

И. Р. КЛЕСМЕНТ, Л. А. НАППА, С. Я. САЛУСТЕ,  
Л. Я. ПОВУЛЬ

### КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАРПАТСКИХ МЕНИЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ

Карпатские менилитовые сланцы уникальны по запасам fossilized органического вещества (ОВ) (12 млрд. т) и мощности отдельных пачек (до 100 м) [1]. Подобно американским сланцам месторождения Грин Ривер они содержат 10—16% ОВ, однако имеют низкий выход смолы полукоксования — 15—20% от ОВ. Эти сланцы изучены уже в достаточной мере [1—7]. Помимо получения смолы полукоксования предполагается использовать их минеральную часть для производства разнообразных строительных материалов [5, 6].

Менилитовые сланцы относительно молодые — они образовались в палеогене, но их ОВ сильно превращено: оно содержит много гетероэлементов, присоединившихся в ходе диагенеза. По элементному составу менилитовые сланцы очень близки к эстонским диктионемовым, относятся к классу гумито-сапропелитов и сапропелито-гумитов и находятся на буроугольной стадии углефикации. Их ОВ состоит из микрокомпонентов микстинита, в небольшом количестве присутствует также витринит [1, 4].

Цель настоящей работы — разностороннее изучение менилитовых сланцев и их генезиса. Представлены данные о составе их битумоида и нерастворимого ОВ (керогена). Сланцы исследованы деструктивными и хроматографическими методами по комплексной схеме [8, 9], некоторые результаты исследования уже опубликованы [10—12].

#### Общая характеристика и состав битумоида

Исследуемая проба сланца взята из обнажения на месторождении Верхнее Синевидное. Сланец слоистый, темно-серого цвета, по внешнему виду не отличается от типичных черных сланцев или углистых аргиллитов. Данные технического анализа, %:  $W^a$  2,1,  $A^d$  79,6,  $(CO_2)_M^d$  0,5, ОВ 19,9. Содержание серы, % на сухой сланец: общей 2,1, элементарной 0,6, пиритной 0,9, органической 0,5. Элементный состав ОВ, %: С 61,8, Н 6,2, N 0,2, S 2,6, O 29,2. Состав минеральной части, %:  $SiO_2$  83,1,  $Al_2O_3$  11,7,  $TiO_2$  0,2, CaO 0,4, MgO 0,5,  $K_2O$  1,6,  $Na_2O$  0,5, FeO 1,2,  $FeS_2$  1,2. Содержания ОВ и  $SiO_2$  выше средних по месторождению, а серы и железа значительно ниже приведенных в литературе [1—7]. Отличительная особенность сланцев — высокое содержание кремнезема в минеральной части и кислорода в ОВ.

Битумоид А экстрагировали хлороформом по обычной методике, остаток обрабатывали хлористоводородной кислотой, после чего битумоид С экстрагировали смесью бензола и метанола. Кислотную часть выделяли из битумоидов спиртовой щелочью. Затем кислоты и нейтральный битумоид разделяли на группы препаративной тонкослойной хроматографией, индивидуальный состав групп определяли газохроматографически [9] (табл. 1).

## Выход и состав битумоидов менилитовых сланцев, %

Показатель	Битумоид	
	А	С
Выход от органического вещества	1,9	3,2
Элементный состав:		
С	70,0	73,5
Н	8,5	7,7
N	следы	1,0
O+S	21,5	17,8
Атомное отношение Н/С	1,5	1,3
Битумоид:		
нейтральный	22,0	25,0
кислый	77,5	46,0
кислый нерастворимый	0,6	29,0
Групповой состав:		
Углеводороды:		
неароматические	5,1	2,8
ароматические:		
однойдерные	2,3	1,1
полициклические	2,8	1,0
Гетероатомные соединения:		
малополярные	2,6	2,7
сильнополярные	7,4	14,5
Кислоты:		
жирные	56,0	9,3
поликарбоновые	21,5	18,4
нерастворимые сильнополярные	2,3	50,2

Высокое содержание битумоида С свидетельствует о прочной связи между органической и минеральной частями сланца. Нейтральных соединений мало, в битумоиде А много жирных кислот, в битумоиде С — полифункциональных. Углеводородов в битумоидах мало, доля алифатических углеводородов небольшая. В обоих битумоидах присутствуют *n*-алканы  $C_{13}-C_{30}$  и изопреновые углеводороды  $C_{15}-C_{21}$  (рис. 1). Преобладание «нечетных» *n*-алканов невелико, имеется два концентрационных максимума: при  $C_{15}-C_{17}$  (водорослевого происхождения) и  $C_{23}-C_{25}$  (бактериального происхождения). Подобные парафины обнаружены во многих сланцах и каменных углях.

Особого внимания заслуживает высокое содержание в битумоиде изопреновых углеводородов  $C_{19}$  (пристан) и  $C_{20}$  (фитан), особенно пристана. Это считается признаком того, что седиментация протекала в окислительных условиях. Много также высококипящих полициклических углеводородов — стеранов и тритерпанов. Циклические и ациклические изопреноиды характерны для зоопланктона, бактерий и высших растений как исходного материала [13]; судя же по другим составляющим битумоида, наземные растения в керогенообразовании не участвовали. Вероятно, повышенная концентрация изопреноидов обусловлена деятельностью бактерий, которые расходовали преимущественно *n*-алкановые структуры, за счет чего увеличивалась относительная концентрация изопреноидов.

Кислоты битумоидов разделяли тонкослойной хроматографией на одноосновные (жирные) и поликарбоновые. Газохроматографическому анализу поддавалась только первая группа. В ней присутствуют кислоты  $C_8-C_{23}$ , преобладают «четные» гомологи с невысокой четностью (рис. 2). Установлены изопреновые кислоты  $C_{18}$  и  $C_{20}$ , в битумоиде С — аромати-

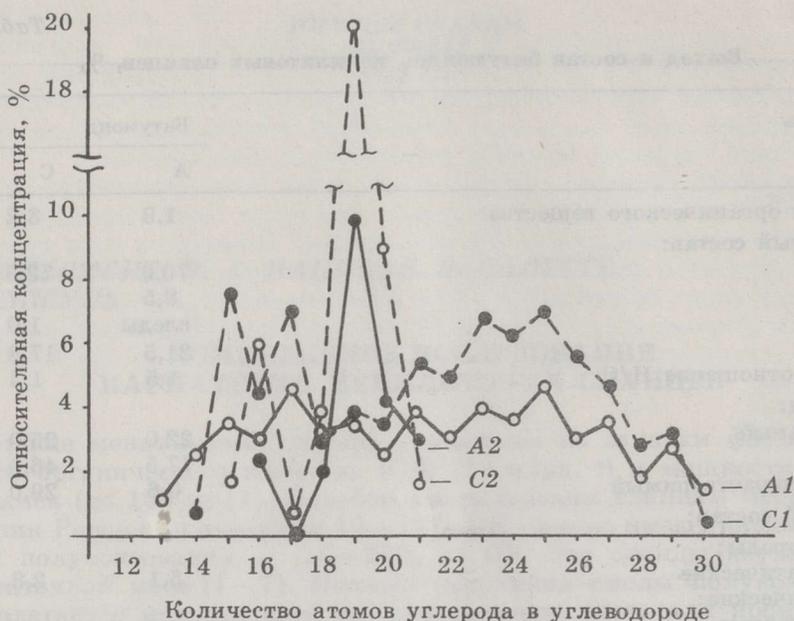


Рис. 1  
Состав *n*-парафинов (A1, C1) и изопреновых углеводородов (A2, C2) в битумоидах А и С менилитовых сланцев

ческие кислоты (бензойная, фенилуксусная и *o*-фталевая). В сумме ароматических кислот больше, чем алифатических.

Битумоиды в основном нелетучи. Их состав исследовали <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопией и методом пиролиза [8]. Большая часть водорода в группах, выделенных из битумоида, находится в длинных неразветвленных углеводородных цепях; содержание концевых метильных групп низкое, так же, как и суммарное количество ароматических протонов. Присутствуют метильные группы, непосредственно связанные с ароматическими структурами.

При пиролизе поликарбоновых и нерастворимых кислот образовались низкокипящие ароматические углеводороды — бензол, толуол, ксилолы, а также нафталин и метилнафталин. Ароматические структуры сосредоточены в битумоиде С. В составе *n*-углеводородов C<sub>7</sub>—C<sub>29</sub> преобладания «нечетных» гомологов не наблюдается, зато много ненасыщенного изопренового углеводорода пристена [14]. Углеводородные цепи высокомолекулярного битумоида длиннее, чем углеводородные цепи *n*-парафинов битумоида.

Хотя для битумоида менилитовых сланцев ароматические структуры характерны, такое большое количество ароматических кислот нами ранее не наблюдалось. Предположительно, fossilization процесс проходил в окислительных условиях (в присутствии сульфатов) и исходное биологическое сырье было глубоко переработано бактериями.

### Термическая деструкция

Сланец полукоксовали в лабораторной реторте по ГОСТу 3168-66. Как и при анализе битумоида, из смолы выделяли фенолы, затем ее разделяли на группы и анализировали газохроматографически (табл. 2). Материальный баланс полукоксования следующий, % от сланца: смола 2,1, полукокк 89,7, вода 4,7, газ + потери 3,5. Фенолов в смоле 4%.

Низкий выход смолы (10,5% от ОВ) обусловлен малым содержанием водорода и большим — гетероэлементов в ОВ, а также каталитическим

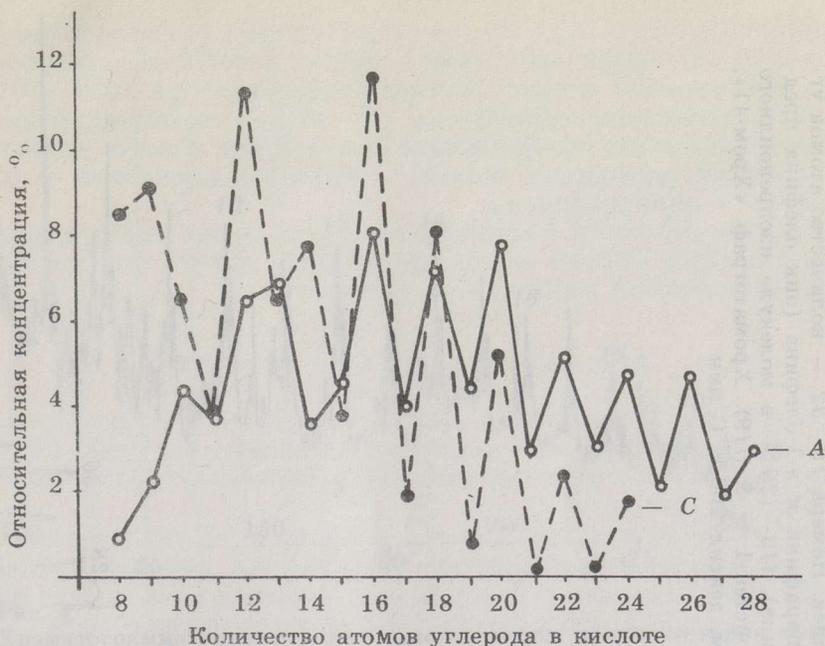


Рис. 2  
Состав монокарбоновых (жирных) кислот в битумоидах А (А) и С (С) менилитовых сланцев

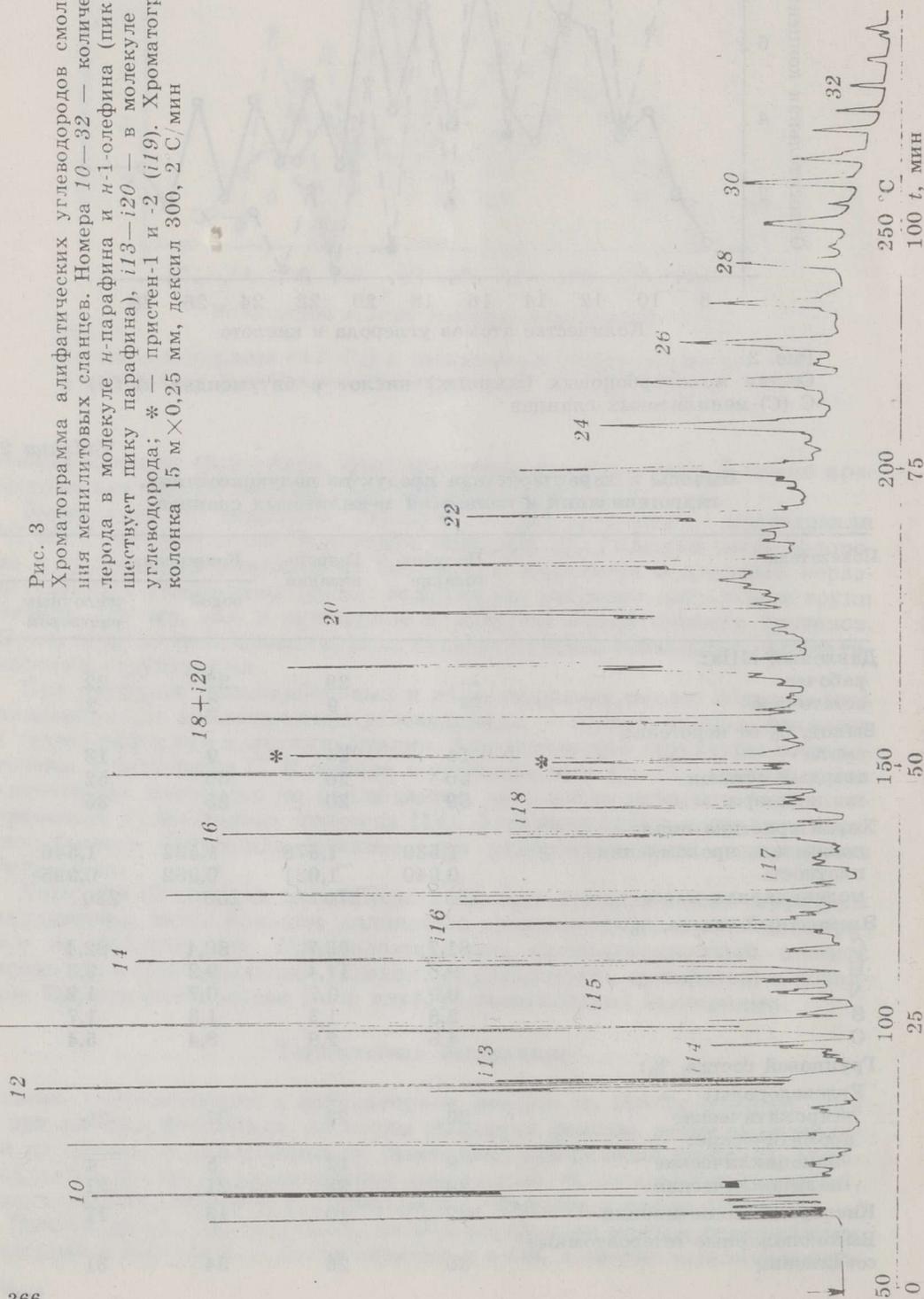
Таблица 2

**Выходы и характеристика продуктов полукоксования, гидрогенизации и конверсии менилитовых сланцев**

Показатель	Полукок- сование	Гидроге- низация	Конверсия	
			водой	щелочным раствором
Давление, МПа:				
рабочее	—	29	22	22
остаточное	—	9	2	2
Выход, % от керогена:				
смола	11	54	9	13
твёрдый остаток	50	26	66	52
газ и потери	39	20	25	35
Характеристика смол:				
показатель преломления	1,539	1,578	1,532	1,546
плотность	0,940	1,021	0,982	0,995
молекулярная масса	255	270	250	230
Элементный состав, %:				
С	81,7	83,7	80,4	82,4
Н	9,8	11,4	9,2	9,3
N	0,9	0,7	0,7	1,2
S	2,8	1,3	1,3	1,7
O	4,8	2,9	8,4	5,4
Групповой состав, %:				
Углеводороды:				
неароматические	23	23	27	26
ароматические:				
моноциклические	9	12	5	4
полициклические	20	28	21	21
Кислородные соединения	22	10	13	17
Высокополярные гетероатомные соединения	30	26	34	31

Рис. 3

Хроматограмма алифатических углеводородов смолы полукоксования менилитовых сланцев. Номера 10—32 — количество атомов углерода в молекуле *n*-парафина и *n*-1-олефина (пик олефина предшествует пику парафина), 113—120 — в молекуле изопреноидного углеводорода; \* — пристен-1 и -2 (119). Хроматограф «Хром-41», колонка 15 м × 0,25 мм, децил 300, 2 С/мин



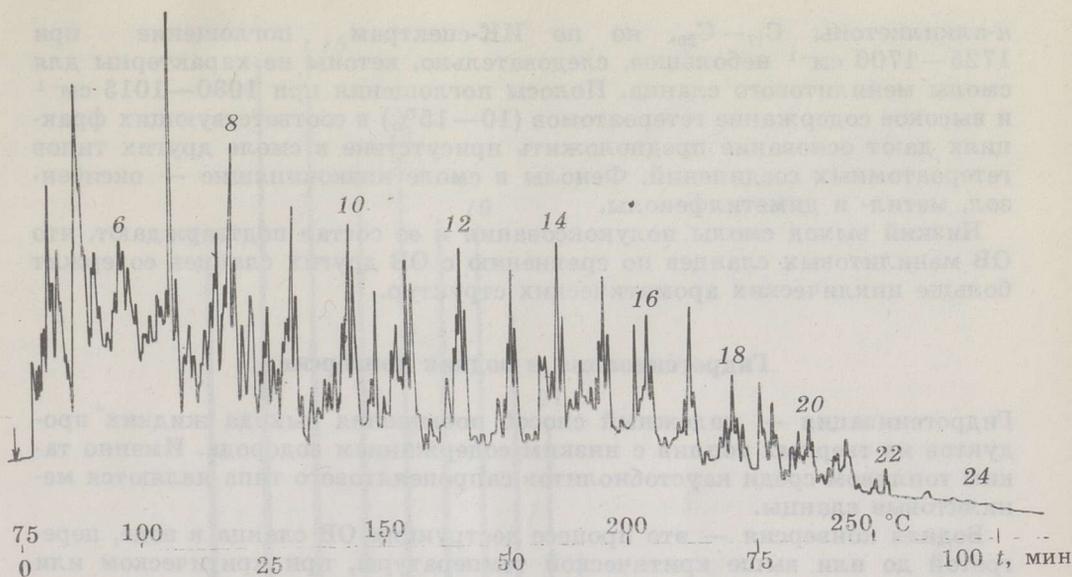


Рис. 4

Хроматограмма группы алкилбензолов смолы полукоксования менилитовых сланцев. Номера — количество атомов углерода в боковых цепях алкилбензолов. Условия хроматографирования см. в подписи к рис. 3

влиянием большого количества минерального вещества. В составе газа полукоксования преобладают углекислый газ (32%) и сероводород (31%), водорода мало (2,4%). Очевидно, что он расходовался на гидрогенизацию серы. Повышенная концентрация углекислого газа свидетельствует о наличии в исходном веществе большого количества карбоксильных групп, характерных для гуминовых веществ.

Из-за низкого выхода смола характеризует только небольшую часть исходного ОВ. В ней довольно много алифатических углеводородов (см. табл. 2); на хроматограмме суммарной смолы наряду с пиками ароматических углеводородов видны пики *n*-углеводородов. Пиролизаты битумоидов и смолы полукоксования имеют весьма похожие хроматограммы, что служит доказательством их происхождения из одного и того же исходного материала.

Алифатические углеводороды смолы представлены гомологическими рядами *n*-алканов и *n*-1-алкенов, которые содержат до 32-х атомов углерода в молекуле (рис. 3). Концентрация наивысшая в области  $C_8-C_{13}$ , олефины составляют 50% от суммы парафинов. Преобладания «нечетных» парафинов и «четных» олефинов не наблюдается. В смоле идентифицированы также изопреноидные углеводороды  $C_{13}-C_{20}$ ; как и в битумоиде, концентрация пристена в три раза больше, чем фитана. Кроме пристена-1 установлено небольшое количество 2-изомера. Их биологическим предшественником является хлорофилл, но его геохимическая история и механизм превращения пока не установлены [14—16]. Известно, что наибольшие количества пристена образуются при пиролизе высокомолекулярной части битумоида [14], что наблюдалось и в настоящей работе.

Моноциклические ароматические углеводороды (рис. 4) состоят из нескольких гомологических рядов, изомеры имеют длинные боковые цепи (до 23-х атомов углерода). Из полициклических ароматических углеводородов установлены нафталин, моно- и диметилнафталины, аценафтен и флуорен. Состав полициклических углеводородов относительно прост.

Гетероатомные соединения составляют половину смолы. Найдены

*n*-алкилкетоны  $C_{17}$ — $C_{20}$ , но по ИК-спектрам поглощение при  $1725$ — $1700$   $\text{см}^{-1}$  небольшое, следовательно, кетоны не характерны для смолы менилитового сланца. Полосы поглощения при  $1030$ — $1015$   $\text{см}^{-1}$  и высокое содержание гетероатомов ( $10$ — $15\%$ ) в соответствующих фракциях дают основание предположить присутствие в смоле других типов гетероатомных соединений. Фенолы в смоле низкокипящие — оксибензол, метил- и диметилфенолы.

Низкий выход смолы полукоксования и ее состав подтверждают, что ОВ менилитовых сланцев по сравнению с ОВ других сланцев содержит больше циклических ароматических структур.

### Гидрогенизация и водная конверсия

Гидрогенизация — надежный способ повышения выхода жидких продуктов из твердых топлив с низким содержанием водорода. Именно таким топливом среди каустобиолитов сапропелитового типа являются менилитовые сланцы.

Водная конверсия — это процесс деструкции ОВ сланца в воде, перегретой до или выше критической температуры, при критическом или более высоком давлении [17, 18]. В этих условиях вода служит одновременно окисляющим (образуется  $\text{CO}_2$ ) и восстанавливающим агентом (образуется  $\text{H}_2$ ).

Опыты проводили в 2-литровом качающемся автоклаве при  $370^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Для гидрогенизации сланец пропитывали раствором молибдата аммония ( $1\%$  Мо от ОВ); исходное давление водорода 10 МПа, растворитель — бензол. В водной среде проводили два опыта: один с чистой водой, второй с  $5\%$ -ным раствором гидроксида натрия. При конверсии диктионемовых сланцев установлено [17], что наличие щелочи существенно повышает выход смолы; очевидно, щелочь разрушает связи между минеральным и органическим веществом.

Результаты автоклавных опытов представлены в табл. 2. По сравнению с полукоксованием каталитическая гидрогенизация существенно повышает выход смолы: в нее превращается более половины ОВ. При водной конверсии выход смолы остается таким же низким, как и при полукоксовании, а прибавка щелочи повышает его лишь незначительно. При водной конверсии диктионемовых сланцев, напротив, до половины их ОВ превращается в смолу [17].

При деструкции менилитовых сланцев в автоклаве образуется много газа; как и в газе полукоксования, основные его компоненты — двуокись углерода и сероводород, значительны также количества метана и этана. Смолы, образующиеся при деструкции сланца разными методами, различаются содержанием гетероэлементов. В смолах конверсии азота и серы меньше, чем в смоле полукоксования, зато кислорода больше. При гидрогенизации сохраняется довольно много гетероэлементов.

Данные табл. 2 показывают, что содержание алифатических углеводов во всех смолах примерно равно, хотя в гидрогенизате следовало бы ожидать уменьшения их количества. Высокий выход при гидрогенизации достигнут, в основном, за счет увеличения количества ароматических углеводов. Такое же явление было установлено и при гидрогенизации кендерлыкских сланцев [19]. Оба эти сланца содержат много двуокиси кремния и при водной конверсии образуют мало смолы, в чем они и схожи. Увеличение выхода смолы проходит за счет материала, содержащего мало водорода. Условно его можно назвать гумусовым, но в отличие от обычного гумуса наземного происхождения он имеет, в основном, водорослевое происхождение.

Смола гидрогенизации содержит *n*-алканы  $C_{10}$ — $C_{29}$  (рис. 5) с наивысшей концентрацией в области  $C_{13}$ — $C_{17}$ . Почти по всей длине гомологического ряда концентрация «нечетных» парафинов слегка повышенная,

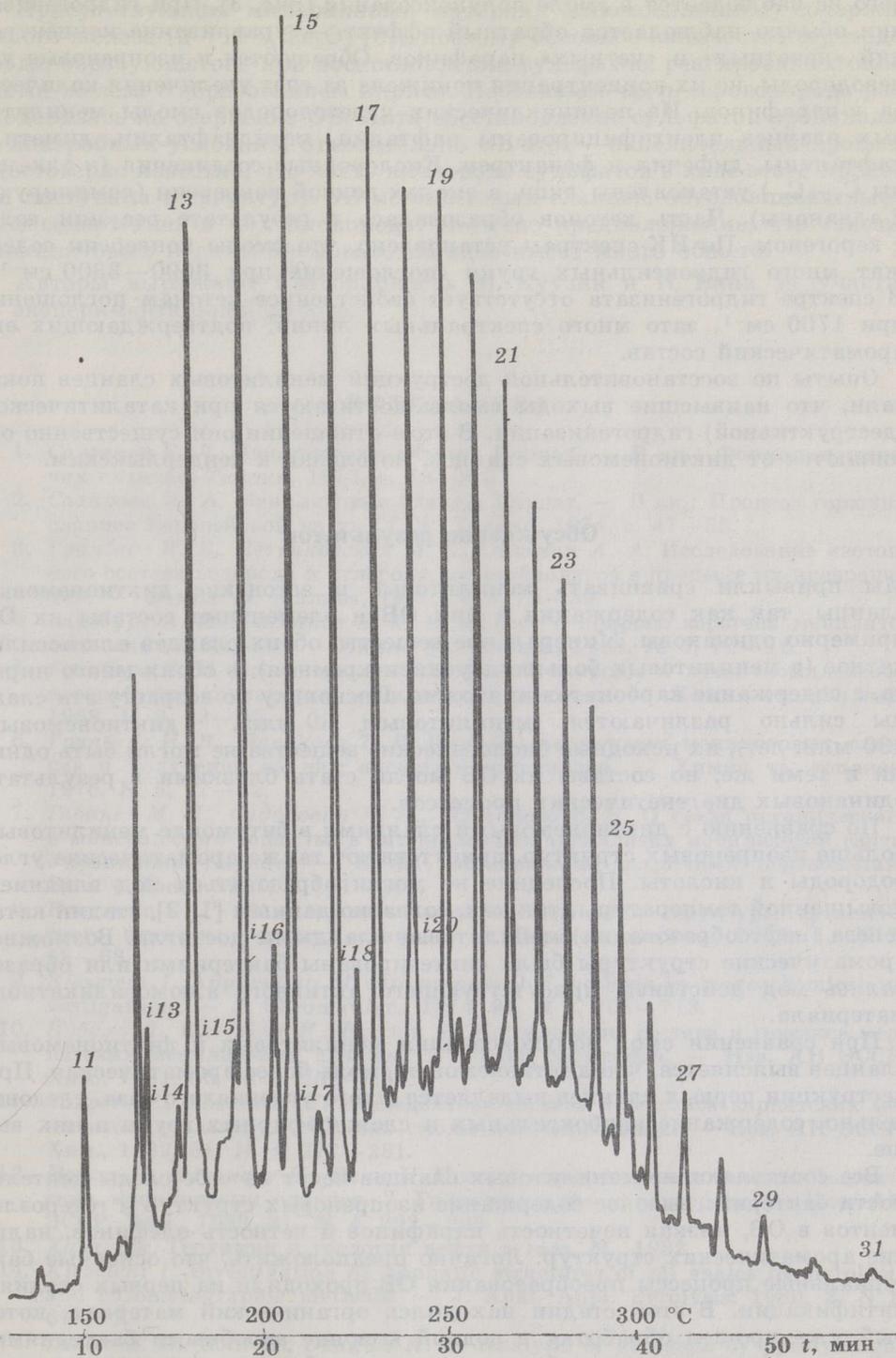


Рис. 5

Хроматограмма группы алифатических углеводородов гидрогенизата менилитовых сланцев. Номера 11—31 — количество атомов углерода в *n*-парафинах, *i*13—*i*20 — в изопреноидных углеводородах. Хроматограф «Хром-41», колонка 3,6 м × 3 мм, 4% SE 30 на хроматоне N-AW-HMDS

чего не наблюдается в смоле полукоксования (рис. 3). При гидрогенизации обычно наблюдается обратный эффект — уравнивание концентраций «нечетных» и «четных» парафинов. Образуются и изопреновые углеводороды, но их концентрация понижена за счет увеличения количества *n*-парафинов. Из полициклических углеводородов смолы менилитовых сланцев идентифицированы нафталин, метилнафталин, диметилнафталины, дифенил и фенантрен. Кислородные соединения (*n*-алканы  $C_9$ — $C_{23}$ ) установлены лишь в смолах водной конверсии (доминируют 2-алканоны). Часть кетонов образовалась в результате реакции воды с керогеном. По ИК-спектрам установлено, что смолы конверсии содержат много гидроксильных групп (поглощение при  $3600$ — $3300$   $cm^{-1}$ ). В спектре гидрогенизата отсутствует свойственное кетонам поглощение при  $1700$   $cm^{-1}$ , зато много спектральных линий, подтверждающих его ароматический состав.

Опыты по восстановительной деструкции менилитовых сланцев показали, что наивысшие выходы смолы достигаются при каталитической (деструктивной) гидрогенизации. В этом отношении они существенно отличаются от диктионемовых сланцев, но близки к кендерлыкским.

### Обсуждение результатов

Мы привыкли сравнивать менилитовые и эстонские диктионемовые сланцы, так как содержания в них ОВ и элементные составы их ОВ примерно одинаковы. Минеральное вещество обоих сланцев алюмосиликатное (в менилитовых больше двуокиси кремния), в обоих много пирита, а содержание карбонатов ничтожно. Поскольку по возрасту эти сланцы сильно различаются (менилитовым 80 млн., диктионемовым 480 млн. лет), их исходные биологические вещества не могли быть одними и теми же, но составы их ОВ могли стать близкими в результате одинаковых диагенетических процессов.

По сравнению с диктионемовыми сланцами в битумоиде менилитовых больше изопреновых структур, присутствуют также ароматические углеводороды и кислоты. Последние не могли образоваться под влиянием повышенной температуры, так как, согласно данным [1, 2], стадии катагенеза (нефтеобразования) менилитовые сланцы не достигли. Возможно, ароматические структуры были синтезированы бактериями или образовались под действием присутствующего активного алюмосиликатного материала.

При сравнении смол полукоксования менилитовых и диктионемовых сланцев выясняется, что диктионемовая смола более ароматическая. При деструкции первых сланцев выделяется много углекислого газа, следовательно, содержание карбоксильных и сложноэфирных групп в них выше.

Все составляющие менилитовых сланцев несут на себе следы деятельности бактерий: высокое содержание изопреновых структур и гетероэлементов в ОВ, низкая нечетность парафинов и четность олефинов, наличие ароматических структур. Логично предположить, что основные бактериальные процессы преобразования ОВ проходили на первых стадиях литификации. В этой стадии находился органический материал, который уже прошел обработку в водной колонне аэробными бактериями, так что легкоусваиваемые белки и углеводы были уже израсходованы. Более стабильный материал (липиды и др.) подвергался переработке в водном или в анаэробных условиях сульфатвосстанавливающими бактериями. При восстановлении сульфатов до сероводорода расходовалось некоторое количество ОВ (главным образом *n*-алкановые структуры), зато часть ОВ была снова синтезирована бактериями. По причине довольно низкой рН образовалось много  $CO_2$ ; карбонат кальция не осаждался, так как превратился в растворимый дикарбонат.

Присутствующий минеральный материал (алюмосиликаты) содержит много железа (2—18%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [6]), поэтому основное количество сероводорода, образующегося при восстановлении сульфатов, реагировало с окислами железа с образованием пирита. Небольшая часть сероводорода расходовалась на осернение ОВ. Хотя восстановление сульфатов происходит в анаэробных условиях, относительно ОВ это — окислительный процесс. Достоверно известно, что часть кислорода сульфатов в ходе этого процесса поступала в структуру ОВ менилитовых сланцев, обуславливая высокое содержание в них кислорода. Логично предположение, что генезис менилитовых и диэктонемовых сланцев имеет много общего.

Авторы выражают благодарность М. Куузик и Н. Винк за участие в экспериментальной работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Салтанов Е. Л. Менилитовые сланцы Карпат. — В кн.: Формации горючих сланцев. Таллин, 1973, с. 78—88.
2. Сахарова А. А. Менилитовые сланцы Карпат. — В кн.: Прогноз горючих сланцев Европейской части СССР. Таллин, 1974, с. 47—55.
3. Гринберг И. В., Петриковская М. Е., Саламин А. А. Исследование изотопного состава водорода и углерода, каустобиолитов в процессе их превращения. — Химия тв. топлива, 1967, № 3, 23—39.
4. Гинзбург А. И., Богданов В. В. К вопросу о природе керогена менилитовых сланцев Карпат. — Химия тв. топлива, 1968, № 3, 77—84.
5. Гринберг И. В. Исследование химической природы и путей комплексной переработки карпатских менилитовых сланцев. — Химия тв. топлива, 1968, № 6, 83—95.
6. Гринберг И. В., Панькова Т. В. Пиролиз карпатских менилитовых сланцев и получение из них ячеистых материалов. — Химия тв. топлива, 1976, № 5, 17—32.
7. Габинет М. П., Сидорович Я. И., Лубенцова В. Н. О связи органического и минерального вещества в битуминозных аргиллитах менилитовой свиты Украинских Карпат. — В кн.: Минералогия осадочных образований; Вып. 4. Киев, 1977, с. 101—104.
8. Клесмент И. Р. Комплексная схема исследования структуры органического вещества горючих сланцев. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, 58—68.
9. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, 705—713.
10. Побуль Л., Клесмент И., Куузик М. Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 1. Состав битумоида. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 4, 259—266.
11. Садугсте С., Клесмент И. Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 2. Состав смолы полукоксования. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 4, 277—281.
12. Нанна Л., Клесмент И., Винк Н. Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 3. Гидрогенизация и конверсия. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 4, 292—295.
13. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М., 1982.
14. Klesment I. Investigation of aliphatic structures of oil shales by pyrolysis and chromatographic methods. — J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1980, 2, N 1, 67—77.
15. Larter S. R., Solli H., Douglas A. G. Analysis of kerogens by pyrolysis-gas chromatography—mass spectrometry using selective ion detector. — J. Chromatogr., 1978, 167, 421—431.
16. Larter S. R., Solli H., Douglas A. G., De Lange F., De Leeuw J. W. Occurrence and significance of prist-1-ene in kerogen pyrolysates. — Nature (London), 1979, 279, 405—408.
17. Клесмент И. Р., Нанна Л. А., Уров К. Э. Низкотемпературная гидрогенизация и конверсия горючих сланцев как методы исследования их структуры и получения жидких продуктов. — Химия тв. топлива, 1980, № 6, 108—115.

18. Klesment I., Nappa L. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — Fuel, 1980, 59, N 2, 117—122.
19. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Исследование органического вещества кендерлыкских горючих сланцев. 3. Низкотемпературная де-струкция. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 157—162.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

Представил О. Эйзен  
Поступила в редакцию  
22. 03. 1984

I. KLESMENT, L. NAPPA, S. SALUSTE, L. POBUL

### A DIVERSE INVESTIGATION OF THE CARPATHIAN MENILITIC OIL SHALES

The composition of bitumen and insoluble organic material (kerogen) of Carpathian Paleocene oil shales was investigated by chromatographic methods and thermal decomposition. The shales contain 20% of organic matter, the latter contains 5.1% of bitumen. Bitumen C (3.2%) has a high concentration of acid compounds (75%). The bitumens are rich in oxygen and sulfur compounds and isoprene hydrocarbons. The amount of aliphatic hydrocarbons is low, *n*-paraffins have concentration peaks at C<sub>15</sub>—C<sub>17</sub> and C<sub>23</sub>—C<sub>25</sub>. *n*-Paraffins and fatty acids have a low carbon preference index. The content of aromatic hydrocarbons and acids in bitumen is extraordinary high, aromatic structures are also present in high-molecular compounds of bitumen. The isoprene hydrocarbons are represented by acyclic compounds, steranes and triterpanes, isoprene acids are also present. The composition of bitumen shows that menilitic oil shales were formed under a strong influence of sulfate reducing bacteria.

The yield of semicoking oil is low — 11% of kerogen. The oil contains 23% of aliphatic hydrocarbons C<sub>8</sub>—C<sub>23</sub>, 10% of alkyl benzenes (they have long side chains), 19% of polycyclic aromatic hydrocarbons (naphthalene, its methyl isomers, fluorene and phenantrene), 45% of heteroatomic compounds and 4% of phenols. Isoprene hydrocarbons are also present, but alkyl ketones are not characteristic of this oil.

The structure of organic matter of these shales was investigated also by destructive hydrogenation and aqueous conversion in autoclave at 370°C. In the first case, high oil yields were obtained (54%), in the second the yield was as low as one with semicoking (9—13%). The higher yield is accompanied by increase of the concentration of aromatic hydrocarbons in the oil.

The organic matter of Menilitic oil shales is rich in heteroelements (O, S, N) and aromatic structures. All of its ingredients underwent a profound effect of bacterial digestion. In the beginning of sediment formation this influence had an oxidizing character caused by sulfate reducing microorganisms.

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