

<https://doi.org/10.3176/oil.1985.1.02>

УДК 553.983(474.2) : 550.43

И. Р. КЛЕСМЕНТ

О ГЕНЕЗИСЕ ПРИБАЛТИЙСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Прибалтийские диктионемовые и кукерситовые горючие сланцы являются редкими представителями концентрированных форм фоссилизованного органического вещества (ОВ), образовавшегося в нижнем палеозое — соответственно в нижнем и среднем ордовике. Они никогда не погружались на большую глубину, не подвергались воздействию высоких температур и не были затронуты тектоническими и катагенетическими процессами [1, 2]. Под действием ледников слои, покрывавшие сланцы, в последующие геологические эпохи были размыты, и сланцы оказались расположенными близко к поверхности. Так как после литификации отложений ОВ сланцев не подвергалось дальнейшему изменению, оно несет достоверную информацию о составе исходного биологического вещества и о фациальных условиях седиментации и диагенеза.

Генезис прибалтийских сланцев изучается уже более 60 лет. По данным многих исследователей, кукерсит представляет собой редкое исключение среди других каустобиолитов сапропелитового типа. Его особенности — высокая «нечетность» парафиновых цепей в структуре ОВ, наличие структур, преобразующихся при нагревании в алкилрезорцины, и некоторые другие свойства — подтверждают, что фрагменты исходного биологического вещества сохранились в кукерсите лучше, чем в других исследованных нами сапропелитах из более чем 40 месторождений.

Образование кукерсита и диктионемовых сланцев (ДС) разделяет короткий в геологическом смысле промежуток времени. Достоверно известно также, что они имели общий главный источник образования — синезеленые водоросли (цианобактерии). Но, несмотря на это, кукерсит и ДС существенно различаются: ОВ диктионемовых сланцев сильно превращено микробиологическими процессами [3]. По диагенетической превращенности кукерсит располагается в начале фоссилизационного ряда горючих сланцев, а ДС — в его конце. Высокопревращенных сланцев, подобных диктионемовым, известно немало, но ДС, благодаря высокой рудоносности, имеют в глобальной седиментационной истории особое значение [4]. Однако они пока слабо изучены, и в их генезисе много неизвестного.

За последнее десятилетие накопились новые данные о структуре прибалтийских кукерсита и ДС. Настоящая работа является попыткой объяснить особенности ОВ этих сланцев фациальными условиями образования. В ней рассматривается связь между ОВ и минеральной частью сланцев, причем кукерситу как более изученному уделяется больше внимания.

Приведем основные итоги изучения генезиса кукерсита. В 1917 г. М. Д. Залесский показал, что ОВ кукерсита состоит из регулярных сферических комочков размерами 20—50 мкм, образующих колонии, и предположил, что эти форменные элементы являются остатками морских водорослей *Cloecapsamorpha prisca* [5]. С того времени авто-

ры многочисленных публикаций, ссылаясь на эти данные, рассматривают кукерсит как единственный сапропелит, который состоит из хорошо сохранившихся остатков водорослей. Проведенные в 1970-х гг. электронномикроскопические исследования [6, 7] как будто подтвердили гипотезу М. Д. Залесского, которая в 50-х гг. подвергалась критике со стороны нескольких исследователей [8—10], считавших, что биологические и физико-химические процессы преобразования исходного ОВ в ходе накопления и диагенеза неизбежно разрушили бы структуры бескелетных водорослей. Общее мнение этих авторов таково: первичное ОВ подверглось в окислительной среде сильному изменению, его нестабильные составляющие израсходовались, при этом образовался коллоид, который коагулировал в капли, ошибочно принятые М. Д. Залесским и другими исследователями за остатки синезеленых водорослей.

Кукерсит считают пока единственным горючим сланцем, седиментация и первая стадия литификации которого проходила в окислительной среде. Уже в 20-х гг. А. Эпик показал, что в кукерсите имеются петрифицированные ходы илоедов, а также остатки других типов придонной фауны, которые могли существовать только в присутствии свободного кислорода [1].

По утверждениям многих геологов, кукерсит является аллохтонным, т. е. его ОВ образовалось не в месте теперешнего залегания кукерсита, а южнее — в пределах современной Польши. Впервые эту мысль высказал А. Эпик [1], затем к нему присоединился С. С. Бауков [2]. Оба указывают на то, что присутствующие в кукерсите песок и глинистый материал очень тонкозернистые (менее 50 мкм) и имеют явно аллохтонное происхождение, а карбонатный материал крупный (более 200 мкм), состоит из органического детрита и имеет автохтонное происхождение. К тому же ОВ связано больше с глинистым материалом, чем с карбонатным [2]. Предположительно, ОВ кукерсита и глины были прочно связаны и вместе транспортированы водными потоками в место залегания.

Многие геохимики высказывали мнение о том, что сапропелевое вещество при диагенезе проходит окислительную стадию, но конкретно этот факт установлен только для кукерсита. Дело в том, что система мелкодисперсное ОВ—кислород очень неравновесна и реакционно-способна, и в случае иловой фазы, когда вода движется медленно, кислород расходуется быстро и возникают анаэробные условия.

При образовании кукерсита окислительные условия могли сохраниться только в том случае, если ОВ было инертным, нереакционно-способным, т. е. не содержало реакционноспособных углеводов и белков. Восстановительную среду создают в основном сульфатвосстанавливающие бактерии, причем в качестве источника углерода и энергетического материала этим микроорганизмам требуются относительно простые и реакционноспособные углеводы и белки [11]. Эти группы соединений могли быть израсходованы при длительном, хорошем контакте с кислородом, который легко осуществляется в водном потоке при аллохтонном осадкообразовании. Следовательно, окислительные условия при образовании кукерсита обусловлены тем, что он является аллохтонным.

Генезис ДС обычно характеризуют восстановительными или сильно восстановительными условиями, так как в иловой фазе, после израсходования сульфатов, литификация проходила в присутствии сероводорода, в результате чего образовался пирит и произошло осернение сланцев. Кукерсит же образовался в присутствии кислорода, поэтому восстановления сульфатов не происходило и ОВ осернялось в меньшей степени [12].

Теперь укажем на одно большое противоречие, которому обычно не уделяют внимания: кукурсит образовался в окислительных условиях, ДС — в восстановительных, но, несмотря на это, ОВ диктионемовых сланцев более окислено (содержит больше кислорода и серы) и дегидрировано (имеет более низкое отношение Н/С), что обуславливает низкий выход смолы полукоксования из ДС. Причина в том, что при восстановлении сульфатов, кроме расщедования ОВ на окисление с образованием CO_2 , имеет место также прямое присоединение кислорода сульфатов к ОВ: ОВ всех сланцев, участвующее в восстановлении сульфатов, всегда содержит много кислорода [3, 12].

Рассмотрим далее отдельные специфические свойства кукурсита и покажем, что все они обусловлены окислительными условиями седиментации и аллохтонным происхождением. Для сравнения возьмем ДС, который по свойствам более близок к обычным горючим сланцам (табл. 1 и 2).

Кукурсит исключительно богат органическим веществом, минеральная составляющая которого в основном карбонатная. Горючих сланцев, подобных ДС, т. е. с 15—20-процентным содержанием ОВ и алюмосиликатной минеральной частью, известно много (менилитовые, кендерлыкские и т. д.). Поскольку адсорбционные свойства алюмосиликатов сильнее, чем у карбонатов, в сланцах любого месторождения концентрация ОВ тем выше, чем больше процент глинистого материала [13]. Эта закономерность прослеживается в случае кукурсита, в рабочих пластах которого терригенного материала (тонкодисперсные песок и глина в приблизительно равных количествах) значительно больше, чем в переслаивающихся пакки кукурсита слоях известняка (в среднем 15 и 8% соответственно).

Высокое содержание ОВ в кукурсите объясняется, в первую очередь, его аллохтонным происхождением: при транспортировке к месту оседания, расположенному далеко от береговой линии, более крупный терригенный материал, который был тяжелее ОВ, осел по пути, а из глин сохранилась лишь часть, адсорбированная на ОВ. При этом, конечно, приток ОВ к месту седиментации должен был быть медленным, а глубина воды на месте седиментации больше, чем на пути

Таблица 1

Сравнительная характеристика кукурсита и диктионемовых сланцев

Показатель	Кукурсит	Диктионемовый сланец
Возраст, млн. лет	460	480
Минеральное вещество	Карбонаты	Алюмосиликаты
Содержание Re, Mo	Низкое	Высокое
Содержание органического вещества в породе, %	20—60	15—20
Органическое вещество		
Содержание S+N+O, %	12—14	17—25
Содержание битумоидов, %	0,6	2—3,5
Выход смолы полукоксования, %	60—70	10—20
Атомное отношение Н/С	1,44	1,22
Диagenетическая превращенность	Незначительная	Высокая
Содержание изопреновых структур	Незначительное	Умеренное
Наличие порфиринов	Отсутствуют	Много
$\delta^{13}C$, ‰	-32	-29

Состав кукурсита и диктионемовых сланцев, %

Показатель	Кукурсит	Диктионемовый сланец
Органическое вещество		
C	74—78	67—75
H	9,3—9,9	7,4—7,6
N	0,3—0,4	1,9—3,6
S	1,6—1,9	2,0—2,8
O	9—11	12—19
Минеральное вещество		
SiO ₂	19—27	60—64
Al ₂ O ₃	4—5	12—20
Fe ₂ O ₃	1,4—6	2,6—7
K ₂ O	2,1—2,7	6—8
Na ₂ O	0,2—0,3	0,2—2,0
MgO	1,5—5	0,7—1,7
CaO	30—37	0,7—1,3
CO ₂	27—31	0,3—0,9
P ₂ O ₅	—	3,2—7
FeS ₂	1,5—3	2,3—8
SO ₃	0,2—0,6	0,7—1,4

транспортировки. По общепринятому мнению, образование формации кукурсита протекало очень долго: от нескольких миллионов до 20 млн. лет. Предполагается, что сантиметровый слой кукурсита формировался 3 тыс. лет, т. е. в 4—200 раз медленнее, чем в пластах сланцев Припятского бассейна [14]. Неудивительно поэтому, что кукурсит обогащается легче, чем другие сланцы, ведь его основная минеральная часть (карбонаты) автохтонна и не имеет никакой связи с ОВ.

Давно известно, что в ДС много редких металлов, в то время как в кукурсите они практически отсутствуют. Содержание молибдена, рения и ванадия в ДС в 10—100 раз превышает кларковые значения [15], при этом металлы связаны в основном с ОВ [13, 15, 16]. Отсутствие металлов в кукурсите свидетельствует о том, что в живом планктоне они не накапливаются. Эти металлы образуют малорастворимые соединения при низкой валентности; доказано, что их концентрирование происходит на сероводородном барьере в иловой фазе. В ДС они, вероятно, объединены с ОВ в хелатные комплексы, легко образуемые поливалентными металлами и ОВ, если в последнем кислород- или серосодержащие функциональные группы расположены попарно и на небольшом расстоянии одна от другой. Эти функциональные группы образуются в результате окислительного действия сульфатов.

Основное исходное биологическое вещество fossilized ОВ сапропелитового типа — это липиды водорослей, особенно их жирнокислотная часть. При fossilization кислоты декарбоксилируются, и их углеродные цепи непосредственно связываются с керогеном углерод—углеродной связью [17], в результате чего алифатические цепи жирных кислот, содержавших четное число углеродных атомов, в структуре керогена имеют нечетное их число. Кукурсит — один из сланцев, в которых нечетные цепи хорошо сохранились.

На рис. 1 представлено предполагаемое распределение углеродных цепей в кукурсите по длине (определено методом термической деструкции [18]). Длинные цепи содержат преимущественно 13, 15 и 17 атомов углерода, они образовались из насыщенных кислот C₁₄, C₁₆ и C₁₈. Более короткие цепи C₇—C₁₀ являются фрагментами ненасыщен-

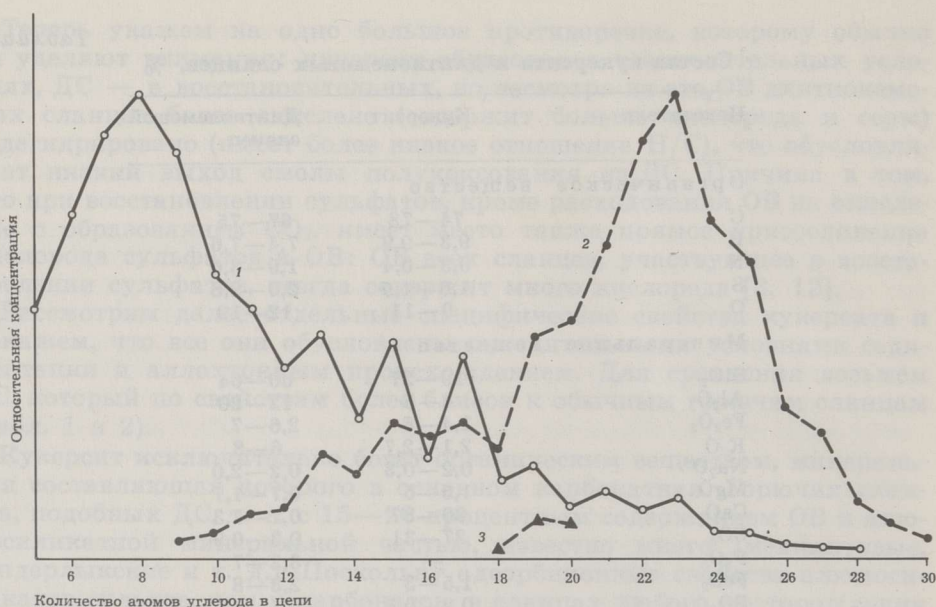


Рис. 1

Состав алифатических углеводородных цепей в структуре ОВ кукурсита: 1 — *n*-парафиновые цепи в нерастворимом ОВ, 2 — *n*-парафины, 3 — ациклические изопреноиды в битумоиде

ных кислот. В нерастворимом ОВ диктионемовых сланцев (см. рис. 2) преобладания нечетных цепей не наблюдается, хотя предшественниками этого сланца, по всей вероятности, были те же синезеленые водоросли. Монотонное изменение длины цепей ОВ — признак деятельности бактерий: сульфатвосстанавливающие бактерии расходовали при диагенезе часть *n*-алкановых цепей; другая часть цепей была ими неселективно синтезирована, что привело к потере «нечетности». Структура нерастворимого ОВ кукурсита влияния деятельности бактерий не отражает.

В ОВ кукурсита чрезвычайно мало (менее 1%) растворимых веществ — битумоидов. В ДС их содержание обычное — 2—3,5%, *n*-парафины битумоида и парафиновые цепи в структуре нерастворимого ОВ близки по составу (см. рис. 2). Видимо, в ходе транспортировки исходного материала кукурсита происходили реакции его уплотнения — фоссилизации. При низком содержании битумоида (как в случае кукурсита) состав его существенно отличается от состава нерастворимого ОВ (см. состав углеводородов битумоида кукурсита на рис. 1). Несомненно, битумоид состоит из материала, который трудно превращается в кероген — высокомолекулярное вещество [19]. В ходе длительного пребывания частиц протокерогена во взвешенном состоянии низкомолекулярные компоненты диффундировали из них в окружающую среду и таким образом потерялись.

Во всех фотосинтезирующих растениях так же, как и в фитопланктоне, присутствует хлорофилл, продукты расщепления которого — фитольная боковая цепь и порфириновое ядро — переходят в мертвое, фоссилизированное вещество. Остатки фитола в виде разветвленных ациклических изопреновых углеводородов пристана и фитана (iC_{19} и iC_{20}) присутствуют в битумоиде ДС в обычных для горючих сланцев количествах. В битумоиде кукурсита их гораздо меньше, особенно в пересчете на общее количество ОВ.

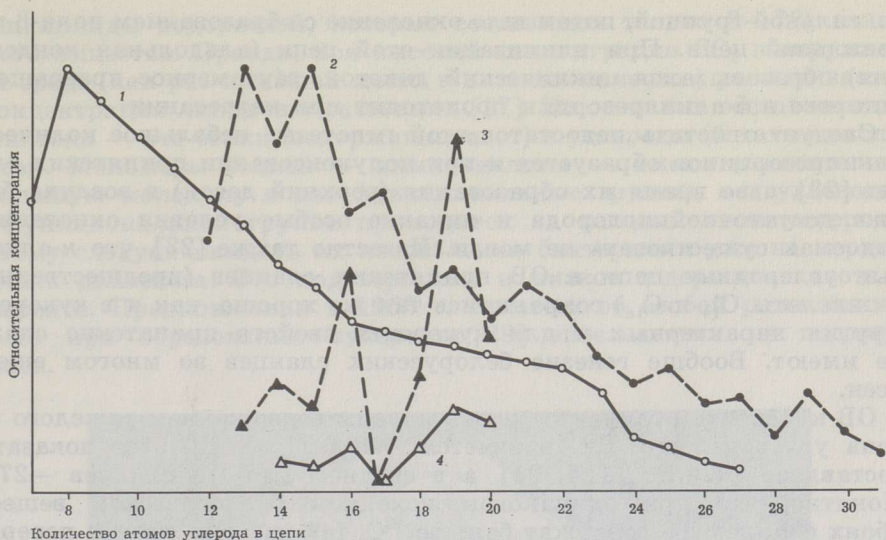


Рис. 2

Состав алифатических углеводородных цепей в структуре ОВ диктионемовых сланцев. Обозначения 1—3 те же, что на рис. 1, 4 — состав ациклических изопреноидных цепей в структуре нерастворимого ОВ, определенный методом термической деструкции

Фитольная цепь (фитол) не имеет карбоксильной группы, не способна образовывать β -карбонильную группу (разветвление в 3-положении) и поэтому не может переходить в структуру керогена путем конденсации по Михаэлису, предложенным нами в работе [17]. В битумоиде кукерсита изопреновых углеводородов гораздо меньше, чем в битумоидах других сланцев, вероятно, из-за низкой температуры кипения.

Циклическая часть хлорофилла — порфириновое (тетрапиррольное) ядро в виде ванадиевых и никелевых комплексов — в значительных количествах присутствует в ДС, но полностью отсутствует в кукерсите [20]. Причина в том, что порфирины легко разрушаются под действием молекулярного кислорода, но относительно устойчивы к окислению сульфатами [21]. Поэтому все сернистые сланцы, проходящие стадию сульфатредукции, содержат порфирины.

Наверное, самой характерной особенностью кукерсита является наличие структур, образующих при термической деструкции большое количество фенолов (25—30% от смолы), среди которых уникальны 5-алкилрезорцины (до 10% от смолы). Все другие сланцы (в том числе и ДС), за исключением припятских сланцев БССР, при полукоксовании образуют смолу, которая содержит 3—5% фенолов, состоящих из простых низкокипящих гомологов оксибензола.

В работе [17] выдвинута гипотеза, согласно которой образование алкилрезорциновых структур или их предшественников было обусловлено окислительными условиями керогенообразования и низкой концентрацией кислорода (менее 1%) в атмосфере нижнего палеозоя [22], вследствие чего в атмосфере отсутствовал озоновый экран и ультрафиолетовая радиация проникала в водоемы, создавая там особые окислительные условия. Согласно этой гипотезе, исходными биологическими веществами для образования резорцинов были полиненасыщенные жирные кислоты C_{20} , C_{22} и C_{24} (парафиновые цепи кукерсита образовались из кислот C_{14} , C_{16} и C_{18}). Превращение этих кислот началось с изомеризации двойных связей в сопряжении с кар-

боксильной группой, потом шло окисление с образованием поли- β -карбонильной цепи. При циклизации этой цепи (альдольная конденсация) образовывался циклический дикетон, таутомерное превращение которого в 5-алкилрезорцин происходит при нагревании.

Следует отметить недостаток этой гипотезы: небольшое количество алкилрезорцинов образуется и при полукоксовании припятских сланцев [23], а во время их образования (верхний девон) в воздухе было уже достаточно кислорода и никакие особые условия окисления в водоемах существовать не могли. Известно также [23], что *n*-алкановые углеродные цепи в ОВ припятских сланцев (предшественники — кислоты C_{14} и C_{16}) сохранились так же хорошо, как и в кукурсите. Других характерных и для кукурсита свойств припятские сланцы не имеют. Вообще генезис белорусских сланцев во многом еще не ясен.

ОВ кукурсита отличается очень низким содержанием тяжелого изотопа углерода: его $\delta^{13}C$ равняется $-32,0\text{‰}$. У ДС этот показатель составляет $-29,2\text{‰}$ [24, 25], а в среднем для ОВ сланцев -27‰ . Понятно, что при одинаковом исходном биологическом веществе обоих сланцев ДС содержат больше ^{13}C , так как они сильно переработаны микроорганизмами, а бактерии используют в первую очередь легкий изотоп углерода ^{12}C . В истории Земли среднее значение $\delta^{13}C$ весьма постоянно: -25‰ [26], и только в нижнем палеозое, т. е. именно во время образования прибалтийских сланцев, наблюдается его уменьшение до -27‰ . Однако этого еще недостаточно для объяснения того, почему в ОВ указанных сланцев легких изотопов больше. Известно [27], что при существенном увеличении концентрации CO_2 в атмосфере возрастает и доля легких изотопов углерода в фотосинтезирующих растениях. Липидная фракция синезеленых водорослей (главным образом жирные кислоты) имеет $\delta^{13}C$ от -29 до -30‰ [28]. Легкий изотопный состав углерода ОВ прибалтийских сланцев подтверждает, что они образовались в основном из липидов, но особенно низкое значение $\delta^{13}C$ обуславливали еще и другие, пока неизвестные факторы.

Обратимся вновь к форменным элементам кукурсита. Как мы уже отмечали, электронномикроскопические исследования [6, 7], с одной стороны, как будто подтвердили наличие в кукурсите хорошо сохранившихся колоний водорослей. Но, с другой стороны, их форма напоминает химикам известную систему «масло в воде». Отметим, что планктон содержит более 90% воды, а сухой массы фоссилизуется менее 1%. Объем же фоссилизированного остатка составляет менее 0,1% первоначального объема планктона. Кроме того, следует учитывать и аллохтонное происхождение кукурсита, а также то, что при транспортировке в водном потоке протокероген подвергается механическому воздействию. В таких условиях вряд ли было возможным сохранение исходных форм.

Элементный состав ОВ кукурсита близок к составу ненасыщенных жирных кислот, которые, судя по многим показателям, были его предшественниками. Эти кислоты (и их глицериды) при $18-20^\circ C$ являются вязкими жидкостями и под влиянием поверхностного натяжения образуют в воде округлые комочки, подобные форменным элементам ОВ кукурсита (см. рис. 3). Скорее всего, во время движения протокерогена к месту седиментации в нем произошли все реакции керогенообразования (декарбоксилирование, полимеризация, окисление), и на месте оседал уже консолидированный материал, который сохранил форму частиц, находившихся в полужидком состоянии.

Химический состав прибалтийских сланцев, в особенности кукурсита, свидетельствует о том, что их исходным биологическим веществом

были липиды водорослей, которые составляют только 3—7% от их сухого вещества. Правда, при высокой концентрации CO_2 в окружающей среде (как раз имевшей место в нижнем палеозое) увеличивается и концентрация липидов в растениях [27]. Но основные составляющие планктона — это белки (содержащие азот) и углеводы (богатые кислородом). Мономеры белков — аминокислоты — имеют относительно небольшую молекулу и две функциональные группы, а в углеводах по функциональной группе приходится на каждый атом углерода, поэтому следует ожидать их потребления бактериями уже на первых стадиях диагенеза. Это подтверждает и низкое содержание азота в кукурсите. Предложенная в 1953 г. гипотеза об особой роли аминокислот при образовании кукурсита [29] впоследствии не подтвердилась.

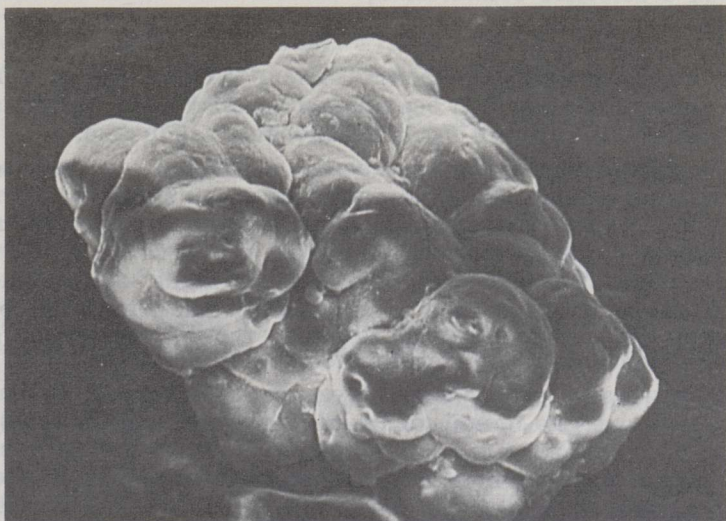


Рис. 3
Электронномикроскопический снимок органического вещества кукурсита, выделенного методами флотации и обогащения кислотами

Содержание азота в ОВ диктионемовых сланцев относительно высокое (см. табл. 2). Большинство исследователей предполагает, что этим фоссильное ОВ обязано продуктам распада углеводно-белкового материала (меланоидинам). Следует уточнить, однако, что много азота содержат все сланцы, которые при седиментации подвергались сильному бактериальному воздействию (ДС, высокосернистые сланцы Поволжья и др.). Но бактерии в первую очередь потребляют белки и углеводы как самые легкоусваиваемые компоненты ОВ осадка. Бактериальная масса и сама очень богата белками, поэтому логичнее предположить, что азот ДС и высокосернистых сланцев имеет вторичное, бактериальное происхождение. Надо также отметить, что много азота (2—3%) содержат сланцы пресноводного происхождения (болтышские УССР, гририверские США). Они не подвергались сильной микробиологической переработке, и природа азота в них неизвестна.

Многие исследователи предполагают, что источником азота ДС были граптолиты *Dictyonema*, остатки которых и дали название указанным сланцам. Эти зоиды имели хитинсодержащую оболочку (хитин — единственный известный в природе азотсодержащий полисахарид), которая могла служить источником азота ДС. Однако основным продуктом ОВ в древних водоемах был фитопланктон, а консументы,

в том числе зоопланктон и граптолиты, не могли продуцировать значительную долю ОВ, подвергавшегося фоссилизации. Карбонатная часть кукерситовых сланцев почти целиком состоит из мелких остатков организмов с твердым скелетом, но эти организмы не были источником образования ОВ кукерсита.

Обсуждается также роль углеводов в образовании прибалтийских сланцев [30]. Совершенно достоверно, что углеводы были далекими предшественниками простых одноатомных фенолов, образующихся при термоллизе этих сланцев. Но ОВ обоих сланцев претерпело глубокие превращения: первое — в аэробных, второе — в анаэробных условиях, так что реакционноспособные соединения — углеводы или белки, если и сохранились, то подверглись сильному изменению.

Выводы

1. При седиментации кукерсита окислительная среда могла сохраниться только потому, что осаждался аллохтонный материал, керогенообразование в котором было в основном закончено.
2. Отличительные свойства кукерсита, а именно: высокое содержание органического вещества, в котором мало битумоидов, азота и серы, ничтожная доля изопреновых и порфириновых структур, хорошо сохранившиеся остатки жирных кислот и структур, из которых при пиролизе образуются алкилрезорцины, а также карбонатность минеральной части и отсутствие в ней редких элементов — определены окислительными условиями на первых стадиях литификации и аллохтонным происхождением органического вещества.
3. Исходный для образования кукерсита материал (ненасыщенные жирные кислоты) на одной из стадий аллохтонной (водной) транспортировки предположительно находился в полужидком состоянии — в виде округлых комочков, сохранивших свою форму и после керогенообразования. Никаких форм исходных водорослей не сохранилось.
4. Хотя диагенез диктионемовых сланцев протекал в присутствии сероводорода, они более окислены, чем кукерсит, генезис которого проходил в окислительной среде.
5. Высокое содержание редких элементов в диктионемовых сланцах, по всей вероятности, обусловлено не только восстановительной средой при седиментации, но и высоким содержанием в органическом веществе гетероэлементов, которые связывались с указанными поливалентными металлами в хелатные комплексы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Örik A. Entstehung der Kuckersit-Stufe. — Im: Winkler H. Der estländische Brennschiefer. — Reval, 1930, S. 35—47.
2. Бауков С. С. Ордовикские сланценозные формации (Прибалтийский бассейн). — В кн.: Формации горючих сланцев. — Таллин, 1973, с. 7—11.
3. Клесмент И., Уров К. Роль бактериальных липидов при образовании геоллипидов и керогенов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 4, с. 241—245.
4. Эрдтман Б. Д. Диктионемовый сланец на границе кембрия и ордовика и его глобальное значение. — В кн.: 27-й Международный геологический конгресс. Москва, 4—14 авг. 1984 г. : Тез. докл. — М., 1984, т. 1, с. 37—38.
5. Zalesky M. D. Über einen durch Zyanalge gebildeten marinen Sapropol

Silurischen Alters (Kuckersit). — Centralblatt f. Min. etc., 1920, N 5—6, S. 77—94.

6. *Бауков С. С., Паап Ю. А.* О материнском веществе керогена кукерсита. — В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. по геохимии горючих сланцев. — Таллин, 1978, с. 16—18.
7. *Лебедева Н. П., Стефанова Е. И., Фадеева Н. П.* Применение сканирующего электронного микроскопа для исследования органических микрокомпонентов горючих сланцев. — Там же, с. 88—89.
8. *Аарна А. Я.* Об образовании горючих сланцев Эстонского месторождения. — В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых. — М., 1959, с. 57—68.
9. *Раудсепп Х. Т.* О генезисе эстонского горючего сланца-кукерсита. — Там же, с. 69—76.
10. *Фомина А. С.* К вопросу о происхождении прибалтийских кукерситовых горючих сланцев. — Там же, с. 77—91.
11. *Кизильштейн Л. Я.* Роль состава органического вещества в процессах аутигенного минералообразования. — В кн.: Геохимия современных и ископаемых осадков. — М., 1982, с. 174—178.
12. *Клесмент И. Р., Уров К. Э.* О природе серы в горючих сланцах. — Горючие сланцы (в печати).
13. *Зеленин Н. И., Озеров И. М.* Справочник по горючим сланцам. — Л., 1983.
14. *Позребнов Н. И., Хрусталева Г. К., Гонцов А. А.* Генезис горючих сланцев и их место в ряду каустобиолитов. — В кн.: Угольные бассейны и условия их формирования. — М., 1983, с. 150—157.
15. *Иванов В. В., Поплавко Е. М., Тимофеева О. С.* Особенности распределения элементов-примесей в углеродистых сланцах Эстонии. — Геохимия, 1984, № 6, с. 903—912.
16. *Халдна Ю. Л., Палвадре Р. Ю. и др.* Корреляционные связи между химическими элементами в диктионемовых сланцах. — Химия тв. топлива, 1984, № 4, с. 23—27.
17. *Клесмент И. Р.* Роль жирных кислот при образовании некоторых сапропелитов. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. — М., 1974, с. 122—129.
18. *Клесмент И. Р.* Об образовании парафинов и олефинов при низкотемпературном разложении эстонского горючего сланца-кукерсита. — Химия тв. топлива, 1973, № 3, с. 112—119.
19. *Пайс Р., Клесмент Р., Побуль Л.* Углеводороды и кислородные соединения в битумоиде сланца-кукерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 3, с. 182—190.
20. *Дроздова Т. В., Чиненов В. А.* Металлопорфирины в битумоидных сланцах Прибалтики и Восточного Предкавказья. — Геохимия, 1974, № 1, с. 56—64.
21. *Серебренникова О. В., Белоконь Т. В.* Геохимия порфиринов. — Новосибирск, 1984.
22. *Беркнер Л., Маршалл Л.* Кислород и эволюция. — Земля и вселенная, 1966, № 4, с. 32—39.
23. *Уров К. Э., Листрем А. И.* О составе и свойствах керогена припятских сланцев Белоруссии по данным термической деструкции. — Химия тв. топлива, 1979, № 5, с. 86—92.
24. *Битюков М. М., Галимов Э. М.* Изотопный состав углерода горючих сланцев. — В кн.: IX Всесоюз. симпозиум по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. — М., 1982, с. 248—251.
25. *Муэллер С. А., Клесмент И., Пуннинг Я.-М., Вайкмяе Р. А.* Изотопный состав углерода некоторых сапропелитов как показатель их формирования. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 1, с. 84—90.
26. *Schidlowski M.* Early atmospheric oxygen levels: constraints from Archean photoautotrophy. — J. geol. Soc. London, 1984, 141, p. 243—250.
27. *Estep M. Z.* Carbon and hydrogen isotopic compositions of algae and bacteria from hydrothermal environments, Yellowstone National Park. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, 48, p. 591—599.
28. *Галимов Э. М.* Природа биологического фракционирования изотопов. — М., 1981.

29. Когерман П. К. Кероген сланцев как высокомолекулярное вещество и происхождение сланцев. — В кн.: Химия и генезис твердых горючих ископаемых. — М., 1953, с. 368—375.
30. Фомина А. С., Наппа Л. О роли углеводных составляющих в образовании фенолов при полукоксовании горючих ископаемых. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 2, с. 189—198.

Представил О. Эйзен

Поступила в редакцию
6. 11. 1984

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

I. KLESMENT

ON THE GENESIS OF THE BALTIC OIL SHALES

The Baltic dictyonema shale (DS) and kukersite were formed in the Lower and Middle Ordovician, respectively, and did not undergo catagenetic processes. The shales differ considerably in their mineral and organic composition. Kukersite is an organic-rich, carbonaceous and metal-free shale, its organic matter (OM) containing low concentrations of bitumens and heteroelements and negligible amounts of isoprenoid and porphyrin structures.

A distinctive feature of the kukersite OM is the presence of well-preserved fatty acid residues and structures yielding alkyl resorcinols on pyrolysis. All the above characteristics distinguish kukersite from other well-known sapropelites. According to the geological evidence kukersite was formed under oxidizing conditions and is allochthonous in its nature. This paper demonstrates that with the kukersite genesis the molecular oxygen could occur for no other reason than only very stable, i. e. allochthonous material underwent fossilization. The other specific features of kukersite are also shown to result from the oxidizing conditions in the early stages of lithification and an allochthonous origin of the kukersite OM. The formation of resorcinol structures is attributed to the low-oxygen environment with the kukersite formation and to the action of UV-radiation during transportation to the place of sedimentation.

The hypothesis by M. Zalesky according to which the kukersite OM consists of well-preserved residues of alga *Cloeocapsamorpha prisca* is criticized. It is supposed that the parent material to form kukersite (unsaturated fatty acids) was in a semiliquid state when being transported by water. This resulted in the formation of round clusters, preserving their shape also after kerogen was formed, the kèrogen formation preceding normally the sedimentation.

Unlike kukersite, the formation of DS proceeded under the influence of sulfate-reducing microbes. A considerable amount of OM was oxidized to reduce sulfates, the remaining part underwent changes.

Although their diagenesis proceeded in the presence of hydrogen sulfide DS appear to be more oxidized (contain more oxygen, sulfur and nitrogen, and less hydrogen) than kukersite whose genesis took place under oxidizing conditions. It is supposed that a high content of rare elements in DS results not only from the reducing environment in the sapropelic stage, but also from a high concentration of heteroelements in OM which formed chelate complexes with the above multivalent metals.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn