, ранее не идентифицированные в продуктах озонирования керогена, компоненты, масс-спектры которых приведены на рис. 4.

В масс-спектрах компонентов 17, 20 и 23 (рис. 4а—4б) имеется молекулярный ион, значения которого, характер фрагментации [15] и время удерживания таковы, что судя по ним можно прийти к заключению о принадлежности этих компонентов к одному гомологическому ряду, определяемому как эфиры кетокислот нормального строения. Характерной особенностью всех трех компонентов является постоянство положения карбонила по отношению к углеводородному концу молекулы — $(\omega-8)$, которое определяется по характеристическим ионам при α - и β -разрыве углеродных связей у карбонила. В очень низкой концентрации в смеси идентифицированы еще два нисходящих гомолога: метил-5-кетотридеканоат и метил-4-кетолaurат. Карбонильный характер идентифицированных соединений подтвержден их вычитанием из смеси при кипячении ее в метанольном растворе солянокислого гидроксилamina и обратном извлечении гексаном.

Компоненты 25 и 26, напротив, не вычитаются из смеси солянокислым гидроксилaminом и не являются эфирами кетокислот. В масс-спектре компонента 25, приведенном на рис. 4г, молекулярный ион отсутствует, но молекулярная масса может быть определена по фрагментарным ионам с m/z 297 ($M-31$), 269 ($M-59$), 264 ($M-64$) и 255 ($M-73$) и составляет 328. Молекулярная масса и характер фрагментации указывают на принадлежность этого соединения к диметиловым эфирам дикарбоновых кислот, а характерные перегруппировочные ионы с m/z 186 и 216 (последний дважды выбрасывает молекулу метанола) определяют и место разветвления. Компонент 25, следовательно, — диметил-8-карбокcипальмитат, а образующая его кислота построена по тому же типу, что и рассмотренная выше пропилянтарная и все разветвленные дикарбоновые кислоты озонирования кукуерсита, имеющие линейный заместитель в α -положении.

Для решения вопроса о том, представлены ли водонерастворимые разветвленные дикарбоновые кислоты так же, как и кетокислоты, рядом гомологов или только единственным представителем (25), была предпринята попытка выделить эфиры разветвленных дикарбоновых кислот. Для этого из исходной смеси последовательно при помощи жидкостной хроматографии на силикагеле отделили (гексан—бензол 65 : 35) эфиры монокислот, причем эфиры всех остальных кислот вымывали из силикагеля бензолом, после чего из бензольной фракции солянокислым гидроксилaminом извлекли эфиры кетокислот, а затем в виде аддукта с мочевиной по методике [16] отделили и основную часть прямоцепочечных компонентов. На хроматограмме нааддукта (рис. 5) отчетливо видны два гомологических ряда: компоненты 1—4, принадлежащие эфирам разветвленных дикарбоновых кислот, и компоненты 5—7 — гомологи неустановленного строения, последний из которых соответствует компоненту 26 на рис. 3.

Принадлежность этих компонентов к двум гомологическим рядам



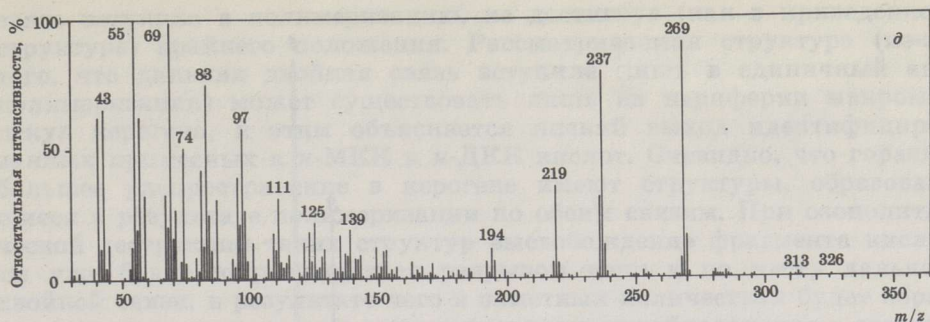


Рис. 4. Масс-спектры компонентов, впервые идентифицированных в составе метиловых эфиров водонерастворимых кислот (рис. 3): а — компонент 17 (метил-6-кетомирилат), б — 20 (метил-7-кетопентадеканат), в — 23 (метил-8-кетопальмитат), г — 25 (диметил-8-карбокспальмитат), д — 26 (не идентифицирован)

Fig. 4. Mass spectra of the components identified for the first time among the methyl esters of water-insoluble acids (Fig. 3): а — No. 17 (methyl 6-ketomyristate), б — No. 20 (methyl 7-ketopentadecanoate), в — No. 23 (methyl 8-ketopalmitate), г — No. 25 (methyl 8-carboxypalmitate), д — No. 26 (not identified)

и строение компонентов первого ряда установлено при помощи хромато-масс-спектрометрии. Несмотря на то, что компоненты второго ряда идентифицировать не удалось, их масс-спектры все же несут полезную информацию. Так, в масс-спектре последнего компонента (рис. 4д) наиболее интенсивный ион в области больших масс с m/z 269 имеет структуру депротонированного метилпальмитата, возникшего в результате отрыва бокового заместителя. К такому заключению приводит значение массы этого иона, а также механизм его дальнейшего распада с последовательным выбросом молекул метанола (m/z 237) и воды (m/z 219), характерный для эфиров разветвленных кислот [15]. У гомологов 5 и 6 аналогичные ионы имеют массы соответственно на 28 и 14 меньше.

Анализ водонерастворимых кислот, таким образом, показал, что все примесные к *n*-МКК и *n*-ДКК кислоты представлены рядами гомологов с концентрацией, увеличивающейся с ростом длины цепи и достигающей максимальных значений у компонентов с цепью в 16 атомов углерода. На первый взгляд, эта особенность состава подтверждает высказанное в [4, 17] мнение о том, что в образовании керогена припятских ГС участвовали лишь кислоты с длиной цепи в 16 атомов углерода. Однако сама структура примесных кислот указывает на иной состав исходного материала.

Главным препятствием при выведении происхождения керогена туровских ГС из кислот C_{16} является (ω -8)-положение заместителя во всех без исключения идентифицированных примесных к *n*-МКК и *n*-ДКК кислотах, а также преобладание в смеси пеларгоновой кислоты. На примере аналогичных продуктов озонирования кукурсита однозначно установлено [9], что кислоты с заместителем в положении (ω -8) образуются из структур керогена, образованных кислотами C_{18} , в то время как структуры, образованные из кислот C_{16} , дают соединения с положением заместителя (ω -6). Понятно, что это явление отражает наибольшую распространенность в природных ненасыщенных жирных кислотах положения 9 двойной связи, как в кислотах C_{18} , так и в C_{16} . Однако механизм превращения ненасыщенных жирных кислот при образовании керогена туровских сланцев явно отличается от механизма их превращения при образовании керогена кукурсита. От кислот C_{18} к структурам керогена туровских ГС, проду-

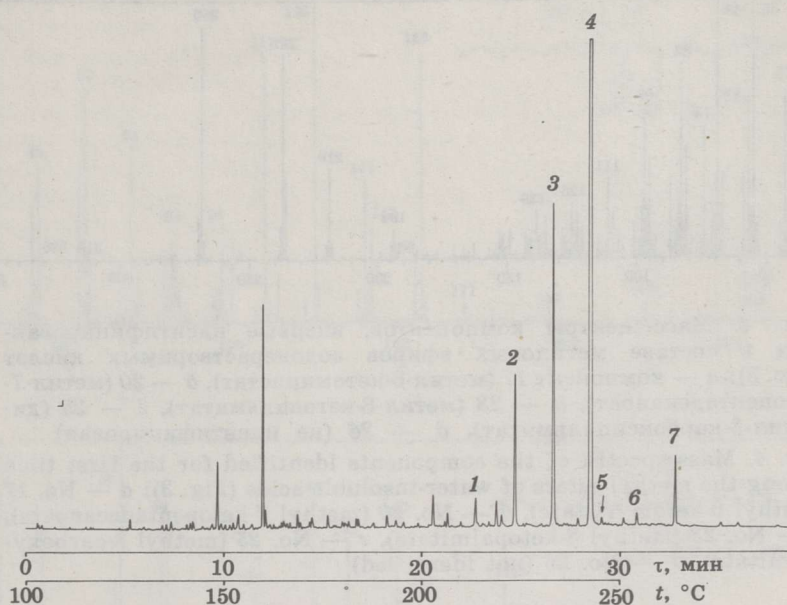
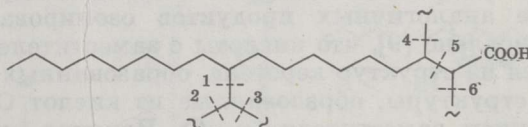


Рис. 5. Хроматограмма нонаддукта: 1—4 — эфиры кислот: 1 — 5-карбокситридекановой, 2 — 6-карбоксимиристиновой, 3 — 7-карбокспентадекановой, 4 — 8-карбоксипальмитиновой, 5—7 — гомологи неустановленного строения (компонент 7 соответствует компоненту 26 на хроматограмме рис. 3)

Fig. 5. Gas chromatogram of the urea non-adduct fraction

цирующим при озонировании кислоты с длиной цепи в 16 атомов углерода, можно прийти лишь допустив связывание исходных кислот вблизи карбоксила (в α - или β -положении, или в обоих), причиной чего может быть, например, затронутость материнских кислот бактериальной деградацией. Однако более вероятным представляется возникновение этих структур из кислоты C_{18} с двумя двойными связями в положениях 6 и 9, превращение которой при керогенообразовании осуществлялось по пути полимеризации с одновременной миграцией ближней двойной связи к карбоксилу. Идентифицированные кислоты при этом образовались при озонолитическом распаде структуры, возникшей в том случае, когда сместившаяся к карбоксилу двойная связь заподимеризовалась, а дальняя вступила лишь в единичный акт полимеризации (алкилирование):



Озонолитический разрыв примыкающих к третичным атомам углерода связей 1, 4 и 5 в приведенной структуре ведет к образованию 8-кетопальмитиновой кислоты, а разрыв связей 2—4 и 5 — к образованию 8-карбоксипальмитиновой кислоты. Гомологи с меньшей длиной цепи образуются из структур, в которых мигрирующая двойная

связь вступила в полимеризацию, не достигнув (как в приведенной структуре) крайнего положения. Рассматриваемая структура (из-за того, что дальняя двойная связь вступила лишь в единственный акт полимеризации) может существовать лишь на периферии макромолекул керогена, и этим объясняется низкий выход идентифицированных примесных к *n*-МКК и *n*-ДКК кислот. Очевидно, что гораздо большее распространение в керогене имеют структуры, образовавшиеся в результате полимеризации по обоим связям. При озонолитической деструкции таких структур высвобождение фрагмента кислоты уже будет сопровождаться разрывом цепи и по месту дальней двойной связи, в результате чего в заметных количествах будет образовываться пеларгоновая кислота, как раз и преобладающая в составе водонерастворимых кислот.

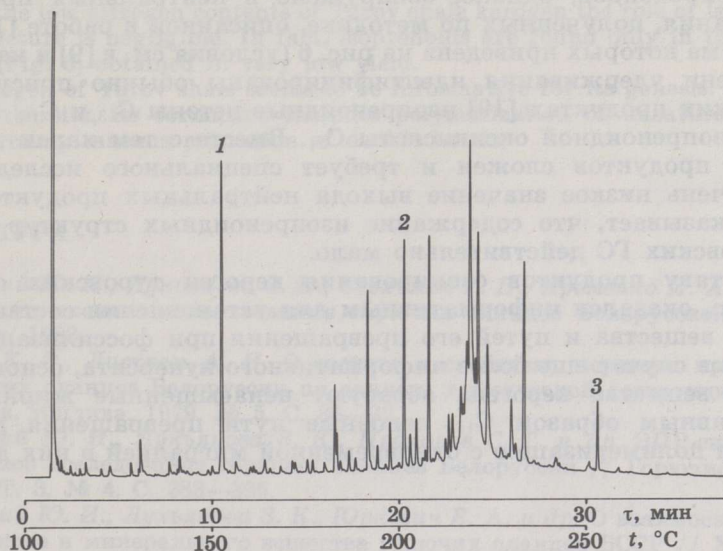


Рис. 6. Хроматограмма нейтральных продуктов: 1 и 2 — изопреноидные кетоны C_{13} и C_{18} , 3 — лактон изопреноидной оксикислоты C_{21}

Fig. 6. Gas chromatogram of neutral products

Высвобождение фрагмента материнской кислоты при озонолитической деструкции приведенной структуры возможно также при разрыве связей 5 и 6. Высвобождаемым при этом фрагментом будет щавелевая кислота, и рассматриваемый случай демонстрирует возможность образования щавелевой кислоты из неароматических структур, о чем уже было сказано выше. Подтверждением того, что щавелевая кислота в случае туровских ГС берет свое основное начало не из ароматических структур, служит отсутствие в составе водорастворимых кислот пировиноградной кислоты, которая образуется из метилзамещенных ароматических колец и в составе водорастворимых продуктов озонирования ароматизированных керогенов всегда сопровождается щавелевую [13]. Очевидно также, что при образовании керогена туровских сланцев не протекало декарбоксилирование материнских кислот, — вывод, аналогичный сделанному в отношении кукерсита на основании изучения продуктов его озонирования [10].

Представляется очевидным, что в направлении к карбоксилу миграция двойных связей осуществляется и в мононенасыщенных материнских кислотах. При полимеризации таких кислот образуются

структуры, термический распад которых при сдвиге двойной связи в крайнее положение способен привести к образованию повышенных количеств *n*-алкана C_{15} и *n*-алкена-1 C_{14} , дающих концентрационные максимумы в составе продуктов термоллиза [2]. При этом нет необходимости выходить за рамки предложенного механизма [18], объясняющего образование *n*-алкана при разрыве α -связи у разветвления, а *n*-алкена-1 — β -связи.

Подобие керогена припятских ГС керогену кукерсита, выражающееся помимо прочего и в низком содержании азота, не позволяет ожидать высокого содержания в первом изопреноидных структур. Действительно, в составе рассмотренных выше продуктов озонирования изопреноидные компоненты отсутствуют, но небольшое количество изопренанов все-таки установлено в смоле полукоксования [4]. Присутствие изопреноидов, однако, обнаружено в нейтральных продуктах озонирования, полученных по методике, описанной в работе [19], хроматограмма которых приведена на рис. 6 (условия см. в [9] и на рис. 6). По времени удерживания идентифицированы обычно присутствующие в таких продуктах [19] изопреноидные кетоны C_{13} и C_{18} , а также лактон изопреноидной оксикислоты C_{21} . Вместе с тем характер нейтральных продуктов сложен и требует специального исследования, однако очень низкое значение выхода нейтральных продуктов (таблица) показывает, что содержание изопреноидных структур в керогене туровских ГС действительно мало.

По составу продуктов озонирования кероген туровских сланцев, как видно, оказался информативным для установления состава материнского вещества и путей его превращения при фоссилизации. Так же, как и в случае еще более информативного кукерсита, основу материнского вещества керогена образуют ненасыщенные жирные кислоты, главным образом C_{18} , основные пути превращения которых включали полимеризацию с одновременной миграцией в них двойных связей.

SUMMARY

The kerogen of Upper Devonian Turov shale (Pripyat basin, Byelorussia) is believed to be parent of that of kukersite, however, its genesis is still unclear. The composition of hydrocarbons present in semicoking tar, as well as that of acids from alkaline permanganate oxidation are interpreted so that the main precursor of Pripyat kerogen were fatty acids with up to 16 carbon atoms in the chain. In this paper, the Turov shale kerogen is studied by acetic acid ozonization, a very informative method for elucidating kerogen genesis as shown in the case of kukersite.

An almost complete degradation of Turov shale kerogen into volatile and soluble products was achieved by an 8-step ozonization of the kerogen concentrate, the total content of kerogen carbon obtained in the soluble products being 78.8 % (Table). The ozonization products were analysed by gas-liquid chromatography and mass spectrometry.

The gas chromatogram of water-soluble acids in the form of methyl esters is shown in Fig. 1 and mass spectra of the components identified for the first time (methyl propyl succinate and triacetin) are presented in Fig. 2. The other components usually present in water-soluble products of various kerogens belong to aliphatic *n*-dicarboxylic acids, branched dicarboxylic, methoxy, lactono and other acids. However, the predominance of oxalic acid is surprising for the kerogen with a relatively high atomic ratio (1.41). It suggests that this acid arises not only from degradation of aromatic rings but also from the other fragments of kerogen structure.

More informative components for the genesis of Turov shale kerogen are water-insoluble acids whose gas chromatogram is shown in Fig. 3. The mass spectra of all components which do not belong to the esters of *n*-mono- and

n-dicarboxylic acids are presented in Fig. 4. An attempt was made to separate branched dicarboxylic acid esters from the mixture of water-insoluble acid esters by liquid chromatography and by a reaction with hydroxylamine hydrochloride and urea clathration. A gas chromatogram of the urea non-adduct fraction is shown in Fig. 5. Mass spectral data of the starting mixture and non-adduct fraction suggest that the components which are not esters of *n*-mono- and *n*-dicarboxylic acids belong to the series of (ω -8)-keto acids, (ω -8)-carboxy acids and unidentified homologs with a maximum chain length of 16 carbon atoms in all cases and concentration increasing with chain length.

The (ω -8)-position of substituent in all the components identified suggests that the main precursor of Turov kerogen were unsaturated fatty acids C_{18} which in the case of diunsaturated ones had a double bond in the proximate part. Polymerization of such acids with simultaneous migration of the proximate double bond to the carboxyl group may lead to structures affording the acids identified, as well as oxalic acid as a result of ozonization.

Due to the low nitrogen contents of Turov shale kerogen the role of isoprenoids in its structure is negligible. In fact, isoprenoids are found only in the neutral products (Fig. 6) obtained in very low yield.

The kerogen of Turov shale seems to be informative for its genesis. As in the case of kukersite, its formation includes polymerization of unsaturated fatty acids with simultaneous migration of double bonds.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Стельмах Г. П., Яременко И. А. Проблемы комплексного использования горючих сланцев Белорусской ССР. — Минск, 1983.
2. Уров К. Э., Листрем А. И. О составе и свойствах керогена припятских горючих сланцев Белоруссии по данным термической деструкции // Химия тв. топлива. 1979. № 5. С. 86—92.
3. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Прохоров С. Г. и др. ЭПР-спектроскопическое исследование горючих сланцев Белоруссии // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 4. С. 383—395.
4. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Юркевич Е. А. и др. О взаимосвязи органического и минерального вещества горючих сланцев БССР // Химия тв. топлива. 1984. № 6. С. 132—136.
5. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Макеева Г. П. и др. Битумоиды горючих сланцев Туровского месторождения Белорусской ССР // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 2. С. 169—173.
6. Уров К. Э., Клесмент И. Р., Побуль Л. Я. и др. Новые данные об органическом веществе верхнедевонских горючих сланцев Белоруссии // Там же. 1985. Т. 2, № 1. С. 41—56.
7. Уров К. Э., Листрем А. И., Лахе Л. А. Припятский сланец Белоруссии — аналог кукурсита // Горючие сланцы / ЭстНИИТИ. 1977. № 9. С. 1—8.
8. Клесмент И. Р. О генезисе прибалтийских горючих сланцев // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 1. С. 12—32.
9. Егорьков А. Н., Митера И. Состав водонерастворимых кислот озонирования керогена кукурсита // Там же. 1988. Т. 5, № 2. С. 160—176.
10. Егорьков А. Н. Превращение жирных кислот при образовании керогена кукурсита // Там же. № 3. С. 234—244.
11. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П. Озонирование керогена параибского сланца // Химия тв. топлива. 1983. № 5. С. 48—52.
12. Егорьков А. Н., Кутуев Р. Х., Яковлев В. И. Высшие моно- и дикарбоновые кислоты в продуктах озонирования некоторых керогенов // Там же. 1979. № 4. С. 122—127.
13. Егорьков А. Н., Митера И., Соловейчик И. П. Водорастворимые кислоты озонирования некоторых керогенов // Там же. 1982. № 3. С. 90—95.
14. Великова Т. Д., Егорьков А. Н. Состав водорастворимых продуктов глубокого озонирования керогена кукурсита // Там же. 1986. № 2. С. 82—88.
15. Ryhage R., Stenhagen E. Mass spectrometry of long-chain esters // Mass Spectrometry of Organic Ions / Ed. F. W. McLafferty. New York, 1963. P. 399—452.

16. *Van den Berg M. L. J.* Some investigations on the chemical nature of kerogen. Ph. D. thesis, Technische Hogeschool, Delft. Culemborg: Drukkerij Princo, 1975.
17. *Клесмент И. Р., Бондарь Е. Б.* Биогеохимические аспекты эволюции сапропелитов по данным молекулярной палеонтологии // Горючие сланцы. 1988. Т. 5, № 2. С. 129—146.
18. *Клесмент И. Р.* Об образовании парафинов и олефинов при низкотемпературном разложении эстонского горючего сланца-кукерсита // Химия тв. топлива. 1973. № 3. С. 112—118.
19. *Григорьева Л. В., Егорьков А. Н., Митера И. и др.* Озонирование керогена перелюбского сланца // Там же. 1989. № 6. С. 83—90.

*Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета*

*Пражский химико-технологический
институт (ЧСФР)*

*Leningrad Lensoviet
Institute of Technology
Prague Institute of Chemical Technology
(Czecho-Slovakia)*

*Представил И. П. Эпик
Поступила в редакцию
19.03.90*

*Presented by I. Opik
Received 19.03.90*