

Л. В. РЯДОВАЯ, О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА

ВАНАДИЛПОРФИРИНЫ КЕМБРИЙСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ЯКУТИИ

Сланценосная толща нижнекембрийского возраста занимает чрезвычайно большую площадь на северо-востоке Сибирской платформы, на территории, прилегающей к р. Оленек. Эта толща, выделенная в куонамскую свиту, представлена неравномерно чередующимися прослоями темно-коричневых листоватых горючих сланцев, органогенных известняков, кремнистых известняков и известковистых аргиллитов [1]. Предположительно, сланценосные отложения нижнего кембрия — это типично морские образования, накопившиеся в условиях нормальной солёности в период наибольшей стабилизации колебательных движений [2]. Незначительное количество остатков макрофауны в них позволяет считать источником органического вещества (ОВ) этих сланцев фито- и зоопланктон, который интенсивно развивался в бассейне и не оставил после отмирания прямых следов [3].

Порфириновые соединения ОВ осадочной толщи сохранили основные черты строения углеродного скелета исходных биомолекул — хлорофиллов. Исследование состава этих соединений дает информацию о групповом составе хлорофиллов ископаемой биомассы и геохимических условиях образования отдельных скоплений ОВ.

В нашей работе выделены порфириновые компоненты из четырех образцов кембрийских горючих сланцев Якутии и исследован их состав.

Из обнажения (КК5) правого берега р. Малая Куонамка в двух километрах ниже устья р. Усумун был взят один образец горючего сланца (КК5-9). Темно-коричневые тонколистоватые горючие сланцы куонамского горизонта составляют здесь самый верхний слой разреза (мощность 1—3 м), выше которого расположено почвенный слой с растительностью. Внизу пласт ограничен известняками куранахского горизонта.

В разрезе, расположенном недалеко от пос. Жилинда (обнажение КК6), взяты три образца горючих сланцев и один — кремнистого известняка. Общая мощность куонамского горизонта здесь — 15,5—18,3 м. Нижняя часть разреза представлена чередованием пластов и прослоев горючих сланцев и серых органогенных известняков с выделениями сульфидов, причем преобладают горючие сланцы (образец КК6-5). Далее идет линзовидный прослой серых органогенных известняков, затем — слой горючего сланца мощностью 0,5—0,9 м с тонкими прослойками темного кремнистого известняка (образец КК6-8). Слой органогенных известняков отделяет предыдущий от пачки с частым чередованием горючих сланцев и кремнистых известняков с примазками асфальта (образец КК6-11). Над ней располагается пачка, в которой тонко переслаиваются горючие сланцы (образец КК6-14) и плитчатые битуминозные известняки с корочками асфальта. Самая верхняя в разрезе куонамского горизонта — пачка тонкоплитчатого и сланцеподобного глинистого битуминозного известняка.

Предварительно измельченные образцы пород подвергали горячей обработке хлороформом в экстракторе Сокслета, в результате чего был выделен хлороформенный битуминозный компонент (ХБ), а затем — смесью спирт—бензол 1 : 1 для выделения спиртобензольного битуминозного компонента (СББ). По данным опыта, общее количество ОВ ($C_{нк}$) и содержание битуминозных компонентов уменьшается вверх по разрезу КК6. Во всех образцах этого разреза ХБ больше, чем СББ, и только в образце КК5-9 — наоборот (табл. 1). По-видимому, гипергенные воздействия на граничащую с почвенным слоем сланцевую толщу способствовали окислению органических компонентов и образованию более полярных соединений, которые плохо растворяются в хлороформе, но извлекаются спиртобензольной смесью.

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов

Образец	Порода	$C_{нк}$, %	Содержание битуминозных компонентов, %		Содержание ванадилпорфиринов, мкмоль/г битумоида	
			ХБ	СББ	ХБ	СББ
КК5-9	Горючий сланец	Не опр.	0,61	1,23	0,04	0,07
КК6-14	То же	13,15	0,39	0,11	0,41	1,55
КК6-8	»	15,22	0,33	0,13	1,39	2,86
КК6-5	»	16,00	0,53	0,16	0,08	0,47
КК6-11	Кремнистый известняк	4,02	0,13	0,65	0,40	0,04

Полученные экстракты исследовали методом электронной спектроскопии. Оказалось, что ХБ и СББ всех образцов содержат ванадилпорфирины, для которых характерны две полосы поглощения при 570 и 530 нм. В спектрах битумоидов образца КК5-9 имеется дополнительный интенсивный максимум при 590 нм. Это еще одно доказательство окисленности ОВ данного сланца: соединения с максимумом поглощения при 590 нм образуются в результате химического окисления сорбированных на породе порфиринов, в структуре которых есть дополнительное циклопентановое кольцо [4]. Для этого образца характерно и минимальное содержание в его битуминозных компонентах ванадилпорфиринов, что также может быть обусловлено окислительной деструкцией порфириновых соединений в зоне активного гипергенеза.

Концентрацию ванадилпорфиринов в битумоидах определяли по интенсивности полосы поглощения 570 нм, используя в расчетах коэффициент экстинкции $2,9 \cdot 10^4$ л/моль · см. Во всех образцах горючих сланцев порфириновых соединений в СББ больше, чем в ХБ, а в кремнистом известняке — наоборот. По сравнению с другими, в образце КК6-8 содержание ванадилпорфиринов максимально, а битуминозных компонентов — минимально. Вообще, концентрация ванадилпорфиринов тем ниже, чем выше суммарный выход ХБ и СББ.

Ванадилпорфирины выделяли из битумоидов методом адсорбционной хроматографии. Объединенные ХБ и СББ в растворе четыреххлористого углерода помещали на колонки сначала с оксидом алюминия II степени активности, затем — с силикагелем Л 100/160 и последовательно промывали растворителями и их смесями возрастаю-

шей полярности. Выход ванадилпорфиринов контролировали спектрофотометрически по появлению в электронном спектре элюата полосы поглощения 570 нм. При хроматографировании на оксиде алюминия ванадилпорфирины концентрировались во фракции хлороформа, а на силикагеле — бензола. Полученные концентраты исследовали методом масс-спектрометрии низкого разрешения: масс-спектрометр МАТ-311 «Вариан»; энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура системы напуска 225°C.

Порфирины битуминозных компонентов образца сланца КК5-9 представлены набором гомологов двух серий:

М — алкилзамещенные соединения типа этиопорфирина с различным суммарным числом углеродных атомов в боковых заместителях порфинного цикла (рис. 1, а);

М-2 — порфирины, сходные по структуре с дезоксофиллоэритроэтиопорфирином и отличающиеся от соединений серии М дополнительным циклопентановым кольцом (рис. 1, б).

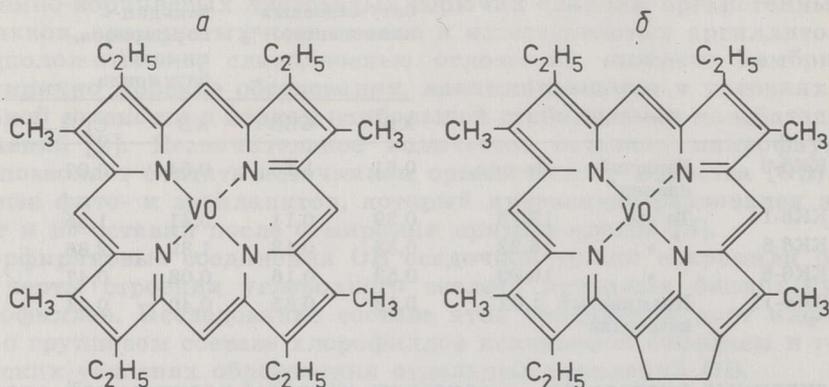


Рис. 1

Структурные формулы этиопорфирина (а) и дезоксофиллоэритроэтиопорфирина (б)

Молекулярные массы соединений серии М находятся в ряду $375 + 14n$, где 375 — масса ванадилпорфина, n — число атомов углерода в боковых алкильных цепях; молекулярные массы соединений серии М-2 подчиняются соотношению $401 + 14n$.

Для порфиринов образца КК5-9 характерно узкое молекулярно-массовое распределение при значительном преобладании порфиринов ряда М. В обнажении КК6 молекулярно-массовое распределение порфиринов сужается вверх по разрезу куонамского горизонта. Гомологи с максимальной молекулярной массой отсутствуют. Эта закономерность нарушается только в случае порфиринов кремнистого известняка (КК6-11).

Для всех исследованных образцов наблюдается прямая зависимость между концентрацией ванадилпорфиринов в битумоидах и относительным количеством соединений с циклопентановым кольцом ((М-2)/М). Больше всего этих компонентов содержит сланец КК6-8, залегающий в средней части куонамского горизонта (табл. 2). Наряду с порфиринами двух основных серий битуминозные компоненты сланца КК6-8 содержат так же, как и некоторые нефти, гомологи порфиринов ряда М-4, представляющие, по-видимому, соединения с двумя изоциклическими кольцами [5].

Относительные интенсивности пиков
молекулярных ионов ванадилпорфиринов

Массовое число	Образец КК5-9		КК6-14		КК6-11		КК6-8		КК6-5	
	Ряд М	М-2	М	М-2	М	М-2	М	М-2	М	М-2
459	85	—	42	—	35	—	—	—	65	—
473	78	—	42	—	32	—	13	—	65	—
485	—	—	—	44	—	—	—	—	—	—
487	100	—	62	—	51	—	25	—	69	—
499	—	54	—	70	—	—	—	33	—	—
501	100	—	46	—	65	—	38	—	96	—
513	—	62	—	100	—	—	—	63	—	77
515	78	—	54	—	92	—	45	—	100	—
527	—	62	—	84	—	—	—	100	—	69
529	54	—	36	—	100	—	45	—	96	—
541	—	46	—	60	—	35	—	95	—	81
543	—	—	40	—	59	—	—	—	69	—
555	—	23	—	28	—	35	—	50	—	65
557	—	—	16	—	49	—	—	—	58	—
569	—	—	—	—	—	27	—	40	—	65
571	—	—	—	—	32	—	—	—	54	—
583	—	—	—	—	—	22	—	21	—	58
585	—	—	—	—	24	—	—	—	—	—
597	—	—	—	—	—	19	—	15	—	65
599	—	—	—	—	19	—	—	—	—	—
(М-2)/М		0,50		1,14		0,25		2,50		0,71

Исследование ванадилпорфириновых концентратов методом аналитической тонкослойной хроматографии показало, что количество хроматографических подвижных порфириновых компонентов в горючих сланцах уменьшается вверх по разрезу куонамского горизонта. Так, в сланце КК6-14 ванадилпорфирины представлены только полярными соединениями, а в битумоиде кремнистого известняка довольно много неполярных порфиринов (рис. 2). По данным битуминологического анализа пород куонамского горизонта, этот горизонт в целом битумоматеринский, с очень высоким потенциалом и благоприятным сочетанием материнских и коллекторских прослоев [1]. Особенно ярко свойства материнской породы выражены у горючих сланцев. Несмотря на то, что материнский потенциал куонамских сланцев реализован далеко не полностью, очень высокое содержание в них ОВ и значительная доля подвижных компонентов обеспечили возможность выделения последних в самостоятельную фазу макровыделений битумов. Так, в образце КК6-14 есть проявления асфальта в виде темно-бурой пленки с радужными каемками и примазок на поверхностях листоватых отдельностей. С горючими сланцами переслаиваются темно-серые кремнистые известняки, которые переходят в известково-кремнистые породы, содержащие битум в порах выщелачивания (КК6-11). Битум этих пород имеет в основном аллохтонный по отношению к ним характер [1]. По-видимому, битуминозные компоненты, мигрируя из сланцев в коллекторские породы (кремнистые известняки), теряют полярную часть порфиринов. Эти порфирины концентрируются в остаточных битуминозных компонентах горючих сланцев, а в коллекторских породах заметно преобладают подвижные ванадилпорфирины. Особенно показателен процесс дифференциации порфиринов в случае образца КК6-14, в контакте с которым находятся породы, содержащие до 21% асфальта в виде натеков и корочек [1].

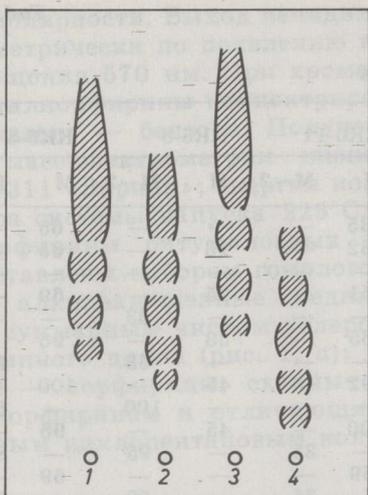


Рис. 2
Хроматограмма на силуфол
ванадилпорфириновых концентратов
(элюент — бензол):
1 — КК6-5, 2 — КК6-8,
3 — КК6-11, 4 — КК6-14

Исследование показало, что ОВ куонамского горизонта Якутии содержит порфирины в виде ванадилловых комплексов алкилзамещенных структур. Значительная их концентрация дает возможность предположить, что исходное ОВ накапливалось в нормальных морских условиях при низких значениях окислительно-восстановительного потенциала, так как и пресноводные, и окислительные условия разрушают порфириновые пигменты [6] и препятствуют образованию ванадилловых комплексов [7]. К снижению количества порфиринов в образцах КК5-9, КК6-5 и КК6-14 привело, по-видимому, воздействие вторичных факторов гипер- и катагенеза. При термоллизе и химическом окислении алкилпорфиринов в основном разрушаются порфирины, содержащие циклопентановое кольцо [4], поэтому концентрация ванадилпорфиринов в образцах прямо зависит от относительного содержания в смеси гомологов серии М-2. При миграции флюидов из материнских отложений в коллектор происходит дифференциация состава ванадилпорфиринов, в результате чего в остаточном битумоиде отсутствуют хроматографически подвижные порфириновые соединения. Следовательно, хроматографическое распределение порфиринов может служить индикатором миграции битуминозных компонентов из материнской толщи в коллекторские породы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клубов В. А. Природные битумы Севера. — М., 1983.
2. Демочкидов К. К., Кабаньков В. Я., Лазаренко Н. П., Савицкий В. Е., Соболевская Р. Ф. Стратиграфия синейских и кембрийских отложений северо-востока Сибирской платформы. — Тр. / НИИГеологии Арктики, 1959, т. 101.
3. Кабаньков В. Я. Оленекский бассейн горючих сланцев. — В кн.: Геология угля и горючих сланцев СССР; Т. 11. Горючие сланцы СССР. М., 1968, с. 545—565.
4. Серебренникова О. В., Белоконь Т. В. Геохимия порфиринов. — Новосибирск, 1984.
5. Бейкер Э. В. Порфирины. — В кн.: Органическая геохимия. Л., 1974, с. 356—388.
6. Рядовая Л. В., Серебренникова О. В., Титов В. И. Устойчивость феофорбида в геологических условиях. — Геохимия, 1984, № 12, с. 1917—1920.

7. Деменкова П. Я., Захаренкова Л. Н. Порфирины нефтей и битуминозных компонентов органического вещества пород как показатель генетической связи. — В кн.: Геохимические исследования нефтей. Л., 1971, с. 20—34.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
4. 08. 1985

Институт химии нефти
Сибирского отделения
Академии наук СССР
г. Томск

L. V. RYADOVAYA, O. V. SEREBRENNIKOVA

VANADYL PORPHYRINS OF CAMBRIAN OIL SHALES OF YAKUTIA

Vanadyl porphyrins of Cambrian oil shales of Yakutia are mainly represented by alkyl-substituted compounds homologous to ethioporphyrin and desoxyphylloerythroethioporphyrin. The relative content of porphyrins of the two homologous series is dependent on the concentration of vanadyl porphyrins in bitumoids. By migration of fluids from the shale bed into the header the composition of vanadyl porphyrins undergoes differentiation.

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