

*О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА, Т. К. МОЗЖЕЛИНА*

### ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА НЕРАСТВОРИМОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КУОНАМСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

В работе [1] показано, что битуминозные компоненты отдельных слоев горючих сланцев куонамского горизонта (кембрий, Якутия) в значительной степени различаются по составу и содержанию в них ванадилпорфиринов. Центральная часть разреза проявления этих сланцев вблизи пос. Жилинда (обнажение КК6, образец КК6-8) характеризуется повышенными общей концентрацией ванадилпорфиринов и относительным содержанием в смеси соединений с изоциклическим кольцом. Такое нарушение закономерностей изменения состава ванадилпорфиринов с глубиной может быть обусловлено различиями в составе исходной биомассы и ранней трансформацией органического вещества отдельных слоев куонамской серии.

Чтобы проверить это предположение, нами выделено нерастворимое органическое вещество (НОВ) куонамских горючих сланцев и исследован его состав, поскольку различия в составе НОВ, имевшие место в период формирования осадка, в значительной степени сохраняются в древних отложениях, причем в достаточно широком диапазоне глубин [2].

Для выделения НОВ из исследованных образцов раздробленную породу после удаления хлороформного и спиртобензольного битумоидов смешивали в сосуде из полиэтилена с достаточным количеством спирта до образования густой пасты и обрабатывали разбавленным раствором HCl (1 г концентрированной HCl на 9 г H<sub>2</sub>O) до тех пор, пока не прекращалось выделение CO<sub>2</sub>. Суспензию отфильтровывали и осадок промывали водой, затем обрабатывали в течение часа смесью 37 %-ной HCl и воды (1 : 1), снова отфильтровывали и промывали водой. Остаток обрабатывали смесью HCl (37 %-ная) и HF (48 %-ная) в соотношении 1 : 1 и упаривали до влажного состояния при небольшом нагреве (около 100 °С). Влажный остаток суспендировали в насыщенном растворе борной кислоты для предотвращения образования нерастворимых фтористых соединений и фильтровали. Эту операцию повторяли, после чего осадок промывали водой, обрабатывали смесью HCl и воды в соотношении 1 : 1, отфильтровывали и вновь промывали водой. Наконец, осадок суспендировали в горячей воде и промывали сначала декантацией, а затем на фильтре до полного удаления ионов Cl<sup>-</sup>. Остаток высушивали при 80 °С и пониженном давлении, после чего центрифугировали в бромистом метиле для удаления пирита и экстрагировали спиртобензольной смесью для отделения оставшихся растворимых компонентов. Выделенные образцы характеризовали при помощи элементного анализа, а также ЭПР- и ИК-спектроскопии.

ЭПР-спектры регистрировали на спектрометре ЭПР-20, калибровку спектров проводили с помощью дифенилпикрилгидразина при концентрации  $1,4 \cdot 10^{15}$  спин. ЭПР-спектроскопией различий в исследованных образцах не обнаружено. ЭПР-спектры НОВ представляют собой наложение трех групп линий — линии свободного радикала ( $g=2,0028$ ) и двух групп линий по восемь в каждой, соответствующих комплексам четырехвалентного ванадия аксиальной симметрии. Параметры этих спектров ( $g_{\parallel}=1,964$ ,  $A_{\parallel}=158 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $g_{\perp}=1,988$ ,  $A_{\perp}=54 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) свидетельствуют о том, что ванадий в НОВ куонамских сланцев находится в комплексах с экваториальным окружением из четырех атомов азота. Плотность спинов (число свободных радикалов на 1 г НОВ) составляет  $1,0-1,2 \cdot 10^{18}$  спин/г.

#### Характеристика НОВ куонамских горючих сланцев

Показатель	Образец		
	КК6-14	КК6-5	КК6-8
Элементный анализ			
Содержание, %:			
С	72,29	76,05	76,21
Н	7,61	7,88	9,28
О	11,41	8,39	7,48
S	7,02	5,81	5,16
N	1,67	1,78	1,87
Атомное отношение:			
H/C	1,26	1,24	1,46
O/C	0,12	0,08	0,07
S/C	0,036	0,028	0,025
N/C	0,020	0,021	0,021
ИК-спектроскопия			
Интенсивность			
полос, $\text{см}^{-1}$ :			
2945	35,5	35,0	35,2
2880	21,0	25,1	24,0
1700	21,0	14,0	11,0
1600	19,5	19,1	12,1
1460	27,0	16,2	15,5
1375	27,5	21,0	19,8

Определенные отличия состава НОВ образца сланца КК6-8 по сравнению с составом образцов из верхней и нижней частей разреза куонамского горизонта продемонстрировали данные элементного анализа (таблица). Сопоставление полученных значений атомных отношений основных элементов (С, Н, О) указывает на сходство обстановок накопления и составов исходного органического вещества сланцев образцов КК6-5 и КК6-14. Это позволяет отнести их НОВ к II типу, характерному для морских осадков, накапливавшихся в восстановительных условиях и содержавших автохтонное органическое вещество — производное микроорганизмов, фито- и зоопланктона [2]. Повышенное содержание в НОВ образца КК6-8 водорода и меньшая концентрация в нем гетероатомных компонентов, предположительно, обусловлены его алифатическими структурами, пониженным содержанием полиароматических ядер и гетероатомных связей (тип I). Такая особенность может быть следствием либо избирательного накопления водородослевого материала, либо значительной микробальной преобразованности и обогащенности органического вещества микробными менидами [2].

Для генетически однотипных образцов в более глубоко захороненном пласте (обр. КК6-5) отмечается некоторое снижение относитель-

ного содержания водорода и кислорода, что находится в соответствии с обычно наблюдаемой тенденцией изменения состава НОВ с глубиной [3]. Относительное содержание азота в НОВ исследованных сланцев остается по разрезу практически постоянным. Содержание серы, минимальное в образце КК6-8, для однотипных сланцев с глубиной снижается. Следует при этом отметить весьма высокое содержание серы во всех исследованных образцах куонамской серии.

ИК-спектроскопическое исследование НОВ, проведенное на спектрофотометре UR-20 (КВг, концентрация НОВ около 0,7 %) подтвердило выводы, сделанные на основании данных элементного анализа. Основные черты ИК-спектров сходны для всех исследованных образцов. В наиболее информативной, обычно используемой для сопоставления характеристик НОВ области спектра наблюдаются: полосы поглощения при 2940 и 2870  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащие  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -алифатическим группам, поглощение в области около 1710  $\text{см}^{-1}$ , обусловленное различными С=О-группами, размытая полоса в диапазоне 1550—1660  $\text{см}^{-1}$ , характеризующая наличие ароматических С=C связей. В области 1460  $\text{см}^{-1}$ , наблюдается полоса поглощения, обусловленная колебаниями  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп в ациклических и циклических структурах и полоса 1380  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к  $\text{CH}_3$ -группе.

Поскольку визуальное сопоставление ИК-спектров не позволило выявить различий в исследованных образцах, были измерены интенсивности соответствующих характеристических полос в спектрах. Полученные величины, отнесенные к единице массы органического материала в таблетке (таблица), свидетельствуют, что НОВ образца КК6-8 отличается от остальных значительно меньшим содержанием ароматических С=C связей. Это согласуется с пониженным содержанием ароматических углеводов в битуминозной части этого сланца [4]. Интенсивности поглощения С=О в спектрах исследованных образцов находятся в соответствии с наблюдаемым общим содержанием кислорода в НОВ. Минимальная интенсивность полосы в области 1710  $\text{см}^{-1}$  характерна для образца КК6-8. При переходе от образца КК6-14 к образцу КК6-5 интенсивность полосы поглощения С=О снижается, а С=C связей остается практически неизменной, что согласуется с обычно наблюдаемой закономерностью изменения интенсивности поглощения характеристических групп однотипного НОВ с глубиной захоронения [3].

Таким образом, толща горючих сланцев кембрийского возраста, залегающая на территории северо-западной Якутии, характеризуется неоднородностью состава. Верхняя и нижняя части представлены сланцами с НОВ II типа, а в средней части разреза залегает пласт горючих сланцев, НОВ которого может быть отнесено к I типу. Как уже отмечалось, именно эта часть разреза отличается повышенным содержанием порфириновых компонентов, в частности соединений с изоциклическим кольцом, то есть прямых наследников структурных особенностей хлорофиллов. При исследовании различных образцов современных осадков было показано, что наибольшее количество производных хлорофилла приурочено к отложениям, содержащим остатки водорослевого материала, в частности группы *Botriococcus*. [5]. По-видимому, именно широкое развитие водорослей в водоеме в период отложения пласта КК6-8 привело к обогащению органического вещества этих сланцев липидными компонентами и структурами — производными хлорофиллов.

1. Рядовая Л. В., Серебренникова О. В. Ванадилпорфирины кембрийских горючих сланцев Якутии // Горючие сланцы. 1986. Т. 3. № 2. С. 174—179.
2. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. — М., 1981.
3. Durand B., Espitalie J. Geochemical studies on the organic matter from the Douabla Basin (Cameroon); II. Evolution of kerogen // Geochim. Cosmochim. Acta. 1976. V. 40. P. 801—808.
4. Клубов В. А. Природные битумы Севера. — М., 1983.
5. Swain F. M. Non-marine organic geochemistry. — Cambridge, 1970.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию  
03.12.1986

Институт химии нефти  
Сибирского отделения  
Академии наук СССР  
г. Томск

O. V. SEREBRENNIKOVA, T. K. MOZZHELINA

#### THE COMPOSITION OF INSOLUBLE ORGANIC MATTER OF THE KUONAMKA OIL SHALES

The insoluble organic matter (IOM) of Kuonamka oil shales has been subjected to investigation by using elemental analysis, IR- and EPR-spectroscopy. It has been shown that oil shale samples from the middle part of the section of the Kuonamka horizon, whose bituminous components are abundant in vanadyl porphyrins, contain IOM of type I, while those from the upper and lower part of the section comprise IOM of type II. IOM of deep-deposited oil shales, as compared to that of oil shales from the upper layers, is characterized by a low content of hydrogen and oxygen functional groups.

Academy of Sciences of the USSR,  
Siberian Branch  
Institute of Oil Chemistry  
Tomsk