

И. КЛЕСМЕНТ, Нейла ЛИЛЛЕП

К ГЕОХИМИИ ПОЧВЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СЕВЕРНОЙ ЭСТОНИИ

Настоящая работа является продолжением цикла исследований по биогеохимии Эстонского сланцевого бассейна [1-3].

Нерастворимое органическое вещество Эстонского горючего сланца-кукерсита, сформировавшегося в среднем ордовике, характеризуется высокой сохранностью фрагментов исходного биологического сырья [4]. Способом низкотемпературной деструкции нами установлено, что основная часть неразветвленных углеродных цепей в макромолекулах кукерсита насчитывает до 17 атомов углерода, цепи длиннее C_{12} содержат преимущественно нечетное число атомов углерода (рис. 1). Гипотетическая схема образования указанных цепей представлена в [5]. Кукерсит содержит небольшое количество битумоида (не более 0,6% от органического вещества), в том числе и нормальные парафины, у которых цепи более длинные и «нечетность» небольшая (рис. 1) [1, 2]. Различия в составе связанных и свободных (парафиновых) углеродных цепей показывают, что они имеют разные источники происхождения.

Шахтные воды, омывающие пласты сланца, содержат углеводороды, состав которых в общих чертах близок к битумоидным (рис. 1), но имеются и более низкокипящие соединения с более высокой «нечетностью». Последние различия, а также обстоятельство, что в шахтных водах углеводородов часто значительно больше (до 100 мг/л), чем позволяет их растворимость в воде, указывают на наличие другого источника происхождения, кроме сланца.

Кукерсит залегает на небольшой глубине (5—20 м), поэтому дождевые воды легко проникают в пласт сланца. Нами получены данные, что углеводороды подземных вод и осадков сланцевого бассейна берут начало от почвенных липоидов, а также установлена сезонность образования почвенных углеводородов в течение вегетационного периода. Содержание липоидов — относительно низкомолекулярных веществ биологического происхождения — растворимых в неполярных и малополярных растворителях, составляет в почвенном гумусе 5—20% [6-9].

Пробы для исследования отобраны в 1975 г. с поля около поселка Люганусе (Кохтла-Ярвский район), которое находилось в 1 км севернее эрозионной границы распространения кукерсита. Глубина отбора проб 0—15 см. Почва карбонатная, малокаменистая, содержание гумуса 4—4,5%, рН 5,0. Поле было засеяно ячменем 17 мая, урожай собран в конце августа. В предыдущем году на поле было внесено орга-

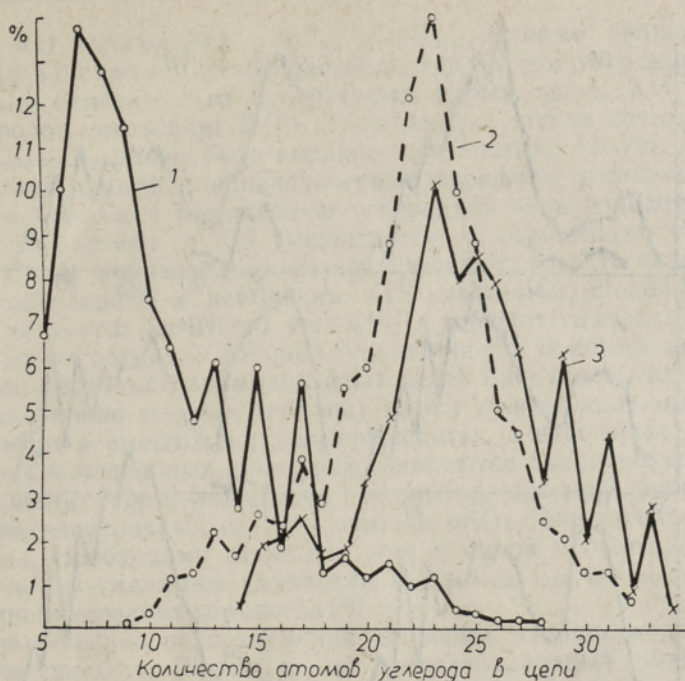


Рис. 1. Состав *n*-парафинов и *n*-парафиновых цепей органического вещества составляющих геосферы Северной Эстонии. 1 — *n*-парафиновые цепи керогена кукуерсита, установленные способом термической деструкции, 2 — *n*-парафины битумоида кукуерсита, 3 — *n*-парафины шахтных вод.

Таблица 1

Групповой состав почвенных липидов, вес. %

Месяц отбора проб	Выход, %	Алифатические углеводороды	Алкилбензолы	Полициклическая ароматика	Кислородные соединения
IV	0,073	34	11	8	47
V	0,114	37	5	15	43
VI	0,119	34	4	17	45
VII	0,112	37	6	11	46
VIII	0,096	26	6	5	63
XI	0,086	23	14	11	52

нических удобрений 9 т/га. В течение вегетационного периода 1975 г. средняя температура воздуха превышала норму. Осадков весной было больше, а летом меньше, чем обычно. Урожайность нормальная.

Пробы брали в последнюю декаду каждого месяца (номер пробы в табл. 1 и 2 соответствует месяцу взятия очередной пробы). Воздушно-сухие образцы после удаления растительных остатков экстрагировали смесью спирт—бензол (1:1) в аппарате Сокслета в течение 24 ч. Полученные экстракты разделяли на группы соединений препаративной тонкослойной хроматографией [10]. Указанным способом, используя в качестве элюента петролейный эфир, алифатические углеводороды можно количественно отделить от других групп (см. табл. 1). Названия

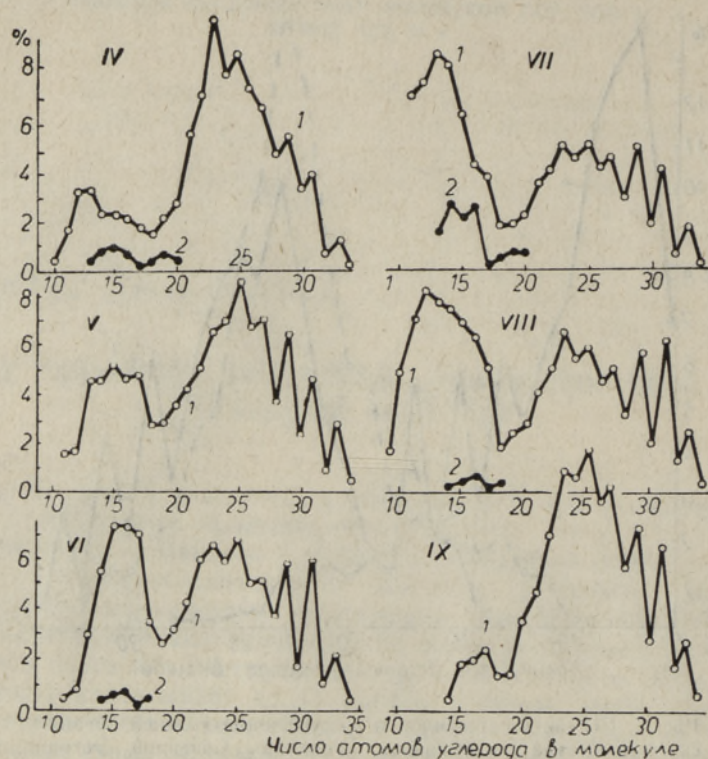


Рис. 2. Состав почвенных парафиновых углеводородов по месяцам (IV—XI) 1975 г.
1 — *n*-парафины, 2 — изопреновые углеводороды.

групп являются условными: алкилбензолы содержат также стераны и тритерпаны, полициклическая ароматика — немного сложных эфиров; основные составляющие кислородных соединений известны как асфальтены и смолы. Индивидуальный состав углеводородов определяли газохроматографически на аппарате Хром-4, используя неподвижные фазы с различной полярностью.

По данным табл. 1 содержание липоидов в почве в течение года изменяется мало, в начале вегетационного периода и после него по понятным причинам их содержание несколько уменьшается.

Основные компоненты — кислородные соединения и парафины. Состав последних по месяцам приведен на рис. 2. Парафины имеют в основном нормальное строение, изопреновые углеводороды присутствуют в следовых количествах. Состав *n*-парафинов характеризуется бимодальным распределением, концентрационный минимум находится при *n*-C₁₈. Наличие большого количества низкокипящих углеводородов, образующихся в июне-августе при наивысшей интенсивности биологических процессов, было для нас неожиданностью.

Рассмотрим наиболее вероятные источники парафинов, разделяя их при этом на соответствующие группы с учетом коэффициентов нечетности (КН), т. е. соотношения концентраций *n*-парафинов с нечетным и четным числом атомов углерода, как это проводили Е. Е. Брей и Е. Д. Эванс [11]. Высокий КН указывает на происхождение непосредственно из высших растений, а низкий — на деятельность микроорганизмов или геохимические процессы деградации. В наших пробах наи-

большой КН наблюдался у n -C₂₉ и n -C₃₁, которые являются также основными алканами в восках растений, где КН часто превышает 15 [12]. Необходимо отметить, что в некоторых бурых углях КН указанных углеводов превышает 3 [13]. В настоящем случае понижение КН в области C₂₉—C₃₂ может быть вызвано почвенными грибами и бактериями, продуцирующими длинноцепочечные парафины неселективно [14—16]. В области C₂₃—C₂₈ с укорочением углеродной цепи концентрации компонентов возрастают, а КН уменьшается. С дальнейшим укорочением цепи до C₁₈ их концентрации резко понижаются и КН падает до единицы. Углеводороды с невысоким КН (максимум около n -C₂₃) установлены во многих каменных углях [17] и горючих сланцах [18], а также в современных осадках Северной Атлантики [19]. В общей мировой биологической продукции прямолинейных цепей продуценты цепей C₂₀—C₂₄ (соответствующие жирные кислоты) имеют подчиненное значение. Они присутствуют в высших морских организмах, в некоторых диатомовых водорослях и масличных культурах и являются высоконасыщенными. В настоящем случае указанные продуценты никакой роли не могут играть, их источниками следует считать опять-таки почвенные микроорганизмы. Необходимо отметить, что в одной пробе австралийской зеленой почвы главными кислотами были C₂₂, C₂₄ и C₂₆, а также довольно много соседних гомологов [9].

Самые большие недоразумения вызывает наличие короткоцепочечных углеводов. Поскольку их концентрационный минимум находится у C₁₈, они должны иметь особую судьбу. Следует иметь в виду, что соединения этой группы на открытом воздухе улетучиваются в течение нескольких дней, кроме того, в почве могут присутствовать также более низкокипящие соединения, которые в условиях нашего анализа не определялись. Во время наивысшей биологической продуктивности (июнь-август) они составляют основную часть почвенных углеводов (табл. 1).

Источниками образования указанных углеводов могут быть «обычные» жирные кислоты C₁₄—C₁₈ — основные источники прямолинейных цепей биологического происхождения. Но в таком случае возникает вопрос, почему их КН близок к единице, в то время как парафины C₂₅—C₃₁, имеющие также кислотное происхождение, характеризуются высоким КН. В настоящее время общепринято (хотя и не доказано), что парафины образуются из сложных эфиров кислот в результате окислительно-восстановительных процессов (промежуточно образуется β-карбонильная группа), при этом образующиеся парафины имеют на один атом углерода меньше [11]. При образовании парафинов <C₁₈ из кислот C₁₄—C₁₈ механизм их получения должен существенно отличаться. Это вполне возможно, если на процесс превращения оказывает влияние спиртовая часть эфиров, состоящая в случае кислот C₁₄—C₁₈ преимущественно из многоатомных, а в случае восковых кислот — из одноатомных спиртов, химические и физические свойства которых различны.

Указанные углеводороды, учитывая их КН, могут быть синтезированы микроорганизмами. Известно, что некоторые алканокисляющие дрожжи продуцируют парафины C₁₆—C₁₉ [14]. С другой стороны, доля парафинов <C₁₈ низка в холодное время, когда много C₁₉—C₂₅, которые, по нашему мнению, синтезируются микробиологическим путем.

Представляем здесь еще один путь, который тоже является гипотетическим, а именно, образование из бифункциональных восковых кислот. Известно, что эти кислоты имеют два основных положения двойной связи гидроксильной или карбонильной группы — у 9—10 или 14—15 атомов углерода, считая от карбоксильной группы [20, 21]. Если

Таблица 2

Распределение почвенных *n*-алканов и их коэффициенты нечетности

Месяц отбора пробы	% от <i>n</i> -алканов				Коэффициенты нечетности			
	<C ₁₉	C ₁₉ —C ₂₂	C ₂₃ —C ₂₈	C ₂₉ —C ₃₄	<C ₁₉	C ₁₉ —C ₂₂	C ₂₃ —C ₂₈	C ₂₉ —C ₃₄
IV	19	18	46	17	0,93	1,05	1,42	3,56
V	29	16	41	14	1,15	0,92	1,23	4,31
VI	34	16	33	17	1,07	0,85	1,28	4,75
VII	47	11	29	13	1,07	1,02	1,23	4,05
VIII	48	12	25	15	0,98	1,02	1,36	3,88
XI	8	17	54	21	1,04	0,92	1,23	3,43

указанные кислоты (C₃₀, C₃₂) декарбоксилируются и имеет место расщепление цепи у функциональной группы, то образуются цепи, содержащие 20—22 и 12—17 атомов углерода. Эта деграция (окислительное расщепление, затем восстановление в парафины), протекающая химическим или биологическим путем, проходит неселективно, что согласуется с низким КН почвенных углеводородов <C₂₂ и хорошо объясняет концентрационный минимум при C₁₈. Но имеются также противоположные аргументы. Из рис. 1 и табл. 2 следует, что в летних пробах углеводородов <C₂₂ значительно больше, чем >C₂₉, а как известно, восковые кислоты содержат только небольшое количество бифункциональных [20]. Таким образом, вопрос о путях образования углеводородов остается открытым.

Состав почвенных *n*-парафинов сильно отличается от представленных в литературе данных [7, 15], согласно которым преобладают C₂₉, C₃₁ и C₃₃. Только в одной зеленой австралийской почве установлены C₁₇—C₂₄, имеющие КН, близкий к единице [15]. Углеводороды современных осадков Северной Атлантики (C₂₀—C₃₃) имеют весьма сходный с почвенными алканами состав [19], подобен общий механизм их образования. Ни в одной пробе не установлены парафины <C₁₈, но вполне возможно, что они затерялись в ходе анализа. Необходимо отметить, что парафины некоторых нефтей имеют такое же бимодальное распределение по длине цепи [22] и более высокий КН в высококипящей части, какие наблюдаются и у почвенных парафинов.

Весьма интересен состав изопреновых углеводородов (см. рис. 2), присутствующих в небольших количествах. Их основным источником образования является фитольная боковая цепь молекулы хлорофилла. Известно, что в осадочных отложениях и в нефти главными изопреноидами являются фитан (*i*-C₂₀) и пристан (*i*-C₁₉) — наименее деградированные формы фитола [23]. В настоящем случае эти углеводороды отсутствуют или их концентрация не превышает концентрации *i*-C₁₃—*i*-C₁₈. Объяснение наблюдаемому несоответствию можно найти в работах недалекого прошлого, в которых исследованы диагенез органического вещества, в том числе и изопреноидов [24]. Оказывается, что на превращения фитола оказывает большое влияние двойная связь в непосредственной близости от гидроксильной группы. В восстановительных условиях превращения двойная связь гидрируется, далее возможно образование *i*-C₂₀ и *i*-C₁₉, но в окислительных условиях достоверно расщепление двойной связи с образованием кетона *i*-C₁₈ (6,10,14-триметилпентадекан-2-он), который является также источником изопреноидов с более низким молекулярным весом. Таким образом, присутствие кислорода в почве обуславливает своеобразный состав его изопреновых углеводоро-

дов. Нами установлено, что кероген кукурсита не содержит изопреновых структур [2], по-видимому, это связано с окислительными условиями его образования [25].

Результаты настоящей работы показывают, что состав почвенных углеводов подвергается сезонному изменению и отличается от таковых из литературы. Для сравнения весной 1975 г. проанализированы также липонды почвенных образцов, отобранных вблизи поселка Козе Харьюского района (пробы отбирала и анализировала Э. Урмет). Выделенные углеводороды отличались от предыдущих содержанием низкокипящих *n*-1-олефинов, преимущественно четных C_{14} и C_{16} , присутствие которых трудно объяснить. Пробы, собранные в начале 1976 г. там же, в отличие от всех остальных, содержали только «нечетные» *n*-парафины C_{27} — C_{31} ($KH > 10$). Таким образом, состав почвенных углеводов зависит от многих пока неизвестных факторов.

Наши результаты показывают близость состава углеводов кукурсита и почвы. Кроме того, геологи сочли бы битумоид кукурсита, исходя из низкого содержания в нем углеводов, сингенетичным [26]. Необходимо также отметить, что в одной работе по мягкому термолизу дебитуминированного кукурсита [27] в начале деструкции из него образовались углеводороды, близкие к битуминоидным. В другой работе [1] такое явление не установлено. Очевидно, происхождение углеводов кукурсита можно однозначно определить по геохронологическим данным по C^{14} , учитывая, что эпигеничные углеводороды могли мигрировать в кукурсит только после последнего оледенения 10 000 лет до н. э.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уров К. Э., Клесмент И. Р., 1974. Превращение кукурсита при медленном термоллизе в породных отвалах. Изв. АН СССР. Сер. Геол., № 6: 121—125.
2. Ряндур А. В., Уров К. Э., Клесмент И. Р., Эйзен О. Г., 1975. Углеводороды в прибалтийских горючих сланцах и смежных отложениях. Тез. докл. совещания «Горючие сланцы. Геохимия и литология», Таллин: 63—66.
3. Клесмент И., Риккен Ю., Уров К., 1976. Особенности органического вещества диктионемовых сланцев. Бюл. «Горючие сланцы» № 6: 20—25.
4. Клесмент И. Р., 1974. Роль жирных кислот при образовании некоторых сапропелитов. В сб.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков, М.: 122—129.
5. Клесмент И., 1975. Алифатические углеродные цепи горючих сланцев. Структура и генезис. Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 24, № 2: 123—129.
6. Morrison, R. I., Vick, W., 1967. The wax fraction of soils: separation and determination of some components. J. Sci. Food Agr., 18: 351—355.
7. Morrison, R. I., 1969. Soil lipids. In: Organic geochemistry, Springer Verlag, Berlin: 553—575.
8. Аммосова Я. М., Орлов Д. С., Садовникова Л. К., 1973. Почвенные липонды. В сб.: Природа органического вещества современных и ископаемых осадков, М.: 91—101.
9. Stevenson, 1966. Lipids in soil. J. Amer. oil Chem. Soc. 43: 203—210.
10. Klesment, I., 1974. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. J. Chromatog., 91: 705—713.
11. Gray, E. E., Evans, E. D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. Geochim. Cosmochim. Acta, 22: 2.
12. Brooks, J. D., Smith, J. W., 1967. The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas. Changes in the *n*-paraffin hydrocarbons. Geochim. Cosmochim. Acta, 31: 2389—2397.
13. Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Соколов В. Л., Петров А. А., 1976. Закономерности распределения нормальных и изопреноидных алканов в углях различной стадии метаморфизма. Хим. тв. топлива, № 1: 106—110.
14. Дедюхина Э. Г., Андреев Л. В., Попков Г. П., Еротин В. К., 1972. Биосинтез углеводов алканокисляющими микроорганизмами. Микробиология, 41, № 4: 664—667.
15. Jones, J. G., 1969. Studies on lipids of soil micro-organisms with particular reference to hydrocarbons. J. gen. Microbiol., 59: 145—152.

16. Dembicki, H., Meinschein, W. G., Hattin, D. E., 1976. Possible ecological and environmental significance of the predominance of even carbon number C_{20} — C_{30} *n*-alkanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**: 203—208.
17. Birkofer, L., Pauly, W., 1969. Gaschromatographische und massenspektroskopische Untersuchung von Kohleextrakten. *Brennstoffchemie*, **50**, Nr. 12: 376—382.
18. Уров К. Э., 1975. Сравнительная характеристика спиртобензольного и эфирного экстрактов керогена кукурсита. *Хим. тв. топлива*, № 5: 66—67.
19. Шишенина Е. П., Попова Н. В., Чернова Т. Г., Телкова М. С., Мурозова Р. М., 1974. К геохимии углеводов органического вещества современных осадков. *Геохимия*, № 8: 1212—1219.
20. Eglinton, G., Hamilton, R. J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, **156**, No. 3780: 1322—1335.
21. Stoianova-Ivanova, V., Mladenova, K., Popov, S., 1971. The composition and structure of ketones from rose bud and rose flower waxes. *Phytochem.*, **10**, No 6: 1391—1393.
22. Сергиенко С. Р., Кузовкова Т. С., Гарбалинский В. А., 1972. Концентрационное распределение *n*-парафинов в некоторых нефтях Советского Союза. *АН ТуркССР. Сер. ФТХ и ГН*, № 2: 22—27.
23. Солодков В. К., Драгунская В. С., Камьянов В. Ф., 1975. Изопrenoидные углеводороды и генезис нефти. *Изв. АН ТуркССР. Сер. ФТХ и ГН*, № 3: 48—54.
24. Ikan, R., Baedecker, M. J., Kaplan, I. R., 1975. Thermal alteration experiments on organic matter in recent marine sediments — II. Isoprenoids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**: 187—194.
25. Раудсепп Х. Т., 1959. О генезисе эстонского горючего сланца кукурсита. В сб.: *Генезис твердых горючих ископаемых*, М.: 69—76.
26. Неручев С. Г., 1962. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти, Л.: 30—35.
27. Хотынцева Л. И., Богомолов А. И., Парпарова Г. М., Сакс И. А., Файзуллина Е. М., 1974. Моделирование процессов катагенетического преобразования нерастворимой фракции сапропелевого органического вещества. В сб.: *Органическое вещество современных и ископаемых осадков*, М.: 138—149.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
7/VII 1976

I. KLESMANT, Neila LILLEP

PÕHJA-EESTI MULLA SÜSIVESINIKE GEOKEEMIA

On esitatud järeldus, et Põhja-Eesti muldades esinevad peamiselt *n*-parafiinid C_{10} — C_{33} (enamikus bakteriaalsest päritolust, kontsentratsioonid maksimumid asuvad C_{15} ja C_{24} kohal). Nende koostis muutub vegetatsiooniperioodi jooksul, lühikesed ahelad moodustuvad peamiselt suvel. Isoprenooidide seas on vähe pristaani ja fütaani.

I. KLESMANT, Neila LILLEP

ON THE GEOCHEMISTRY OF NORTH-ESTONIAN EARTH HYDROCARBONS

In the main, *n*-paraffins C_{10} — C_{33} are present, mostly of bacterial origin, with maximum concentrations at C_{15} and C_{24} . The composition of paraffins changes during the vegetation period; short chains are formed mostly in summer. Among isoprenoids there are negligible amounts of pristane and phytane.