

Е. А. КУРАКОЛОВА, В. Н. БУРКОВА, М. В. МИХЕЛЬ

**ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЛИПИДОВ ИЗ ОСАДКОВ
ГИПЕРГАЛИННОГО ОЗЕРА КАРАЧИ**

Липиды органического вещества (ОВ) играют основную роль в процессе нефтеобразования. Фоссилизированные липиды представляют собой исходный материал, полимеризация которого в последующем приводит к образованию керогена. Деструкция керогена в зоне катагенеза приводит к генерации нефтяных соединений [1, 2]. Липиды, связанные с керогеном сложноэфирной связью, несут основную генетическую информацию [3]. Кроме того, липиды сами по себе способны давать значительное количество нефтяных углеводородов (УВ), что подтверждается модельными экспериментами [4].

Для исследования нефтематеринского потенциала геоллипидов наибольший интерес представляют так называемые неэкстрагируемые, или связанные, липиды, которые в отличие от свободных в условиях диагенеза менее подвержены воздействию микроорганизмов, окислению и минерализации [5], но в большей степени испытывают воздействие минеральной матрицы. Химическая природа связанных липидов, механизм их связывания и содержание в общем балансе захороняемого ОВ изучены недостаточно. Выполненные в этом направлении работы немногочисленны [6—8].

В публикуемой работе изучен химический состав липидов, присутствующих в современных осадках в четырех формах — свободной, связанной с карбонатами, связанной с керогеном сложноэфирными связями и связанной с глинами.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили современные осадки гипергалинного озера Карачи (Новосибирская обл.), отобранные по глубине иловой колонки в интервале 0—120 см. Минерализация воды доходила до 270 г/л. Алевритопелитовые осадки с содержанием карбонатов 16—26 % накапливались в восстановительных условиях сильного сероводородного заражения. Основными поставщиками ОВ в озере были синезеленые водоросли (*Microcystys salina*), зоопланктон (*Artemia salina*), ОВ терригенного происхождения и автохтонные галофильные микроорганизмы.

По содержанию $C_{орг}$ и условиям накопления осадки оз. Карачи рассматриваются нами как типичный представитель потенциально нефтематеринских континентальных озерных образований восстановительных фаций (табл. 1; рис. 1а).

Свободные липиды выделяли исчерпывающей экстракцией исходных осадков в мягких условиях по методике [9]. Затем по методике [10] разрушали карбонаты и экстрагировали липиды, связанные с карбонатами. Остаток омыляли раствором щелочи для разрушения

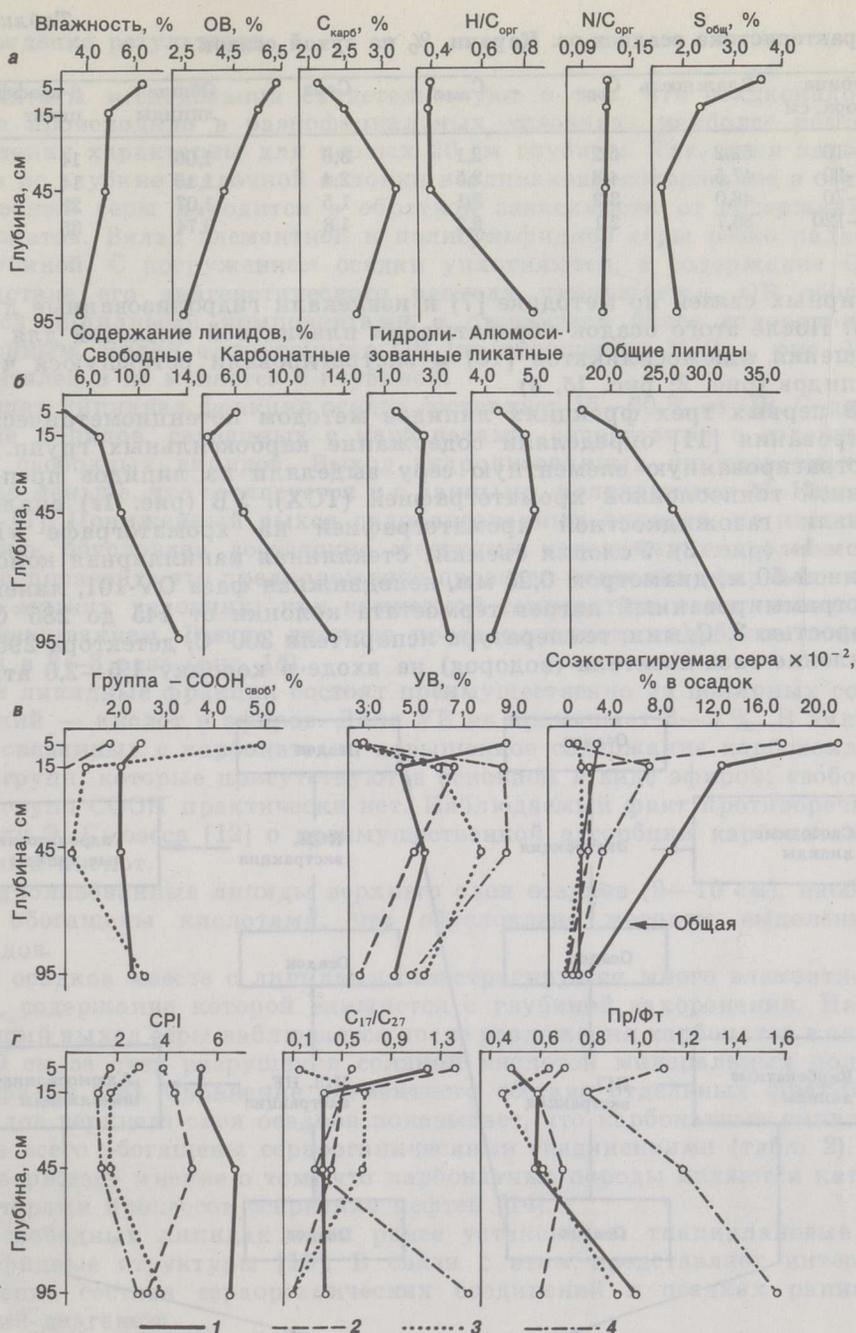


Рис. 1

Вертикальные профили характеристик осадка (а), содержания липидов в органическом веществе (б); характеристик липидов (в) и углеводородных характеристик (г). Условные обозначения липидов: 1 — свободные, 2 — карбонатные, 3 — гидролизованые, 4 — алюмосиликатные

Характеристика осадков оз. Карачи, % на сухой осадок

Глубина отбора, см	Влажность	$C_{орг}$	$C_{карб}$	Сера	Общие липиды	β -коэффициент
0—10	62,2	5,2	2,1	3,6	1,06	14
10—20	47,5	4,8	2,5	2,4	1,15	14
20—70	48,0	3,3	3,1	1,5	1,07	22
70—120	36,7	2,1	2,2	1,8	0,74	35

эфирных связей по методике [7] и извлекали гидролизованные липиды. После этого осадок обрабатывали плавиковой кислотой для разрушения алюмосиликатов [10] и экстрагировали оставшуюся часть липидов (рис. 2; рис. 1б, в).

В первых трех фракциях липидов методом потенциметрического титрования [11] определяли содержание карбоксильных групп. Соэкстрагированную элементную серу выделяли из липидов препаративной тонкослойной хроматографией (ТСХ). УВ (рис. 1г) анализировали газожидкостной хроматографией на хроматографе «Биохром-1» (рис. 3). Условия съемки: стеклянная капиллярная колонка длиной 50 м, диаметром 0,25 мм, неподвижная фаза OV-101, линейно-программированный нагрев термостата колонки от 145 до 285 °С со скоростью 3 °С/мин, температура испарителя 300 °С, детектора 295 °С, давление газа-носителя (водород) на входе в колонку 1,5—2,0 ати.

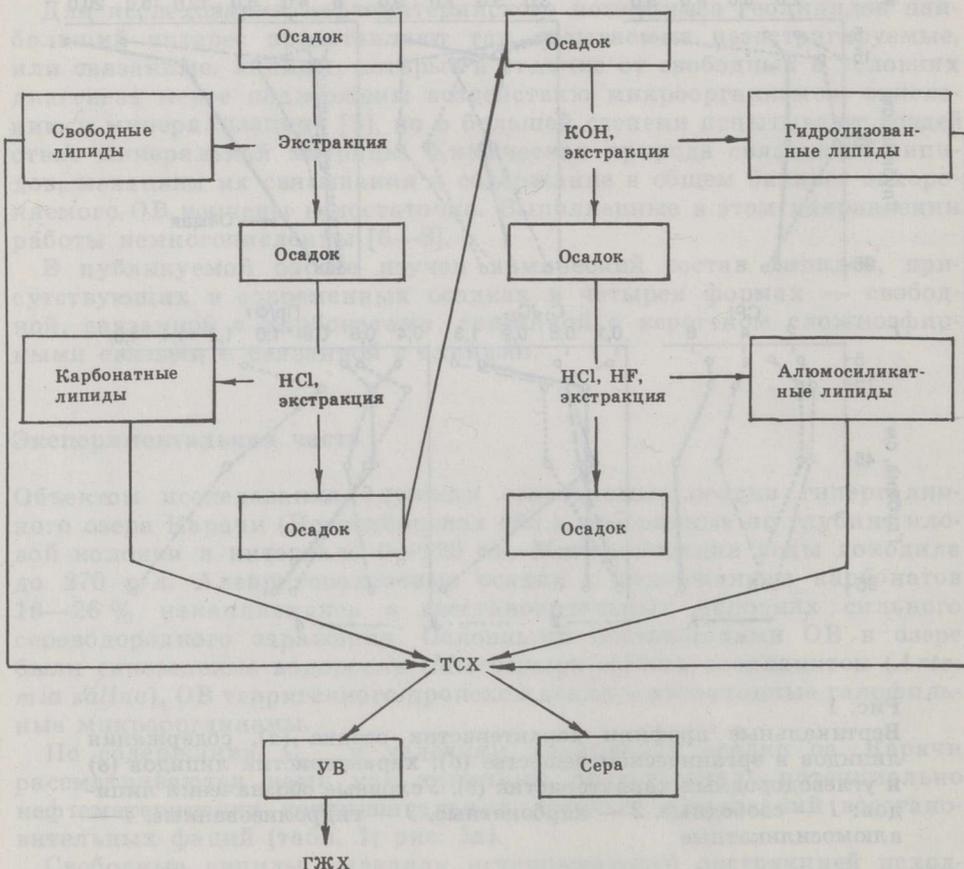


Рис. 2
Схема исследования осадков

Обсуждение результатов

Результаты исследования свидетельствуют о том, что осадконакопление происходило в разнофациальных условиях: наиболее резкие изменения характерны для первых 20 см глубины. Так, доля карбонатов по глубине осадочной колонки неодинакова, содержание в осадках общей серы находится в обратной зависимости от содержания карбонатов. Вклад элементной и полисульфидной серы резко падает с глубиной. С погружением осадки уплотняются, а содержание ОВ вследствие его диагенетического расхода уменьшается. ОВ обогащается липидными компонентами и становится более водородонасыщенным. Вклад аллохтонного ОВ (по отношению $N/C_{орг}$, рис. 1а) значителен и не меняется с глубиной.

Общая липидная фракция осадка составляет 15—30 % от ОВ. Содержание липидов, связанных с карбонатами, сопоставимо с содержанием свободных липидов. Выход гидролизированных липидов значительно меньше, что согласуется и с данными, полученными М. Нишимура [7]. Пониженный выход гидролизированных липидов, по нашему мнению, обусловлен достаточно жесткими условиями гидролиза. С целью проверить это предположение проведен гидролиз эфирных связей в мягких условиях: при комнатной температуре с интенсивным перемешиванием. Выход липидов после холодного гидролиза повысился в 2—3 раза (рис. 1б).

Все липидные фракции состоят преимущественно из полярных соединений — кислот и эфиров. Доля УВ не превышает 3—9 %. В липидах, связанных с карбонатами, повышенное содержание карбоксильных групп, которые присутствуют в основном в виде эфиров; свободных групп $COOH$ практически нет. Наблюдаемый факт противоречит выводу Э. Сьюсса [12] о преимущественной адсорбции карбонатами жирных кислот.

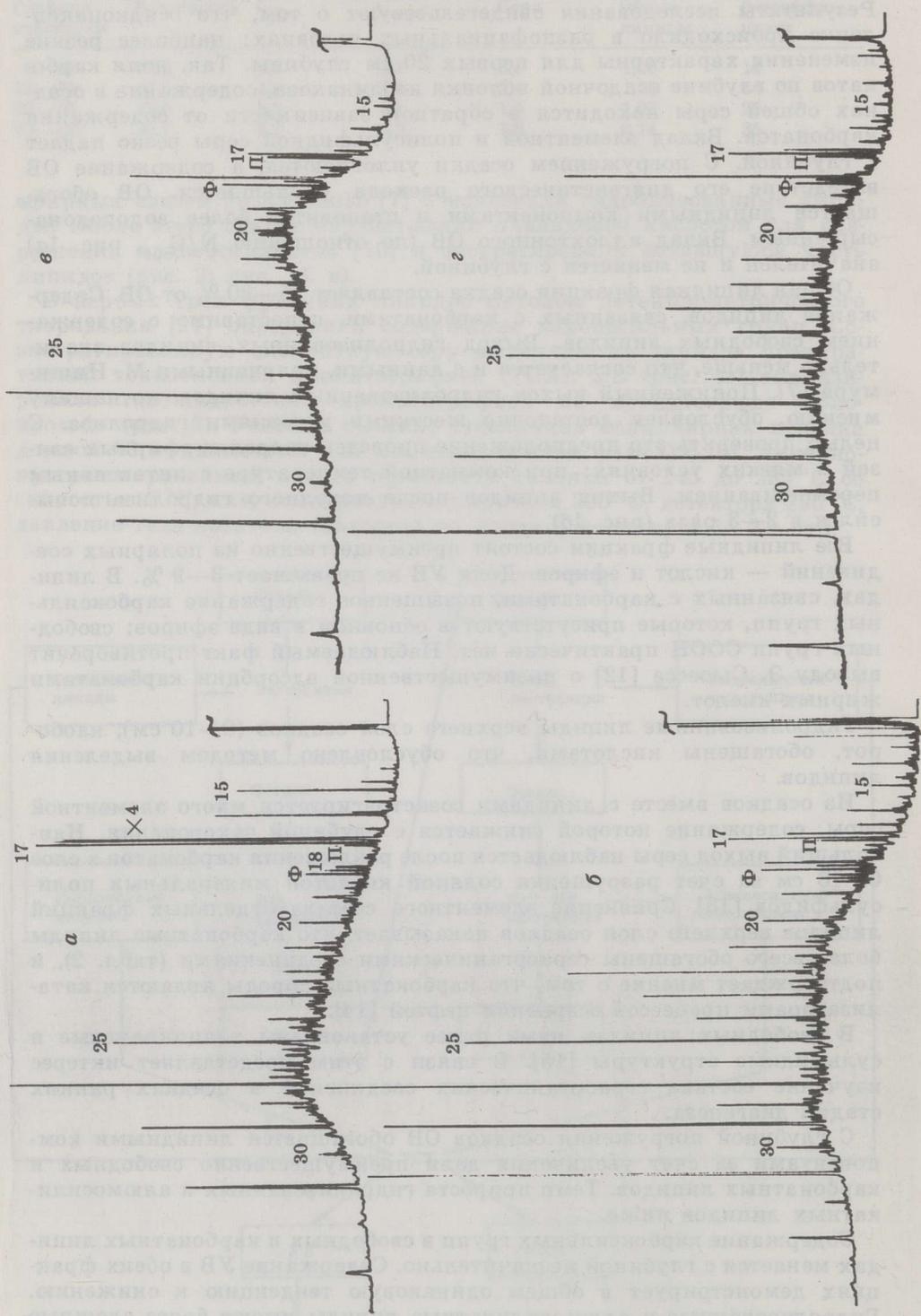
Гидролизированные липиды верхнего слоя осадков (0—10 см), наоборот, обогащены кислотами, что обусловлено методом выделения липидов.

Из осадков вместе с липидами соэкстрагируется много элементной серы, содержание которой снижается с глубиной захоронения. Наибольший выход серы наблюдается после разложения карбонатов в слое 0—10 см за счет разрушения соляной кислотой минеральных полисульфидов [13]. Сравнение элементного состава отдельных фракций липидов верхнего слоя осадков показывает, что карбонатные липиды более всего обогащены сераорганическими соединениями (табл. 2), и подтверждает мнение о том, что карбонатные породы являются катализаторами процессов осернения нефтей [14].

В свободных липидах нами ранее установлены тиациклановые и сульфидные структуры [15]. В связи с этим представляет интерес изучение состава сераорганических соединений в осадках ранних стадий диагенеза.

С глубиной погружения осадков ОВ обогащается липидными компонентами за счет увеличения доли преимущественно свободных и карбонатных липидов. Темп прироста гидролизированных и алюмосиликатных липидов ниже.

Содержание карбоксильных групп в свободных и карбонатных липидах меняется с глубиной незначительно. Содержание УВ в обеих фракциях демонстрирует в общем одинаковую тенденцию к снижению. Гидролизированные и алюмосиликатные липиды имеют более сложные глубинные профили содержания УВ и кислот (рис. 1в). Прямо противоположный характер распределения УВ и кислот по глубине свидетельствует о взаимосвязанном диагенетическом генезисе этих классов соединений.



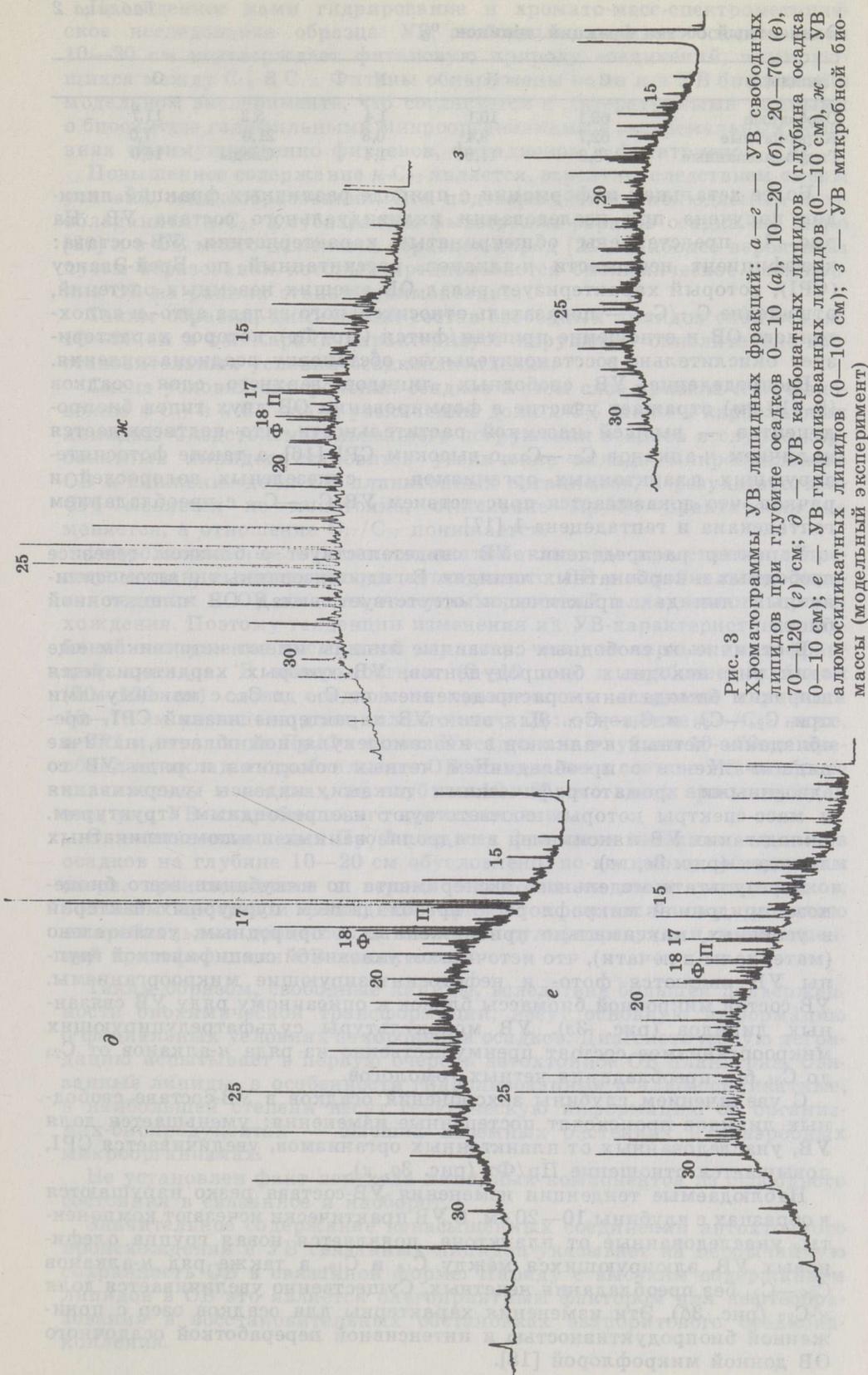


Рис. 3
 Хроматограммы УВ липидных фракций: *а-г* — УВ свободных липидов при глубине осадков 0—10 (*а*), 10—20 (*б*), 20—70 (*в*), 70—120 (*г*) см; *д* — УВ карбонатных липидов (глубина осадка 0—10 см); *е* — УВ гидролизованных липидов (0—10 см), *ж* — УВ алумосиликатных липидов (0—10 см); *з* — УВ микробной биомассы (модельный эксперимент)

Элементный состав фракций липидов, %

Липиды	C	H	N	S	O
Свободные	69,1	10,1	1,4	5,2	11,7
Карбонатные	52,7	9,4	0,8	21,0	7,0
Гидролизованные	78,3	11,6	1,4	Следы	16,0

Более детальная информация о природе различных фракций липидов получена при исследовании индивидуального состава УВ. На рис. 1г представлены общепринятые характеристики УВ-состава: коэффициент нечетности *n*-алканов, рассчитанный по Брей-Эвансу (СРІ), который характеризует вклад ОВ высших наземных растений, отношение C_{17}/C_{27} — показатель относительного вклада авто- и аллохтонного ОВ и отношение пристан/фитан (Пр/Фт), которое характеризует окислительно-восстановительную обстановку осадконакопления.

Распределение УВ свободных липидов верхнего слоя осадков (0—10 см) отражает участие в формировании ОВ двух типов биопродуцентов — высшей наземной растительности, что подтверждается наличием *n*-алканов C_{25} — C_{35} с высоким СРІ [16], а также фотосинтезирующих планктонных организмов — синезеленых водорослей и рачков, что доказывается присутствием УВ C_{16} — C_{18} с преобладанием гептадекана и гептадецена-1 [17].

Характер распределения УВ свидетельствует о близком генезисе свободных и карбонатных липидов. В гидролизованных и алюмосиликатных липидах практически отсутствует вклад ОВ планктонной биоты.

В отличие от свободных связанные липиды имеют источником еще один вид исходных биопродуцентов, УВ которых характеризуется широким бимодальным распределением от C_{10} до C_{35} с максимумами при C_{24} — C_{26} и C_{14} — C_{16} . Для этих УВ характерны низкий СРІ, преобладание четных *n*-алканов в низкомолекулярной области, наличие ряда *n*-алкенов с преобладанием четных гомологов и ряда УВ со сдвоенными хроматографическими пиками, индексы удерживания и масс-спектры которых соответствуют изопреноидным структурам. Вклад таких УВ максимален в гидролизованных и алюмосиликатных липидах (рис. 3е, ж).

В результате модельного эксперимента по инкубации всего биоценоза придонной микрофлоры с преобладанием пурпурных бактерий в условиях, максимально приближенных к природным, установлено (материалы в печати), что источником указанной специфической группы УВ являются фото- и нефотосинтезирующие микроорганизмы. УВ-состав микробной биомассы близок к описанному ряду УВ связанных липидов (рис. 3з). УВ монокультуры сульфатредуцирующих микроорганизмов состоят преимущественно из ряда *n*-алканов от C_{23} до C_{36} без преобладания четных гомологов.

С увеличением глубины захоронения осадков в УВ-составе свободных липидов происходят постепенные изменения: уменьшается доля УВ, унаследованных от планктонных организмов, увеличивается СРІ, повышается отношение Пр/Фт (рис. 3а, г).

Наблюдаемые тенденции изменения УВ-состава резко нарушаются в образцах с глубины 10—20 см. В УВ практически исчезают компоненты, унаследованные от планктона, появляется новая группа олефиновых УВ, элюирующихся между C_{18} и C_{19} , а также ряд *n*-алканов C_{20} — C_{24} без преобладания нечетных. Существенно увеличивается доля *n*- C_{22} (рис. 3б). Эти изменения характерны для осадков озер с пониженной биопродуктивностью и интенсивной переработкой осадочного ОВ донной микрофлорой [18].

Проведенное нами гидрирование и хромато-масс-спектрометрическое исследование образца УВ свободных липидов осадков слоя 10—20 см подтверждает фитановую природу соединений, элюирующихся между C_{18} и C_{19} . Фитаны обнаружены нами и в УВ биоценоза в модельном эксперименте, что согласуется с литературными данными о биосинтезе галофильными микроорганизмами в экстремальных условиях преимущественно фитаенов, фитадиенов и фитатриенов [19].

Повышенное содержание $n-C_{22}$ является, вероятно, следствием смены условий осадкообразования. Это подтверждается наблюдаемым преобладанием $n-C_{22}$ в субэарально выветрелом образце осадка оз. Моно [20] и в ОВ многочисленных образцов пород [21], наиболее вероятным путем образования которых предполагается биохимическое разложение ОВ на ранних этапах седиментации.

Таким образом, химический состав свободных липидов слоя осадка 10—20 см в оз. Карачи характеризует нарушение окислительно-восстановительных условий осадконакопления.

Смена условий захоронения осадков в этом слое привела к исчезновению $n-C_{17}$ и $n-C_{17}$ -ена-1, увеличению доли $n-C_{22}$ также в карбонатных липидах. Следствием дальнейшего погружения осадков в случае карбонатных липидов становится увеличение вклада микробияльного ОВ и снижение доли ОВ планктонных организмов, в результате чего СРІ меняется не монотонно, отношение Пр/Фт практически не меняется, а отношение C_{17}/C_{27} понижается.

Гидролизированные и алюмосиликатные липиды представлены преимущественно компонентами автохтонного ОВ микробияльного происхождения и ОВ высших наземных растений аллохтонного происхождения. Поэтому тенденции изменения их УВ-характеристик с глубиной погружения носят иной характер, чем для первых двух фракций липидов. В поверхностном (0—10 см) и наиболее глубоком (70—120 см) слоях осадков по сравнению с осадками горизонта 10—70 см повышена доля аллохтонного ОВ: отношение C_{17}/C_{27} ниже, а СРІ и отношение Пр/Фт выше. В осадках на глубине 10—70 см преобладает вклад микробияльного ОВ. Изменение в составе УВ наиболее значительны в осадках на глубине 10—20 см: здесь ярко выражен весь ряд УВ микробияльного происхождения.

Снижение отношения Пр/Фт во всех фракциях связанных липидов осадков на глубине 10—20 см обусловлено, по-видимому, обмелением озера, происходившим в период седиментации этого слоя осадков, большим прогревом рапы, что привело к интенсивному развитию микробияльных процессов, в том числе сульфатредукции, и повышенной трансформации ОВ планктона.

Таким образом, свободные липиды, вследствие большей подверженности биохимической трансформации, несут основную информацию о фациальных условиях захоронения осадков. Диагенетическую деградацию испытывает в первую очередь автохтонное ОВ планктона. Связанные липиды, в особенности гидролизированные и алюмосиликатные, в наибольшей степени несут генетическую информацию об организмах-биопродуцентах — высших наземных растениях и анаэробных микроорганизмах.

Не установлен факт перехода липидных компонентов из свободного состояния в связанное и наоборот.

Значительное содержание ненасыщенных соединений автохтонного происхождения в УВ связанных липидов указывает на необычайную сохранность ОВ в связанной форме. Наряду с высоким содержанием липидов в ОВ это является благоприятным фактором для нефтеобразования в восстановительных обстановках эвапоритового осадконакопления.

Выводы

1. Показано, что общий вклад липидов (свободных и связанных) в осадочное ОВ доходит до 30 %, в результате чего осадки оз. Карачи обладают высоким нефтегенерационным потенциалом.
2. Связанные липиды несут более полную генетическую информацию об исходных организмах-биопродуцентах. Состав свободных липидов в большей степени отражает диагенетические процессы трансформации ОВ.
3. В карбонатах концентрируется много серы, значительная часть которой представлена сераорганическими соединениями.
4. Выявлены отдельные компоненты (фитены, *n*-C₂₂), которые позволяют проводить палеореконструкцию обстановки осадконакопления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В. Главная фаза нефтеобразования // Вестн. МГУ. Сер. геол. 1969. С. 3—27.
2. Ishiwatari R. Laboratory thermal conversion of sedimentary lipids to kerogen-like matter // Org. Geochem. 1983. V. 5, N 1. P. 7—12.
3. Ishiwatari R., Machihara T. Algal lipids as a possible contributor to the polymethylene chains in kerogen // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. P. 1459—1464.
4. Ishiwatari R. et al. Thermal alteration of young kerogen in relation to petroleum genesis // Nature. 1976. V. 264, N 25. P. 347—349.
5. Farrington I. W., Quinn J. G. Biogeochemistry of fatty acids in recent sediments from Narragansett Bay, Rhode, Island // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. V. 37. P. 259—268.
6. Albaiges J. et al. Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments // Org. Geochem. 1984. V. 6. P. 233—236.
7. Nishimura M. The geochemical significance in early sedimentation of geolipids obtained by saponification of lacustrine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1977. V. 41. P. 1817—1823.
8. Robinson N., Granwell P. A., Eglinton G. Sources of the lipids in the bottom sediments of a English oligo-mesotrophic lake // Freshwater Biol. 1987. V. 17. P. 15—33.
9. Марис Е. Я., Кураколова Е. А., Буркова В. Н. Сравнительная оценка способов выделения липидов (битумоида А) из слаболитифицированных осадков // Геохимия. 1986. № 9. С. 1366—1369.
10. Робинсон Б. Е. Методы выделения керогена и связанного растворимого органического вещества // Органическая геохимия. М., 1974.
11. Скачкова Е. Г. Методика определения эфирного числа // Нефтепереработка и нефтехимия. 1977. Вып. 8. С. 37—38.
12. Suess E. Interaction of organic compounds with calcium carbonate. 1. Association phenomena and geochemical implications // Geochim. Cosmochim. Acta. 1970. V. 34, N 2. P. 157—168.
13. Francois R. A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis // Ibid. 1987. V. 51. P. 17—27.
14. Galpern C. D. Organosulfides of petroleum // Int. J. Sulfur Chem. 1971. V. 6, N 2. P. 115—130.
15. Марис Е. Я., Цой Л. А. К вопросу о происхождении сернистых соединений // Совещ. по высокомолекулярным соединениям нефти : Тез. докл. Томск, 1985. С. 151—152.
16. Eglinton R., Hamilton R. J. The distribution of alkanes // Chemical Plant Taxonomy / T. Swain ed. London; New-York: Academic Press. 1963. P. 187—217.
17. Han B. J. et al. Organic geochemical studies. 2. A preliminary report on the distribution of aliphatic hydrocarbons in algae, in bacteria and in recent lake sediment // Proc. N.A.S. Chemistry. 1968. V. 59. P. 29—33.
18. Cranwell P. A. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change // Freshwater Biol. 1973. V. 3. P. 259—265.

19. Langworthy T. A. Lipids of bacteria living in extreme environments // Current topics in membranes and transport. 1983. V. 17. P. 261—268.
20. Reed W. E. Biogeochemistry of Mono Lake, California // Geochim. Cosmochim. Acta. 1977. V. 41, N 9, P. 1231—1247.
21. Schenk P. A. The predominance of the C₂₂ n-alkane in rock extracts // Adv. Organ. Geochem. 1968. P. 261—268.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
1.10.88

Институт химии нефти
Сибирского отделения
Академии наук СССР
г. Томск

E. A. KURAKOLOVA, V. N. BURKOVA, M. V. MIKHEL

THE CHEMICAL NATURE OF LIPIDS FROM SEDIMENTS OF MINERAL-RICH LAKE KARATCHI

The composition of free and bound lipids present in recent sediments of highly-mineralized Lake Karatchi has been studied. It has been established that the total lipid fraction makes 15—30 % on organic matter. Unlike free lipids, bound ones are rich in microbial organic matter and that of higher land plants. Free lipids mostly underwent diagenetic changes.

Hydrocarbons have been identified, allowing paleoreconstruction of the burial conditions to be carried out. It has been shown that by chemogenic formation of carbonates, elemental and polysulfide sulfur falls out in substantial quantities. A considerable amount of sulfur is bounded to organic compounds.

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