

УДК 553.983 : 543.42 : 543.51 : 543.54

*Е. В. БОНДАРЬ, М. Г. КУУЗИК*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ВЕРХНЕТУНЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

### 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И СОСТАВ БИТУМОИДОВ

Верхнетунчанское месторождение горючих сланцев находится в Тунгусском угольном бассейне и приурочено к сводовой части Верхнетунчанского поднятия. Эти верхнепермские сланцы в виде неоднородной по составу пачки мощностью 5 м залегают в угленосных отложениях, простирающихся на 1,8 км по правому берегу р. Тутончаны. Стратиграфически они расположены между двумя пластами гумусового угля мощностью 1,5 м (нижнего по разрезу) и 4,5 м. Верхний пласт угля отделен от пачки горючих сланцев пачкой песчаников и алевролитов мощностью 0,6 м [1].

На основании химико-петрографических исследований органическое вещество (ОВ) верхнетунчанских горючих сланцев относят к собственно-сапропелевому генетическому типу и считают, что образование сланцев происходило в опресненном бассейне в спокойной обстановке прибрежного мелководья, а биопродуцентами их ОВ послужили простейшие планктонные, высокоорганизованные донные водоросли и в незначительной мере наземная растительность [1].

Выход смолы полукоксования из средней пробы горючих сланцев составляет около 19%, удельная теплотворная способность сланцев 19 000 кДж/кг, а зольность не превышает 40% [1]. Эти качества, с учетом того, что запасы сланцев и сопутствующих им сапропелево-гумусовых углей составляют 100—150 млн. т, определяют не только научный, но и практический интерес к ним.

В данной работе исследовали объединенную пробу из двух образцов горючих сланцев Верхнетунчанского месторождения (образцы 214 и 221).

### Методика эксперимента

Битумоиды А и С выделяли из сланца по известной методике [2]. Омыление и разделение битумоидов на нейтральные соединения и карбоновые кислоты проводили по методике, приведенной в [3]. Разделение этих двух групп соединений на более узкие фракции проводили методом препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) [4]. Полученные фракции анализировали методами газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хром-4» и хромато-масс-спектрометрии в системе «Хьюлетт Паккард» с компьютерной обработкой спектров. Условия анализа приведены в [5].

Анализ минеральной части сланцев выполнен К. Утсалом рентгенодифрактометрическим методом [6].

## Результаты эксперимента и их обсуждение

Исследованная проба верхнетунчанских горючих сланцев имеет следующую характеристику, %:  $W^a$  1,2,  $A^d$  31,2,  $(CO_2)_M^d$  5,5,  $S_t^d$  0,8, ОВ 63,3. По высокому содержанию ОВ эта проба близка к углям.

Согласно данным рентгендифрактометрического анализа, минеральная часть сланца имеет следующий состав, % относительных:

Кварц	19,2
Кальцит	49,5
Монтмориллонит	24,8
Пирит	3,9
Хлорит	2,6
Всего	100,0

Таблица 1

### Сравнение элементного состава ОВ сланца и его составляющих

Сланец	Элементный состав, %					
	C	H	N	O	S	H C <sub>1000</sub>
Исходный, обработанный HCl	71,5	8,5	1,9	18,1		1,43
После извлечения битумоида А и обработки HCl	69,7	9,0	1,6	17,7	1,0	1,55
Дебитумоидированный	71,7	8,3	1,9	16,8	1,3	1,39
Битумоид:						
А	85,4	12,2	0,6	1,2	0,6	1,70
С	70,5	7,4	2,1	19,0	1,0	1,26

В ОВ сланца много углерода и водорода (табл. 1), сравнительно много азота, что характерно для ОВ горючих сланцев, образовавшихся в пресноводной среде (грин-риверский, болтышский). Содержание кислорода в ОВ несколько выше среднего, содержание серы небольшое, она почти поровну распределена между минеральной частью (пирит) и ОВ.

Выход битумоидов сравнительно высокий (табл. 2), причем битумоида А значительно больше, чем С. Это объясняется скорее низким содержанием в сланце минеральной составляющей, с которой связан

Таблица 2

### Выход и групповой состав битумоидов А и С, %

Группы соединений	Битумоид	
	А	С
Битумоид, выход на ОВ	2,9	1,6
Нейтральные соединения:	89,1	11,9
Алканы	41,2	4,7
Углеводороды:		
алкилароматические	10,7	0,6
полиядерные ароматические	7,1	0,6
Гетероатомные соединения:	30,1	5,9
малополярные	6,3	0,7
сильнополярные	23,8	5,2
Карбоновые кислоты:	10,9	88,1
Монокарбоновые	7,1	27,6
Высокомолекулярные	3,8	60,5

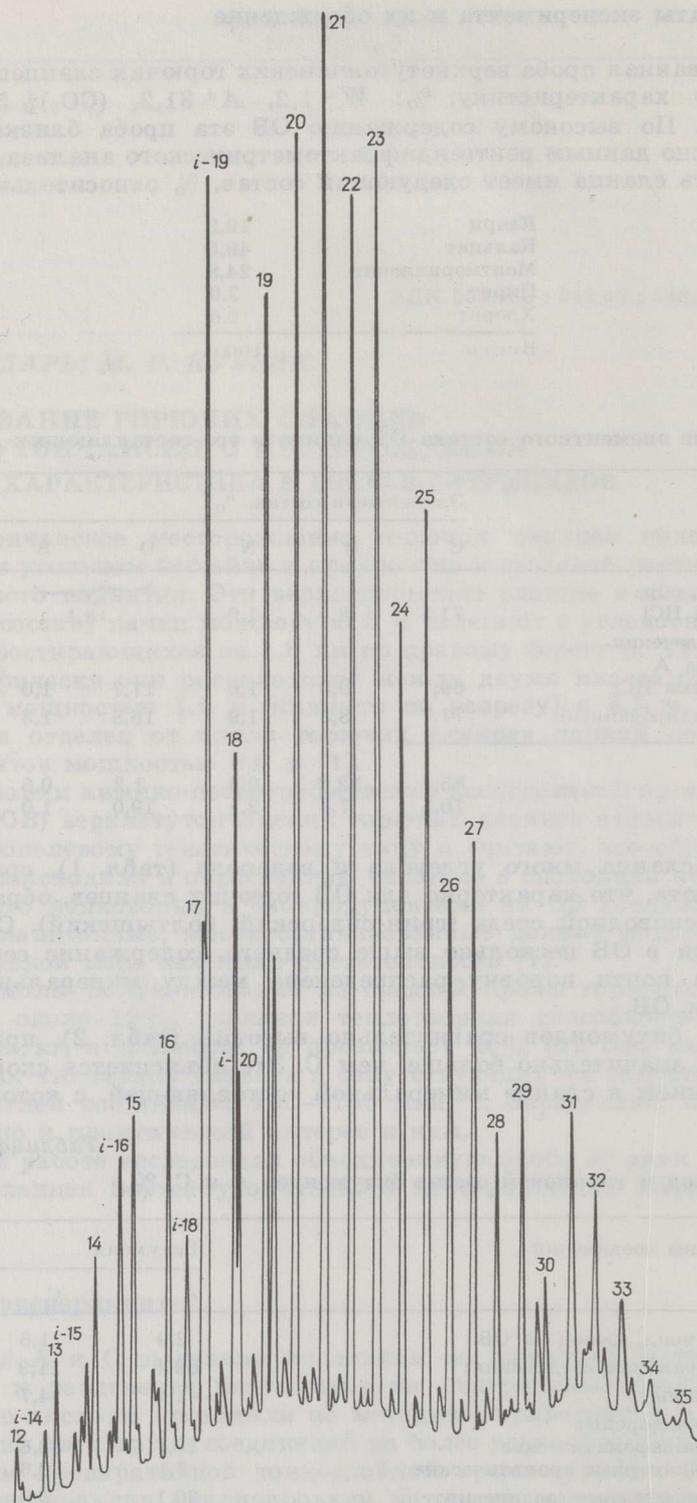


Рис. 1  
Хроматограмма алкановой фракции битумоида А. Цифры у пиков указывают число атомов углерода в молекулах *n*-алканов и изопреноидных алканов. Точками обозначены пики алкилциклогексанов  $C_{13}-C_{28}$

битумоид С, чем миграционным происхождением битумоида А. В битумоиде А преобладают нейтральные соединения, а в них — алифатические углеводороды, в битумоиде С преобладают карбоновые кислоты, а в их составе — высокомолекулярные (см. табл. 2).

В битумоиде А *n*-алканы представлены гомологами  $C_{14}—C_{36}$  с повышенной концентрацией  $C_{18}—C_{25}$  и коэффициентом нечетности (КН), близким в этой области к единице (0,98) (рис. 1). Такое молекулярно-массовое распределение *n*-алканов — результат переработки бактериями первичной биопродукции водных автотрофных организмов [7]. Избирательное потребление и синтез новых *n*-алканов бактериями изменяют структуру ОВ в осадке, и его генетическая связь с первичными биопродуцентами уже четко не прослеживается. В области высокомолекулярных *n*-алканов  $C_{25}—C_{33}$ , свойственных высшим растениям, КН сохранился достаточно высоким — 1,94, поэтому можно предположить, что в формировании ОВ верхнетунчанского сланца в некоторой мере участвовали и высшие растения.

Состав *n*-алканов битумоида С такой же, как битумоида А. В области концентрационного максимума ( $C_{18}—C_{23}$ ) на хроматограмме

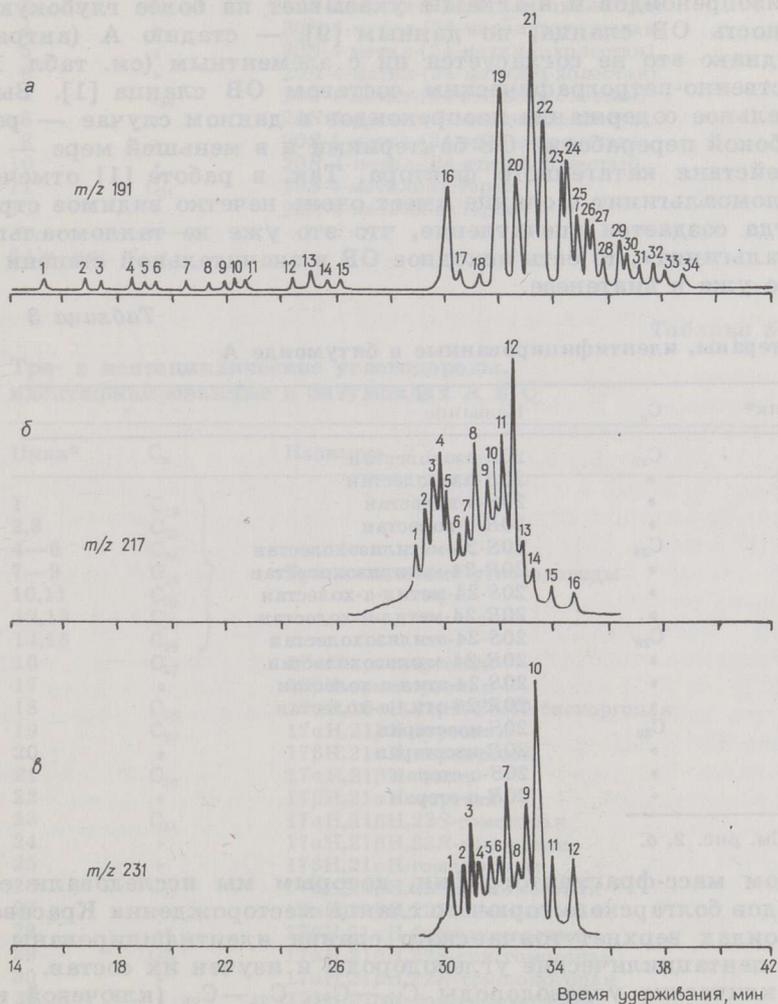


Рис. 2

Масс-фрагментогаммы три- и пентациклических углеводородов (а), стеранов (б) и 4-метилстеранов (в) битумоида А. Идентификация пиков дана в таблицах 3—5

имеется «горб» неразделенных соединений. Отсутствие преобладания «нечетных» гомологов наблюдается во всем диапазоне *n*-алканов битумоида С.

Изопреноидные алканы в битумоиде А представлены гомологами  $C_{14}-C_{23}$ , в битумоиде С — гомологами  $C_{16}-C_{20}$ . Отношение пристан/фитан в битумоиде А составляет 3,57, в битумоиде С — 2,00, содержание пристана и фитана, отнесенное к сумме содержаний изопреноидов, — соответственно 69,4 и 68,2%, а сумма содержаний изопреноидов, отнесенная к содержаниям *n*-алканов, — 18,3 и 21,1%. При изучении молекулярно-массового распределения *n*-алканов и изопреноидов в хлороформенных экстрактах из горючих сланцев [8] и углей класса гелитолитов [9] было выявлено, что указанные выше соотношения зависят от глубины катагенетического превращения осадочного ОВ. В битумоиде А верхнетунчанского горючего сланца отношение пристан/фитан и содержание этих изопреноидов, отнесенное к сумме содержания всех изопреноидов, таковы, что стадия углефикации этого горючего сланца может быть определена как Г-Ж (газовая-жирная). Высокое же отношение между содержаниями изопреноидов и *n*-алканов указывает на более глубокую превращенность ОВ сланца, по данным [9], — стадию А (антрацитовую). Однако это не согласуется ни с элементным (см. табл. 1), ни с веществонно-петрографическим составом ОВ сланца [1]. Высокое относительное содержание изопреноидов в данном случае — результат глубокой переработки ОВ бактериями и в меньшей мере — следствие действия катагенного фактора. Так, в работе [1] отмечается, что талломоальгинит в сланце имеет очень нечетко видимое строение и «иногда создается впечатление, что это уже не талломоальгинит, а коллоальгинит», то есть исходное ОВ в значительной степени переработано уже в диагенезе.

Таблица 3

Стераны, идентифицированные в битумоиде А

Пик*	$C_n$	Название
1	$C_{27}$	20S-изохолестан
2	»	20R-изохолестан
3	»	20S- $\alpha$ -холестан
4	»	20R- $\alpha$ -холестан
5	$C_{28}$	20S-24-метилизохолестан
6	»	20R-24-метилизохолестан
7	»	20S-24-метил- $\alpha$ -холестан
8	»	20R-24-метил- $\alpha$ -холестан
9	$C_{29}$	20S-24-этилизохолестан
10	»	20R-24-этилизохолестан
11	»	20S-24-этил- $\alpha$ -холестан
12	»	20R-24-этил- $\alpha$ -холестан
13	$C_{30}$	20S-изостеран
14	»	20R-изостеран
15	»	20S- $\alpha$ -стеран
16	»	20R- $\alpha$ -стеран

\* См. рис. 2, б.

Методом масс-фрагментографии, которым мы исследовали состав битумоидов болгарского горючего сланца месторождения Красава [5], в битумоидах верхнетунчанского сланца идентифицированы три-, тетра- и пентациклические углеводороды и изучен их состав.

Трициклические углеводороды  $C_{19}-C_{21}$ ,  $C_{23}-C_{26}$  (ключевой ион с  $m/z$  191) содержатся только в битумоиде А (рис. 2, а), так же, как и стераны. Содержание обычных стеранов  $C_{27}-C_{30}$  ( $m/z$  217) составляет 0,6% от алкановой фракции (табл. 3; рис. 2, б), 4-метилстеранов  $C_{28}-C_{31}$  ( $m/z$  231) — 0,3% (табл. 4; рис. 2, в). Ряд соотноше-

ний, рассчитанных на основании состава тетрациклических углеводородов, важен с геохимической точки зрения. Это коэффициент созревания ОВ, определяемый как соотношение суммы 20S- и 20R-эпимеров изостеранов (5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ ) и 20R-эпимеров 5 $\alpha$ -стеранов [10]. Для верхнетурончанского сланца в ряду обычных стеранов он равен 1,24, в ряду 4-метилстеранов — 1,28; для болгарского сланца месторождения Красава, стадия катагенетического преобразования ОВ которого не выше бурогоугольной, — 0,35 [5], а для катагенетически зрелых нефтей — 6,5—8,0 [10].

Таблица 4

**4-Метилстераны, идентифицированные в битумоиде А**

Пик*	C <sub>n</sub>	Название
1	C <sub>28</sub>	20S-4-метил- $\alpha$ -холестан
2	»	20R-4-метил- $\alpha$ -холестан
3	C <sub>29</sub>	20S-4-метил-(24-метилизохолестан)
4	»	20R-4-метил-(24-метилизохолестан)
5	»	20S-4-метил-(24-метил- $\alpha$ -холестан)
6	»	20R-4-метил-(24-метил- $\alpha$ -холестан)
7	C <sub>30</sub>	20S-4-метил-(24-этилизохолестан)
8	»	20R-4-метил-(24-этилизохолестан)
9	»	20S-4-метил-(24-этил- $\alpha$ -холестан)
10	»	20R-4-метил-(24-этил- $\alpha$ -холестан)
11	C <sub>31</sub>	20S-4-метилизостеран
12	»	20R-4-метилизостеран

\* См. рис. 2, в.

Таблица 5

**Три- и пентациклические углеводороды, идентифицированные в битумоидах А и С**

Пики*	C <sub>n</sub>	Название
1	C <sub>19</sub>	Трициклические углеводороды
2,3	C <sub>20</sub>	
4—6	C <sub>21</sub>	
7—9	C <sub>23</sub>	
10,11	C <sub>24</sub>	
12,13	C <sub>25</sub>	
14,15	C <sub>26</sub>	
16	C <sub>27</sub>	17 $\alpha$ H-трисноргопан
17	»	17 $\beta$ H-трисноргопан
18	C <sub>28</sub>	17 $\alpha$ H,18 $\alpha$ H,21 $\beta$ H-28,30-бисноргопан
19	C <sub>29</sub>	17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H-норгопан
20	»	17 $\beta$ H,21 $\alpha$ H-норморетан
21	C <sub>30</sub>	17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H-гопан
22	»	17 $\beta$ H,21 $\alpha$ H-моретан
23	C <sub>31</sub>	17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H,22S-гомогопан
24	»	17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H,22R-гомогопан
25	»	17 $\beta$ H,21 $\alpha$ H-гомоморетан
26	C <sub>32</sub>	17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H,22S-бисгомогопан
27	»	17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H,22R-бисгомогопан
28	»	17 $\beta$ H,21 $\alpha$ H-бисгомоморетан
29	C <sub>33</sub>	17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H,22S-трисгомогопан
30	»	17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H,22R-трисгомогопан
31	»	17 $\beta$ H,21 $\alpha$ H-трисгомоморетан
32	C <sub>34</sub>	17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H,22S-тетракисгомогопан
33	»	17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H,22R-тетракисгомогопан
34	»	17 $\beta$ H,21 $\alpha$ H-тетракисгомоморетан

\* См. рис. 2, а.

Другой коэффициент, определяемый как соотношение 20S- и 20R-эпимеров 5 $\alpha$ -стеранов, — это коэффициент миграции, который используют при изучении процессов вторичной миграции нефти [10]. Однако он имеет и катагенетический смысл, так как характеризует степень эпимеризации в геологических условиях хирального центра C-20 в молекулах биостеранов, имеющих 20R-конфигурацию. Коэффициент миграции в нефтях достигает значения 1,0—1,2, в верхнетунчанском сланце — 0,73 в ряду обычных стеранов и 0,68 в ряду 4-метилстеранов. В сланце месторождения Красава он равен 0,58, а в сысольском (Коми АССР), ОВ которого катагенетически менее преобразовано, — 0,45 [11]. Зависимость значения коэффициента миграции от воздействия температурного фактора изучена в опытах с нагреванием сланца месторождения Грин-Ривер. В процессе нагревания сланца при температуре 260°C в течение 242 дней происходила эпимеризация центров C-20 в молекулах стеранов с образованием термодинамически более устойчивых эпимеров, и коэффициент миграции возрастал от 0,29 до 0,59 [10].

Исходя из компонентного состава стеранов, можно предполагать, что в формировании ОВ верхнетунчанского горючего сланца, наряду с водными организмами (от них произошли 5 $\alpha$ -стераны C<sub>27</sub> и C<sub>28</sub> [12]), принимали участие бактерии (4-метилстераны [10, 13]), а также высшие растения (5 $\alpha$ -стераны C<sub>29</sub> [14]).

В алкановых фракциях битумоидов А и С и в алкилароматической фракции битумоида А идентифицированы пентациклические углеводороды: 17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H-гопаны C<sub>27</sub>—C<sub>34</sub>, начиная с C<sub>31</sub> — 22S- и 22R-эпимеры и 17 $\beta$ H,21 $\alpha$ H-гопаны (моретаны) C<sub>27</sub>—C<sub>34</sub> с  $m/z$  191 (табл. 5; рис. 2, а). В небольшом количестве содержится 17 $\alpha$ H,18 $\alpha$ H,21 $\beta$ H-28,30-бисноргопан, а 17 $\beta$ H,21 $\beta$ H-гопаны (биогопаны) не идентифицированы.

Важным показателем, определяемым составом пентациклических углеводородов и указывающим на глубину катагенетических превращений ОВ, является отношение гопанов 17 $\beta$ H,21 $\beta$ H / 17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H, то есть био- и геогопанов. В катагенетически малообразованном сысольском сланце оно составляет 0,78 [11], в сланце месторождения Красава — 0,15 [5]; в нефтях биогопанов практически нет [10]. Исследования состава гопанов в углях различных градаций катагенеза показали, что изомеризация биогопанов в геогопаны заканчивается к началу газовой (Г) стадии [15]. Отсутствие биогопанов в верхнетунчанском горючем сланце дает основание считать, что его ОВ находится на стадии преобразования не ниже Г.

Степень эпимеризации хирального центра C-22 в молекулах 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -гопанов, которую начиная с C<sub>31</sub> можно определить по соотношению 22S- и 22R-эпимеров, составляет в верхнетунчанском сланце 1,1, что указывает на значительную преобразованность его ОВ (в нефтях 22S / 22R равно 1,2—1,4 [10]).

Содержание же моретанов, по данным [10, 16], снижающееся по мере катагенетического преобразования fossilized ОВ, в верхнетунчанском сланце сравнительно высокое: отношение моретаны / гопаны (C<sub>29</sub>+C<sub>30</sub>) — 0,62; в сысольском сланце — 1,12 [11]. Для изомеризации моретанов в гопаны требуется значительное термическое воздействие [17], и только в катагенетически зрелых нефтях относительное содержание моретанов мало (моретаны / гопаны — 0,08—1,0 [10]).

Происхождение в нефтях и осадочных отложениях ОВ пентациклических углеводородов C<sub>27</sub>—C<sub>35</sub> с гопановым скелетом связывают с бактериями, синтезирующими гидроксиды бактериогопаны и другие гопаиноиды [18], а наличие моретанов — с вкладом высшей растительности в ОВ [12].

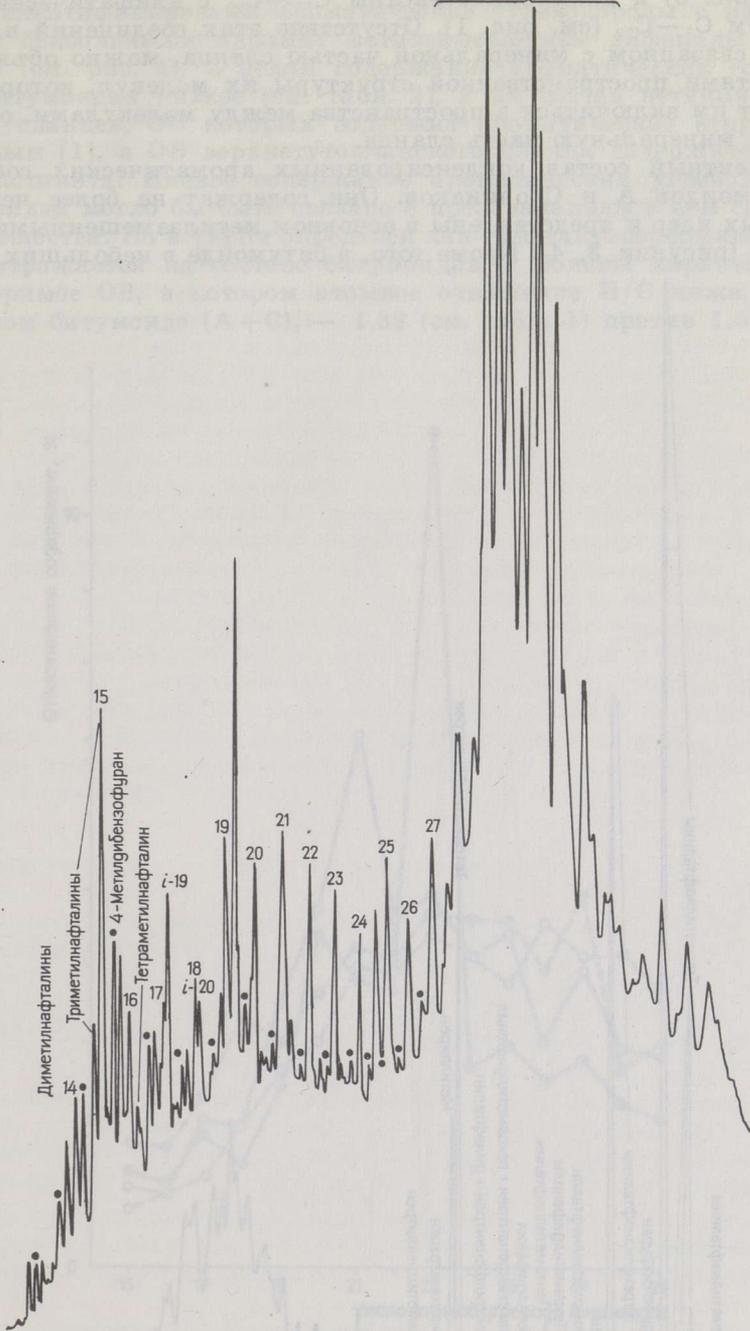


Рис. 3

Хроматограмма алкилароматической фракции битумоида А. Цифры у пиков указывают число атомов углерода в молекулах *n*-алканов и изопреноидных алканов. Точками обозначены пики алкилбензолов C<sub>12</sub>—C<sub>27</sub>

Как было отмечено выше, три-, тетра- и пентациклические углеводороды содержатся в основном в битумоиде А верхнетунчанского сланца. Только в битумоиде А идентифицированы и изоалканы C<sub>18</sub>—C<sub>22</sub>, алкилбензолы C<sub>12</sub>—C<sub>36</sub> с алифатическим заместителем

$C_6-C_{30}$  (рис. 3) и алкилциклогексаны  $C_{13}-C_{28}$  с алифатическим заместителем  $C_7-C_{22}$  (см. рис. 1). Отсутствие этих соединений в битумоиде С, связанном с минеральной частью сланца, можно объяснить особенностями пространственной структуры их молекул, которые не позволяют им включиться в пространства между молекулами, составляющими минеральную часть сланца.

Компонентный состав конденсированных ароматических соединений битумоидов А и С одинаков. Они содержат не более четырех бензольных ядер и представлены в основном метилзамещенными нафталинами (рисунки 3, 4). Кроме того, в битумоиде в небольших коли-

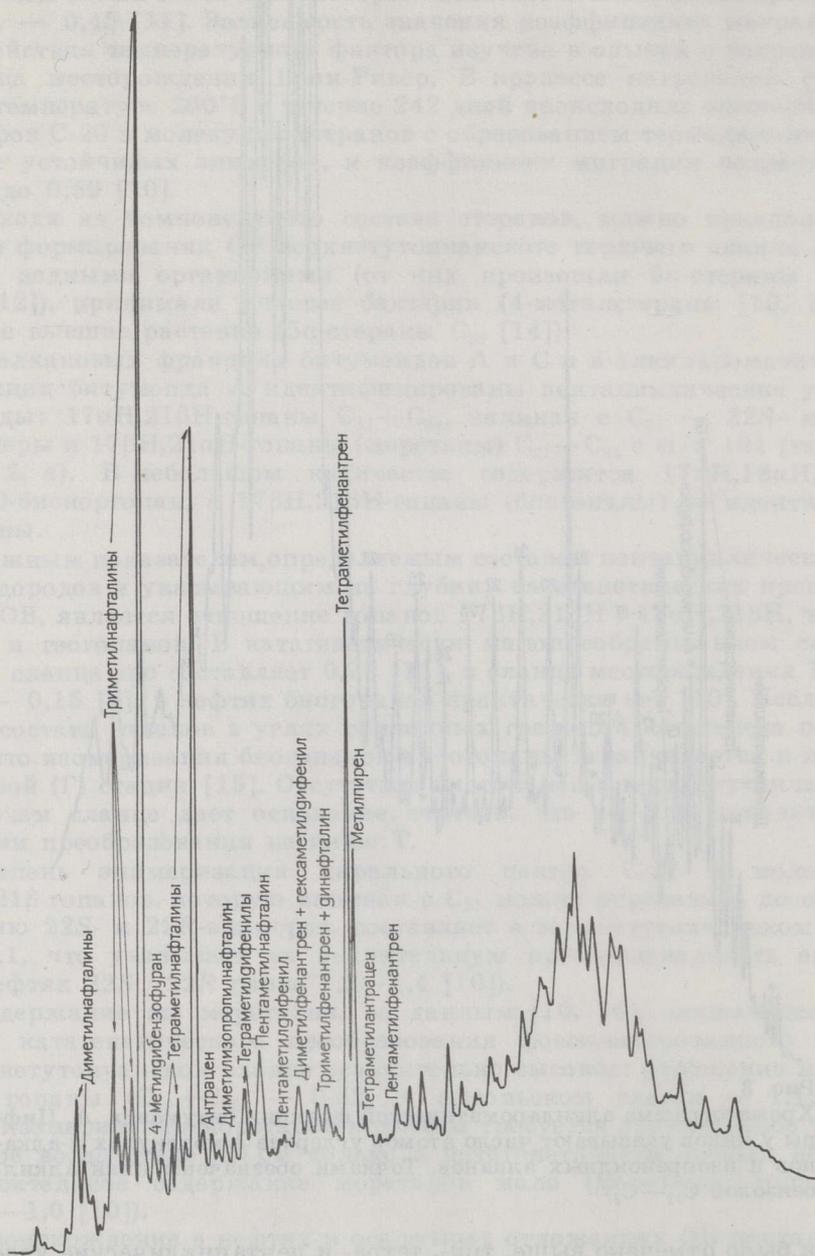


Рис. 4  
Хроматограмма фракции конденсированных ароматических соединений битумоида А

чества идентифицированы ароматические углеводороды с изолированными бензольными ядрами: метилзамещенные дифенилы и динфтилы (см. рис. 4). В целом содержание ароматических соединений в битумоидах низкое (см. табл. 2), и их состав нетипичен для горючих сланцев, ОВ которых содержит ароматические структуры. По данным [1], в ОВ верхнетунчанского сланца содержится 17% сорбомикстинита. Низкое содержание ароматических углеводородов в битумоидах могло бы быть связано с преобладанием в нем сапропелевого вещества. Но в [1] он определен как гумосапросорбомикстинит, что не отражается на составе битумоидов, а больше характеризует нерастворимое ОВ, в котором атомное отношение Н/С ниже, чем в суммарном битумоиде (А+С), — 1,39 (см. табл. 1) против 1,54.

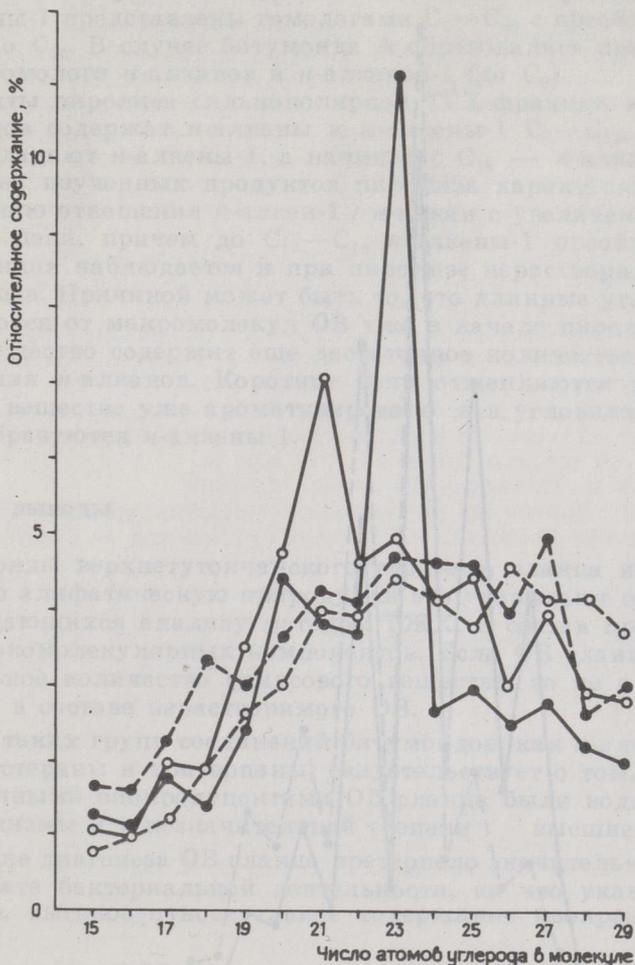


Рис. 5  
Относительное распределение симметричных *n*-алканонов (сплошная линия) и *n*-алканонов-2 (штриховая линия) в битумоидах А (незаштрихованные точки) и С (заштрихованные точки)

Кислородсодержащие соединения в битумоидах представлены кетонами и карбоновыми кислотами. В составе первых идентифицированы *n*-алканы, содержащие карбонильную группу в середине алифатической цепи (симметричные *n*-алканы), и *n*-алканы-2. Симметричные *n*-алканы  $C_{15}$ — $C_{29}$  характеризуются максимумом содержания  $C_{21}$  в битумоиде А и  $C_{23}$  в битумоиде С, а в обоих битумоидах —

преобладанием «нечетных» гомологов (рис. 5). *n*-Алканоны-2  $C_{15}$ — $C_{29}$  не имеют четко выраженного характера относительного распределения ни в битумоиде А, ни в С.

Жирные кислоты, экстрагируемые *n*-гексаном, в битумоиде А представлены гомологами  $C_9$ — $C_{30}$ , в битумоиде С — гомологами  $C_9$ — $C_{32}$ . В обоих битумоидах преобладают «четные» гомологи, максимум содержания которых в битумоиде А приходится на  $C_{12}$ — $C_{18}$ , в С — на  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  (рис. 6).

Состав кетонов и жирных кислот битумоидов свидетельствует об их первичном биологическом происхождении. Судя по относительному распределению, жирные кислоты произошли от водорослей и в очень незначительной мере от высших растений. Следы бакте-

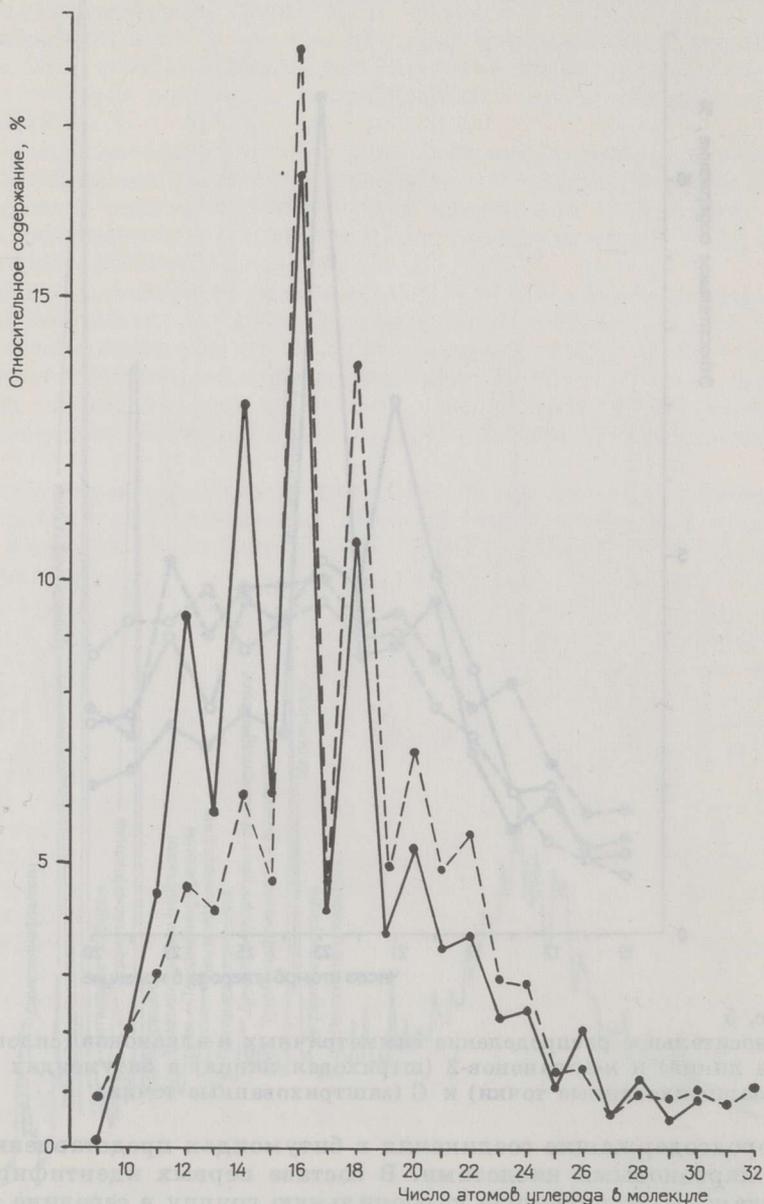


Рис. 6  
Относительное распределение жирных кислот битумоидов А (сплошная линия) и С (штриховая линия)

риальной переработки ОВ здесь менее заметны, чем в составе парафинов. На это указывает сравнительно высокое содержание кислот  $C_{20}-C_{24}$ , в значительных количествах продуцируемых многими видами бактерий [19].

Продукты пиролиза высокомолекулярных кислот, остатка после извлечения гексанорастворимых кислот и высокополярной фракции, остающейся при ТСХ на стартовой линии, представлены смесью *n*-алканов и *n*-алкенов-1. При пиролизе высокомолекулярных кислот битумоида А образовались *n*-алкены-1  $C_6-C_{35}$ , битумоида С —  $C_6-C_{29}$ . В первом случае преобладают *n*-алкены-1, во втором случае *n*-алкены-1 преобладают до  $C_{13}$ , а выше  $C_{13}$  — *n*-алканы.

Образовавшиеся при пиролизе остатка после извлечения гексанового экстракта из фракции карбоновых кислот битумоида С *n*-алканы и *n*-алкены-1 представлены гомологами  $C_6-C_{29}$  с преобладанием *n*-алкенов-1 до  $C_{16}$ . В случае битумоида А образовались преимущественно низшие гомологи *n*-алканов и *n*-алкенов-1 (до  $C_9$ ).

Продукты пиролиза сильнополярной ТСХ-фракции в случае обоих битумоидов содержат *n*-алканы и *n*-алкены-1  $C_7-C_{29}$ , в которых до  $C_{18}$  преобладают *n*-алкены-1, а начиная с  $C_{18}$  — *n*-алканы.

Для всех изученных продуктов пиролиза характерна тенденция к уменьшению отношения *n*-алкен-1 / *n*-алкан с увеличением длины углеродной цепи, причем до  $C_{13}-C_{18}$  *n*-алкены-1 преобладают. Такая же тенденция наблюдается и при пиролизе нерастворимого ОВ горючих сланцев. Причиной может быть то, что длинные углеродные цепи отщепляются от макромолекул ОВ уже в начале пиролиза, когда исходное вещество содержит еще достаточное количество водорода для образования *n*-алканов. Короткие цепи отщепляются позднее, когда исходное вещество уже ароматизировано и в условиях дефицита водорода образуются *n*-алкены-1.

## Основные выводы

1. Битумоиды верхнетунчанского горючего сланца имеют преимущественно алифатическую природу, на это указывают состав соединений, поддающихся анализу методом ГЖХ, и состав продуктов пиролиза высокомолекулярных компонентов. Если ОВ сланца и содержит значительное количество гумусового вещества, то не в составе битумоидов, а в составе нерастворимого ОВ.
2. Состав таких групп соединений битумоидов, как *n*-алканы, жирные кислоты, стераны и тритерпаны, свидетельствует о том, что основными первичными биопродуцентами ОВ сланца были водные автотрофные организмы и в незначительной степени — высшие растения.
3. В течение диагенеза ОВ сланца претерпело значительные изменения в результате бактериальной деятельности, на что указывают состав *n*-алканов, высокое относительное содержание изопреноидов, состав стеранов.
4. Судя по составу ОВ сланца, стадия его катагенетического преобразования может быть определена как Г, так же, как и стадия сопутствующих ему углей класса сапрогелитолитов [1].
5. Если согласиться с тем, что накопление сланца происходило в опресненном бассейне, то маловероятно, чтобы окислительный потенциал среды осадконакопления был высоким. Поэтому значительное преобладание пристана над фитаном, обычно связываемое с окислительными условиями осадконакопления, можно трактовать как вторичное, связанное с катагенетическим преобразованием ОВ сланца — так, в углях-гелитолитах стадии Г-Ж отношение пристан / фитан — 3,7 [9], в верхнетунчанском сланце — 3,57.

Авторы благодарны А. И. Гинзбург за предоставление образцов горючих сланцев Верхнетунчанского месторождения и И. Р. Клесменту за конструктивную критику работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев И. К., Гинзбург А. И., Летушова И. А. Горючие сланцы и сапропелово-гумусовые угли Верхне-Тунчанского месторождения Тунгусского бассейна. — Химия тв. топлива, 1981, № 3, с. 87—95.
2. Побуль Л., Клесмент И., Куузик М. Исследование органического вещества кендерлыкских горючих сланцев. Состав битумоидов и общая характеристика сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, с. 25—32.
3. Побуль Л., Клесмент И., Куузик М. Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 1. Состав битумоида. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 4, с. 259—266.
4. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, p. 705—713.
5. Бондарь Е., Куузик М., Осипов Г. Тетра- и пентациклические углеводороды в битумоиде горючего сланца Красава (НРВ). — Изв. АН ЭССР. Хим. (в печати).
6. Утсал К. Применение рентгендифрактометрического метода для комплексного исследования вещественного состава горючих сланцев. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 69—80.
7. Уров К. Э. О составе и генетических типах алифатических структур в органическом веществе горючих сланцев. — В кн.: Седикахиты на разных этапах литогенеза. М., 1982, с. 153—158.
8. Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Петров Ал. А. Закономерности распределения нормальных и изопреноидных алканов в горючих сланцах. — Химия тв. топлива, 1977, № 6, с. 25—31.
9. Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Емец Т. П. и др. Закономерности распределения нормальных и изопреноидных алканов в гумусовых углях. — Химия тв. топлива, 1978, № 1, с. 45—51.
10. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М., 1984.
11. Бондарь Е., Куузик М. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 2. Состав битумоидов. — Горючие сланцы, 1986, 3, № 1, с. 13—23.
12. Rullkötter J., Aizenshtat Z., Spiro B. Biological markers in bitumens and pyrolysates of Upper Cretaceous bituminous chalks from Ghareb Formation (Israel). — Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, 48, N 2, p. 151—157.
13. Bouvier P., Rohmer M., Benveniste P., Ourisson G.  $\Delta^{8(14)}$ -Steroids in Bacterium *Methylococcus capsulatus*. — Biochem J., 1976, 159, N 2, p. 267—271.
14. Huang W. Y., Meinshein W. G. Sterols as geological indicators. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, 43, N 5, p. 739—745.
15. Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Петров Ал. А. Пентациклические углеводороды  $C_{27}$ — $C_{32}$  в органическом веществе углей различных градаций катагенеза. — Химия тв. топлива, 1982, № 1, с. 30—35.
16. Mackenzie A. S., Patience R. L., Maxwell J. R. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. 1. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, 44, N 11, p. 1709—1721.
17. Seifert W. K., Moldovan J. M. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. — In: Advances in Organic Geochemistry / Ed. by A. G. Douglas, J. R. Maxwell. Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt, 1979.
18. Volkman J. K., Alexander R., Kagi R. J. GC-MS characterisation of  $C_{27}$  and  $C_{28}$  triterpanes in sediments and petroleum. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1983, 47, N 6, p. 1033—1040.
19. Горяев М. И., Евдакова Н. А. Справочник по газожидкостной хроматографии органических кислот. — Алма-Ата, 1977.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

Представил К. Э. Уров  
Поступила в редакцию  
30.12.1985

## INVESTIGATION OF TUTONCHANA OIL SHALE

### 1. CHARACTERIZATION OF OIL SHALE. COMPOSITION OF OIL SHALE EXTRACT

In this paper, geological data on the Tutonchana deposit are presented. The oil shale mineral matter determined by the X-ray diffraction method is represented by almost equal quantities of calcite and silicates. Chromatographic and GC-MS data give evidence of a predominantly aliphatic nature of the oil shale extract. Judging by the composition of *n*-alkanes, alkylcyclohexanes, alkylbenzenes and oxygen compounds, the length of aliphatic chains may reach C<sub>36</sub>. The content of isoprenoids C<sub>14</sub>—C<sub>23</sub> is about 20% of that of *n*-alkanes. Among the first, pristane and phytane prevail, being responsible for approx. 70%. The main precursors of oil shale organic matter were algae and to some extent higher plants. The bacterial alteration of organic matter during diagenesis is reflected in the composition of *n*-alkanes, isoprenoids, steranes and triterpanes. Its level of maturity is higher than that of organic matter of many other oil shales, corresponding to the moderate stage of coalification.

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