

Е. Б. БОНДАРЬ, М. Г. КУУЗИК

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ СЫСОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОМИ АССР

### 2. СОСТАВ БИТУМОИДОВ

Настоящая работа является продолжением исследований верхнеюрских сернистых горючих сланцев Поингской площади Сысольского сланцевого бассейна Коми АССР. Общая характеристика этих сланцев, данные о геологии месторождения и составе минеральной части, а также результаты электронно-микроскопических исследований приведены в предыдущем сообщении [1].

#### Методика эксперимента

Последовательное выделение битумоидов А и С проводили исчерпывающей экстракцией измельченного до 0,2 мм сланца по методике, описанной в [2]. Для освобождения от элементной серы выделенные битумоиды обрабатывали свежеприготовленной активированной медью, которую получали в результате взаимодействия хлорида меди с алюминиевой пудрой. Далее битумоиды А и С разделяли на асфальтены и гексанорастворимые соединения, экстрагируя последние 50-кратным объемом *n*-гексана из хлороформного раствора битумоидов. Препаративной тонкослойной хроматографией (ТСХ) [3] гексанорастворимые соединения разделяли на фракции, которые анализировали методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Соединения, оставшиеся при ТСХ на стартовой линии, по методике [4] омыляли и разделяли на нейтральные гетероатомные соединения и карбоновые кислоты, которые затем анализировали ГЖХ и ХМС (кислоты — в виде метиловых эфиров, полученных при реакции с diazometаном).

Условия анализа: ГЖХ — хроматограф «Хром-5», колонка стеклянная капиллярная 48 м×0,25 мм, неподвижная фаза OV-101, программирование температуры 3°C / мин от 60 до 270°C, газ-носитель — гелий, деление потока 1 : 100; ХМС — система «Хьюлетт Паккард» (хроматограф 5840 А, масс-спектрометр 5985 А, компьютер HP 1000), колонка кварцевая капиллярная 10 м×0,25 мм, неподвижная фаза HP SIL 5, программирование температуры 5°C / мин от 70 до 300°C, газ-носитель — гелий, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Асфальтены экстрагировали диметилформамидом [5] для извлечения порфиринов, которые затем разделяли на фракции хроматографированием на колонке с силикагелем АСК по методике [6]. Анализ фракций проводили на спектрофотометре «Спекорд УВ ВИС Йена Цейс» в области 350—800 нм. ИК-спектры битумоидов получены на спектрофотометре «UR-20 Йена Цейс».

#### Результаты эксперимента

Для органического вещества (ОВ) сысольского горючего сланца характерно относительно низкое содержание водорода и высокое — гетеро-

атомов (табл. 1). Нерастворимое ОВ сланца наиболее окислено и содержит больше азота. Максимальное содержание серы — в битумоиде С, он отличается от битумоида А и большим содержанием кислорода и азота.

Таблица 1

Сравнение элементного состава ОВ сланца и его составляющих

Объект сравнения	С	Н	N	O	S	H/C <sub>атом</sub>
Исходный сланец, обработанный HCl	57,5	7,0	2,0	39,7	2,8	1,46
Сланец после извлечения битумоида А и обработки HCl	58,5	7,6	2,0	29,6	2,3	1,56
Дебитумоидированный сланец	59,4	8,3	1,7	28,4	2,2	1,68
Битумоид А	77,3	10,9	0,8	8,5	2,5	1,69
Битумоид С	70,3	9,3	1,9	14,7	3,8	1,59

Из-за сложного компонентного состава битумоидов А и С их ИК-спектры недостаточно четкие (рис. 1). Для спектров обоих битумоидов характерны интенсивные полосы поглощения при частотах 2920, 2850, 1460, 1375 и 720  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащих метильным и метиленовым группам. Малоинтенсивные полосы в диапазоне 1350—1180  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют о присутствии длинных алифатических цепей с полярными функциональными группами на конце (COOH, COOR). Поглощение карбонильной группы при 1720  $\text{см}^{-1}$  четкое и очень интенсивное. Широкая полоса с плечами в диапазоне 3600—3200  $\text{см}^{-1}$  принадлежит гидроксильной группе в сложных гидроксилсодержащих соединениях, связанных межмолекулярными водородными связями. Четкие полосы поглощения ароматических групп в ИК-спектрах обоих битумоидов отсутствуют.

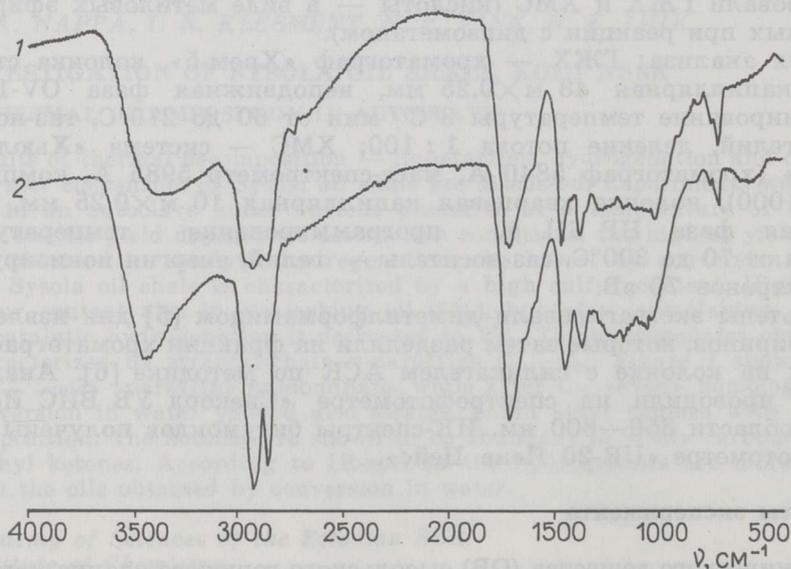


Рис. 1  
ИК-спектры битумоидов А (1) и С (2)

## Выход и групповой состав битумоидов А и С

Группы соединений	А	С
Битумоид, % на ОВ	1,4	0,7
Асфальтены, %	11,0	62,9
Гексанорастворимые соединения, %:		
Алканы	13,4	5,0
Карбоновые кислоты	30,7	17,5
Нейтральные гетероатомные соединения	44,9	14,6
Итого	89,0	37,1

Анализ групп соединений, полученных при разделении битумоидов (табл. 2), показал, что *n*-алканы в алкановых фракциях представлены гомологами  $C_{13}-C_{37}$ . В *n*-алканах битумоида А наблюдается четкое преобладание «нечетных» гомологов и более высокое относительное содержание соединений  $C_{15}-C_{21}$ , в *n*-алканах битумоида С максимум содержания приходится на  $C_{25}-C_{31}$ , а преобладание «нечетных» гомологов в этой области выражено слабо (рис. 2, а). Относительное содержание изопреноидных углеводородов  $C_{15}-C_{20}$  в битумоиде А выше, а отношение пристан / фитан ниже — 0,54 против 0,75 в битумоиде С.

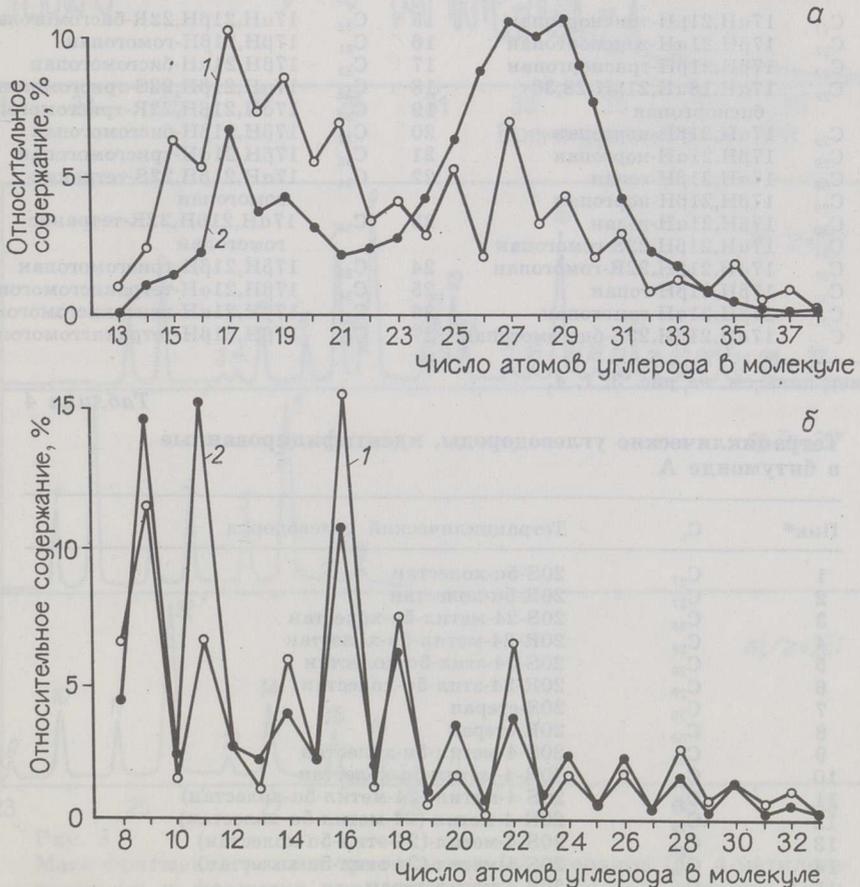


Рис. 2  
Относительное распределение *n*-алканов (а) и *n*-монокарбоновых кислот (б) битумоидов А (1) и С (2)

В алкановых фракциях битумоидов А и С методом поиска по ключевым ионам идентифицированы пента- и трициклические углеводороды ( $m/z$  191), стераны (217) и 4-метилстераны (231) (рис. 3). В битумоиде С эти соединения присутствуют в незначительных количествах, а в битумоиде А составляют около 3% алкановой фракции. Подробное изучение состава пентациклических углеводородов битумоида А по методике, которую мы использовали [7], показало, что они содержат  $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}$ -изомеры (гопаны)  $\text{C}_{27}-\text{C}_{34}$ ,  $17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}$ -изомеры (моретаны)  $\text{C}_{27}-\text{C}_{35}$ ,  $17\beta\text{H}, 21\beta\text{H}$ -изомеры (биологические гопаны)  $\text{C}_{27}-\text{C}_{34}$  и  $17\alpha\text{H}, 18\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}-28,30$ -бисноргопан  $\text{C}_{28}$  (рисунки 3, 1, и 4, табл. 3). Соотношение между изомерами  $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}-17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}-17\beta\text{H}, 21\beta\text{H}$  равно  $1,28 : 1,05 : 1$ , т. е. относительное содержание биогопанов высокое.

Трициклические углеводороды битумоида А представлены гомологами  $\text{C}_{20}$ ,  $\text{C}_{21}$  и  $\text{C}_{23}-\text{C}_{25}$ . Стераны и 4-метилстераны, составляющие около 1% алкановой фракции, относятся к ряду 5 $\alpha$ -холестана (рис. 3, 2, 3, табл. 4). В составе обычных стеранов преобладают гомологи  $\text{C}_{27}$

Пентациклические углеводороды, идентифицированные в битумоиде А

Таблица 3

Пик* $\text{C}_n$	Пентациклический углеводород	Пик* $\text{C}_n$	Пентациклический углеводород
1	$\text{C}_{27}$ $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}$ -трисноргопан	15	$\text{C}_{32}$ $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}, 22\text{R}$ -бисгомогопан
2	$\text{C}_{27}$ $17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}$ -трисноргопан	16	$\text{C}_{31}$ $17\beta\text{H}, 21\beta\text{H}$ -гомогопан
3	$\text{C}_{27}$ $17\beta\text{H}, 21\beta\text{H}$ -трисноргопан	17	$\text{C}_{32}$ $17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}$ -бисгомогопан
4	$\text{C}_{28}$ $17\alpha\text{H}, 18\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}-28,30$ -бисноргопан	18	$\text{C}_{33}$ $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}, 22\text{S}$ -трисгомогопан
5	$\text{C}_{29}$ $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}$ -норгопан	19	$\text{C}_{33}$ $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}, 22\text{R}$ -трисгомогопан
6	$\text{C}_{29}$ $17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}$ -норгопан	20	$\text{C}_{32}$ $17\beta\text{H}, 21\beta\text{H}$ -бисгомогопан
7	$\text{C}_{30}$ $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}$ -гопан	21	$\text{C}_{33}$ $17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}$ -трисгомогопан
8	$\text{C}_{29}$ $17\beta\text{H}, 21\beta\text{H}$ -норгопан	22	$\text{C}_{34}$ $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}, 22\text{S}$ -тетракисгомогопан
9	$\text{C}_{30}$ $17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}$ -гопан	23	$\text{C}_{34}$ $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}, 22\text{R}$ -тетракисгомогопан
10	$\text{C}_{31}$ $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}, 22\text{S}$ -гомогопан		
11	$\text{C}_{31}$ $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}, 22\text{R}$ -гомогопан	24	$\text{C}_{33}$ $17\beta\text{H}, 21\beta\text{H}$ -трисгомогопан
12	$\text{C}_{30}$ $17\beta\text{H}, 21\beta\text{H}$ -гопан	25	$\text{C}_{34}$ $17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}$ -тетракисгомогопан
13	$\text{C}_{31}$ $17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}$ -гомогопан	26	$\text{C}_{35}$ $17\beta\text{H}, 21\alpha\text{H}$ -пентакисгомогопан
14	$\text{C}_{31}$ $17\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}, 22\text{S}$ -бисгомогопан	27	$\text{C}_{34}$ $17\beta\text{H}, 21\beta\text{H}$ -тетракисгомогопан

\* Номер пика см. на рис. 3, 1, 4.

Таблица 4

Тетрациклические углеводороды, идентифицированные в битумоиде А

Пик*	$\text{C}_n$	Тетрациклический углеводород
1	$\text{C}_{27}$	20S-5 $\alpha$ -холестан
2	$\text{C}_{27}$	20R-5 $\alpha$ -холестан
3	$\text{C}_{28}$	20S-24-метил-5 $\alpha$ -холестан
4	$\text{C}_{28}$	20R-24-метил-5 $\alpha$ -холестан
5	$\text{C}_{29}$	20S-24-этил-5 $\alpha$ -холестан
6	$\text{C}_{29}$	20R-24-этил-5 $\alpha$ -холестан
7	$\text{C}_{30}$	20S-стеран
8	$\text{C}_{30}$	20R-стеран
9	$\text{C}_{28}$	20S-4-метил-5 $\alpha$ -холестан
10	$\text{C}_{28}$	20R-4-метил-5 $\alpha$ -холестан
11	$\text{C}_{29}$	20S-4-метил-(24-метил-5 $\alpha$ -холестан)
12	$\text{C}_{29}$	20R-4-метил-(24-метил-5 $\alpha$ -холестан)
13	$\text{C}_{30}$	20S-4-метил-(24-этил-5 $\alpha$ -холестан)
14	$\text{C}_{30}$	20R-4-метил-(24-этил-5 $\alpha$ -холестан)
15	$\text{C}_{31}$	20S-4-метилстеран
16	$\text{C}_{31}$	20R-4-метилстеран

\* Номер пика см. на рис. 3, 2, 3.

и  $C_{29}$ , в 4-метилстеранах —  $C_{29}$ . Для всех стеранов характерно преобладание 20R-эпимеров, свойственных живым организмам. Относительное содержание 4-метилстеранов в 1,5 раза меньше, чем обычных стеранов.

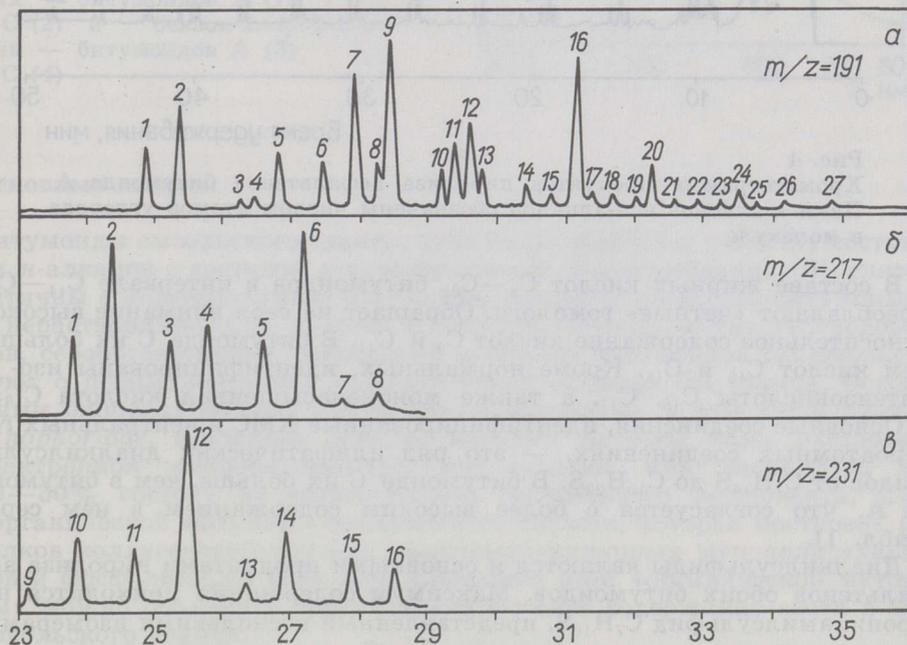
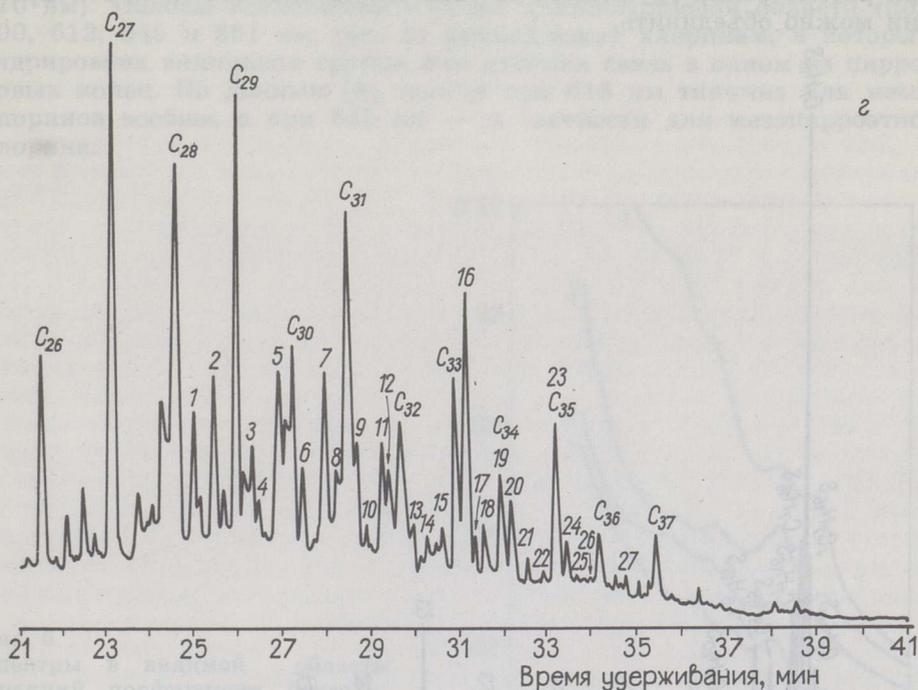


Рис. 3

Масс-фрагментограммы тритерпанов (а), стеранов (б), 4-метилстеранов (в) и фрагмент хроматограммы алкановой фракции битумоида А (г). Идентификация пиков рис. 3, а, г дана в табл. 3, рис. 3, б, в — в табл. 4;  $C_{26}$ — $C_{37}$  — пики *n*-алканов

По данным ХМС, ТСХ-фракции, соответствующие по  $R_f$  ароматическим углеводородам, последних не содержат. В них идентифицированы длинноцепочечные  $n$ -алканы (битумоид С), стераны и тритерпаны (битумоид А), так же, как и в алкановых фракциях ТСХ. Поэтому при рассмотрении группового состава битумоидов (табл. 2) эти фракции можно объединить.

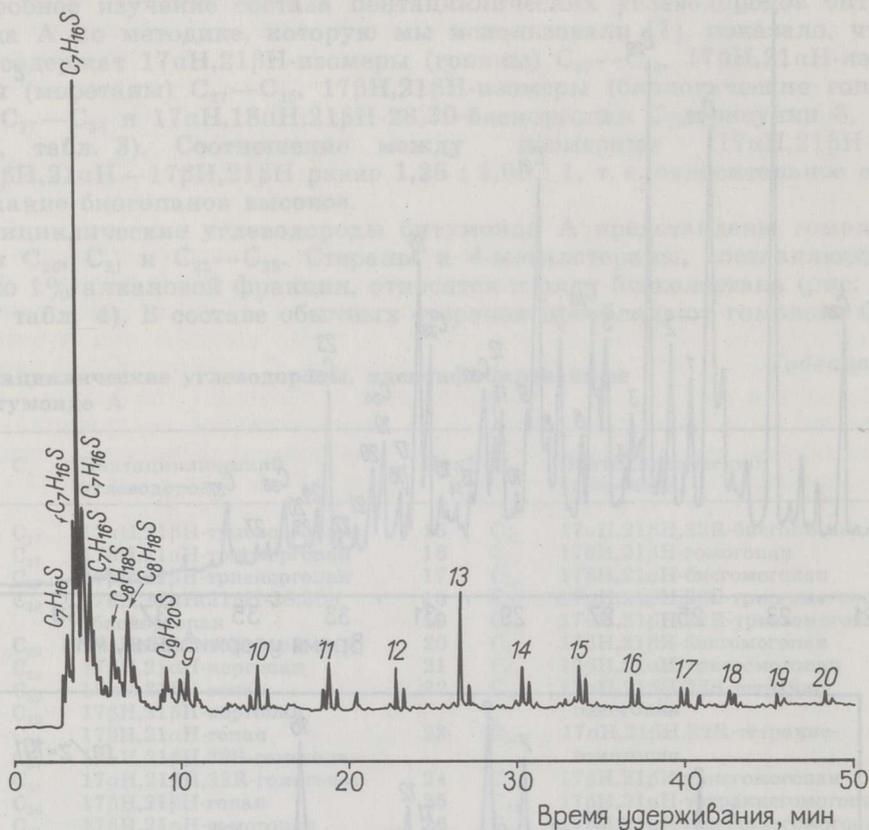


Рис. 4  
Хроматограмма продуктов пиролиза асфальтенов битумоида А. Пики  $n$ -алкенов и  $n$ -алканов обозначены числом атомов углерода в молекуле

В составе жирных кислот  $C_8$ — $C_{32}$  битумоидов в интервале  $C_{14}$ — $C_{32}$  преобладают «четные» гомологи. Обращает на себя внимание высокое относительное содержание кислот  $C_9$  и  $C_{11}$ . В битумоиде С их больше, чем кислот  $C_{16}$  и  $C_{18}$ . Кроме нормальных, идентифицированы изо- и антеизокислоты  $C_{15}$ ,  $C_{17}$ , а также мононенасыщенная кислота  $C_{18:1}$ .

Основные соединения, идентифицированные ХМС в нейтральных гетероатомных соединениях, — это ряд алифатических диалкилсульфидов от  $C_7H_{16}S$  до  $C_{10}H_{22}S$ . В битумоиде С их больше, чем в битумоиде А, что согласуется с более высоким содержанием в нем серы (табл. 1).

Диалкилсульфиды являются и основными продуктами пиролиза асфальтенов обоих битумоидов. Максимум содержания приходится на пропиламилсульфид  $C_7H_{16}S$ , представленный несколькими изомерами. Содержание  $n$ -алканов и  $n$ -алкенов  $C_9$ — $C_{20}$  в продуктах пиролиза асфальтенов битумоида А гораздо ниже, чем диалкилсульфидов, а при пиролизе асфальтенов битумоида С они образовались в следовых количествах. В составе  $n$ -алканов и  $n$ -алкенов пиролиза  $n$ -алкены преобладают, а максимум содержания приходится на  $C_{13:1}$  (рис. 4).

Порфириновые фракции, выделенные из битумоидов А и С, представлены металлокомплексами и хлоринами. В битумоиде С определены никельпорфирины (рис. 5, полосы поглощения при 515 и 550 нм), в битумоиде А — никель и ванадилпорфирины (530 и 570 нм). Полосы поглощения в более длинноволновой области (при 600, 612, 645 и 661 нм, рис. 5) принадлежат хлоринам, в которых гидрирована винильная группа или двойная связь в одном из пирроловых колец. По данным [8], полоса при 613 нм типична для мезохлоринов вообще, а при 645 нм — в частности для мезопирроэтиохлорина.

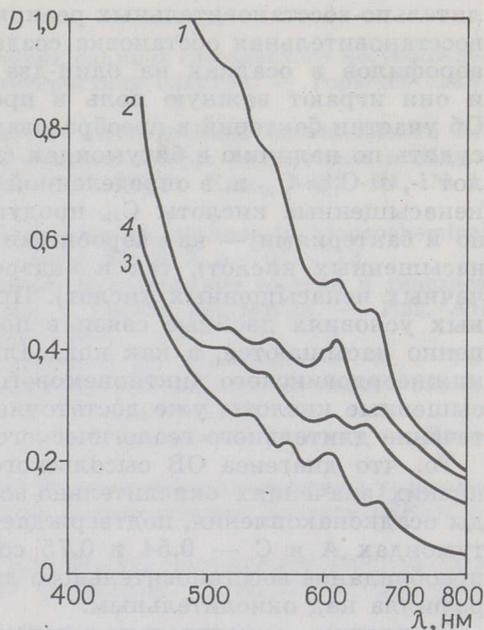


Рис. 5  
Спектры в видимой области фракций порфиринов: бензольных — битумоидов А (1) и С (2) и бензол-хлороформных — битумоидов А (3) и С (4)

### Основные выводы

Битумоиды сысольского сланца, судя по их выходу и сходству состава их *n*-алканов с составом *n*-алканов смолы полукоксования [9], синтетичны с нерастворимым ОВ сланца. Элементный состав битумоидов и нерастворимого ОВ, данные ИК-спектроскопии, состав углеводов, сероорганических соединений и кислот битумоидов свидетельствуют о преимущественно алифатической природе ОВ сланца. Основными биопродуктами ОВ служили водоросли, в том числе *Coccolithophoridae*, скелетные остатки которых изучены нами растровой электронной микроскопией [1]. Эти остатки, или кокколиты, на 20—30% состоят из органического полимерного компонента, или «органической матрицы» кальцитового скелета, которая построена из белков коллагеновой группы, высокомолекулярных мукополисахаридов и фосфолипидов [10]. Фоссилизацией этой «органической матрицы» можно объяснить сравнительно высокое содержание азота в ОВ сысольского сланца.

В значительно меньшей мере, чем водоросли, в образовании ОВ сланца принимали участие высшие наземные растения, что подтверждается наличием в битумоидах длинноцепочечных *n*-алканов и жирных кислот. Высшим растениям обязаны своим происхождением часть тритерпанов [11] и 5 $\alpha$ -стераны [12].

Относительное распределение *n*-алканов и кислот битумоидов отличается от распределения, характерного для биопродуцентов ОВ сланца, что является следствием преобразованности ОВ бактериями, избирательно потребляющими *n*-алкановые соединения. Бактериальное происхождение имеют и 4-метилстераны [13, 14], а также большая часть тритерпанов [15]. В результате деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий ОВ сланца обогащено кислородом, так как процесс бактериального восстановления сульфатов сопровождается окислением осадочного ОВ.

Для природных экосистем (например, «осадок—придонная вода») характерен смешанный бактериальный ценоз в зоне протекания окислительно-восстановительных реакций [16]. Даже в тех случаях, когда восстановительная обстановка создается уже в водной толще, микроаэрофилов в осадках на один-два порядка больше, чем анаэробов, и они играют важную роль в преобразовании осадочного ОВ [17]. Об участии бактерий в преобразовании ОВ сысольского сланца можно судить по наличию в битумоидах специфических бактериальных кислот *i*-, *ai*-C<sub>15</sub>, -C<sub>17</sub> и, в определенной мере, кислоты C<sub>18:1</sub>. Моно- и полиненасыщенные кислоты C<sub>18</sub> продуцируются не только водорослями, но и бактериями — как аэробными (избирательным дегидрированием насыщенных кислот), так и анаэробными (элонгацией короткоцепочечных ненасыщенных кислот). При диагенезе ОВ в восстановительных условиях двойные связи в полиненасыщенных кислотах постепенно насыщаются, а как показали наши исследования битумоидов нижнеордовикского диктионемового горючего сланца [18], мононенасыщенные кислоты уже достаточно стабильны, чтобы сохраняться в течение длительного геологического времени.

То, что диагенез ОВ сысольского горючего сланца проходил при низких значениях окислительно-восстановительного потенциала среды осадконакопления, подтверждает отношение пристан / фитан в битумоидах А и С — 0,54 и 0,75 соответственно, — указывающее на преобладание восстановительного диагенетического превращения хлорофилла над окислительным.

С низким окислительно-восстановительным потенциалом среды можно связать и наличие в составе пентациклических углеводов 17 $\alpha$ H,18 $\alpha$ H,21 $\beta$ H-28,30-бисноргопана C<sub>28</sub>, происхождение которого, например в неогеновых морских осадках, относят к жизнедеятельности анаэробных бактерий, способных избирательно продуцировать этот гопан [19] и давать большой выход биопродукции, образуя бактериальные маты при минимальном содержании кислорода в воде. Окислительно-восстановительный потенциал был особенно низким на поздних стадиях диагенеза ОВ сысольского сланца; некоторые мезохлорины битумоидов могли образоваться и в раннем диагенезе из винилхлоринов, но основная масса хлоринов имеет вторичное происхождение, и образовались они из мезопорфиринов в резко восстановительных условиях в позднем диагенезе [8].

Наряду с сильной преобразованностью в результате бактериальной деятельности, для ОВ сысольского горючего сланца характерна низкая степень катагенетической преобразованности. На молекулярном уровне об этом можно судить по соотношению между входящими в состав пентациклических углеводов моретанами и 17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H-гопанами (C<sub>29</sub>+C<sub>30</sub>), которое равно 1,12, тогда как для катагенетически зрелых нефтей оно составляет 0,08—0,1 [20]. Соотношение между новообразованными 17 $\alpha$ H,21 $\alpha$ H-гопанами и био-, или 17 $\beta$ H,21 $\beta$ H-гопанами равно 1,28, в нефтях же биогопанов практически нет. И наконец, соотношение между 20S- и 20R-эпимерами стеранов составляет 0,45, а в нефтях оно достигает 1—1,2 [20]. Если сравнить приведенные соотношения с полученными нами при изучении состава тет-

ра- и пентациклических углеводородов катагенетически малообразованного болгарского горючего сланца месторождения Красава [7], то можно заключить, что ОВ сысольских сланцев катагенетически преобразовано в еще меньшей степени.

Авторы благодарят И. Р. Клесмента за советы и критические замечания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бондарь Е. В. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 1. Общая характеристика сланцев. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 3, с. 246—253.
2. Побуль Л., Клесмент И., Куузык М. Исследование органического вещества кендерлыкских горючих сланцев. Состав битумоидов и общая характеристика сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, с. 25—32.
3. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, p. 705—713.
4. Побуль Л., Клесмент И., Куузык М. Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 1. Состав битумоида. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 4, с. 259—266.
5. Шостаковский М. Ф., Серебренникова О. В., Иваницкая Р. Ф., Титов В. И. Экстракция металлопорфириновых комплексов нефтей Западной Сибири. — Геохимия, 1974, № 7, с. 1100—1103.
6. Серебренникова О. В., Белоконь Т. В. Геохимия порфиринов. — Новосибирск, 1984.
7. Бондарь Е., Куузык М., Осипов Г. Тетра- и пентациклические углеводороды в битумоиде горючего сланца месторождения Красава (НРБ). — Изв. АН ЭССР. Хим. (в печати).
8. Blumer W., Otten G. S. Fossil porphyrins: uncomplexed chlorins in a triassic sediment. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1961, 25, N 2, p. 81—90.
9. Салусте С. Я., Клесмент И. Р., Кягу К. Л. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 3. Групповой состав смолы полукоксования. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 4, с. 329—340.
10. Голубев С. Н. Реальные кристаллы в скелетах кокколитофорид. — М., 1981.
11. Hills G. R., Whitehead E. V. Triterpanes in optically active petroleum distillates. — Nature, 1966, 209, N 5027, p. 977—979.
12. Gagosian R. B., Smith S. O., Lee S. et al. Steroid transformations in recent marine sediments. — In: Advances in organic geochemistry / A. G. Douglas, J. R. Maxwell. Oxford, New York, etc., 1979, p. 407—419.
13. Bird C. W., Lynch J. M., Pirt F. J. et al. Steroids and squalane in *Methylococcus capsulatus* grown on methane. — Nature, 1971, 230, N 5294, p. 473—474.
14. Bowler P., Rohmer M., Benveniste P., Ourisson G.  $\Delta^{8(14)}$ -Steroids in bacterium *Methylococcus capsulatus*. — Biochem. J., 1976, 159, N 2, p. 267—271.
15. Erisminger A., Van Dorsselaer A., Spyckerelle Ch. et al. Pentacyclic triterpanes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance. — In: Advances in organic geochemistry / B. Tissot, F. Bienner. Paris, 1973, p. 245—260.
16. Германов А. И., Борзенков И. А., Юсупова И. Ф. Преобразование органического вещества осадочных толщ в подземной биосфере при биогенных сульфатредукции и металлообразовании. — В кн.: Седикахиты на разных этапах литогенеза. М., 1982, с. 79—82.
17. Лопатин Н. В. О микробиологическом преобразовании органического вещества в диагенезе. — Там же, с. 60—71.

18. Бондарь Е., Вески Р. Ненасыщенные жирные кислоты в битумоиде ордовикского диктионемового горючего сланца. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 4, с. 251—253.
19. Katz B. J., Elrod L. W. Organic geochemistry of DSDP Site 467, offshore California, Middle Miocene to Lower Pliocene strata. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1983, 47, N 3, p. 389—396.
20. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. — М., 1984.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию

10. 07. 1985

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

E. B. BONDAR, M. G. KUUSIK

## INVESTIGATION OF SYSOLA OIL SHALE, KOMI ASSR

### 2. THE COMPOSITION OF OIL SHALE EXTRACT

The composition of the extract was studied by using spectral methods, capillary chromatography and computerized gas chromatography-mass spectrometry. The data obtained show the aliphatic structures to be predominant in organic matter and algae including Coccolithophoridae to be the main its precursors. Owing to the latter nitrogen content in organic matter is relatively high. Low pristane / phytane ratio and presence of chlorins in extract show the diagenesis of organic matter to be proceed at low redox potential in basin of sedimentation. During diagenesis the oil shale organic matter was strongly bacteria altered: owing to bacterial sulfatredution oxygen content is high and bacterial biomarkers iso- and anteiso-acids  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  are well preserved in the extract of Sysola oil shale, as well as bacterial 4-methylsteranes. The composition of steranes and triterpanes differs from the same of oils and show the level of maturity of Sysola oil shale to be low.

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