

Евгения БОНДАРЬ, Р. ВЕСКИ

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ В БИТУМОИДЕ ОРДОВИКСКОГО ДИКТИОНЕМОВОВОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

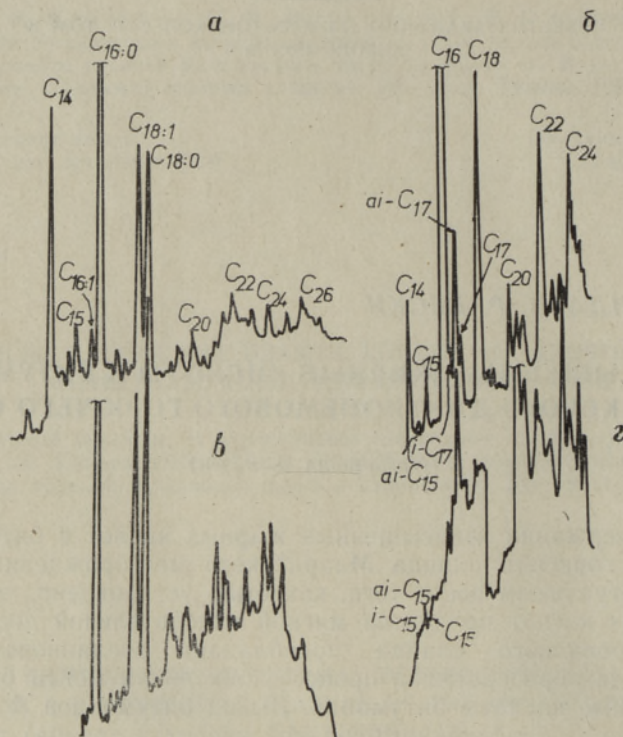
(Представил О. Эйзен)

Вопрос о содержании ненасыщенных жирных кислот в битумоиде диктионемового горючего сланца Маардуского месторождения Эстонской ССР стал актуальным после того, как было установлено, что в составе дикарбоновых кислот продуктов мягкой окислительной деструкции недебитумоидированного сланца преобладает азелаиновая кислота. Источником ее образования в процессе окисления могли быть ненасыщенные жирные кислоты битумоида. Выход битумоидов А и С (из необработанного и обработанного соляной кислотой сланца) в виде эфирного и ацетонового экстрактов составляет 2,2 и 1,0% соответственно от органического вещества диктионемового сланца [1]. Из этих экстрактов были выделены свободные и высвобождающиеся при обработке соляной кислотой и омылении кислоты. Фракции этих кислот в виде метиловых эфиров были проанализированы на газовом хроматографе ЛХМ8МД, модель 5 (условия см. в подписи к рисунку).

Ненасыщенные жирные кислоты были идентифицированы в довольно больших количествах во всех фракциях кислот, высвобождающихся после омыления, и в относительно меньших количествах в кислотах битумоида С, высвобождающихся после обработки соляной кислотой. С помощью эталонных смесей метиловых эфиров пальмитиновой ($C_{16:0}$), пальмитолеиновой (*цис*- $C_{16:1} \omega 9$), стеариновой ($C_{18:0}$) и олеиновой (*цис*- $C_{18:1} \omega 9$) кислот и хроматографированием на колонках с неподвижными фазами различной полярности (LAC2-R-446, апъезон L, SP-1000, ХЕ-60) было доказано, что в исследованных фракциях кислот битумоида содержатся пальмитолеиновая и олеиновая кислоты. Наилучшее разделение насыщенных и ненасыщенных кислот C_{16} и C_{18} было достигнуто на колонке с апъезоном L (рисунок).

Окисление кислот битумоида перманганатом калия при комнатной температуре по методике [2] также показало наличие ненасыщенных кислот, частично разрушившихся в условиях мягкой окислительной деструкции, в результате чего увеличилось соотношение между соответствующими насыщенными и ненасыщенными кислотами C_{16} и C_{18} (рисунок, а, в).

Обращает на себя внимание форма пика метилового эфира олеиновой кислоты (рисунок, в). В тыловой части он содержит не полностью разделенный пик второго компонента. Судя по литературным данным, вероятнее предположить, что это метиловый эфир не фитановой, а элаидиновой кислоты (*транс*- $C_{18:1} \omega 9$). Известно, что ненасыщенным кис-



Фрагменты хроматограмм метиловых эфиров (МЭ) кислот, высвобождающихся при омылении ацетонового (а) и эфирного (б) экстрактов битумоида С; МЭ кислот а после окисления $KMnO_4$ (в); МЭ кислот, не включенные в комплекс с мочевиной (г). Условия анализа: колонки 1 м × 3 мм, 1,2% апьезона L + 0,3% ПЭГДС (а, в) и 1,8% LAC2-R-446 (б, г) на хромосорбе W AW (80—100 меш), программирование температуры от 65 до 250° (а, в) и от 75 до 220° (б, г) со скоростью 4 град/мин.

лотам биологического происхождения свойственны *цис*-изомеры, но диагенетические изменения могли обусловить переход *цис*-изомеров в более стабильные *транс*-изомеры, а также миграцию двойной связи [3].

Сообщения о распространенности и сохранности ненасыщенных жирных кислот в древних седиментах довольно редки, и потому этот вопрос заслуживает внимания. Эти кислоты по сравнению с другими компонентами живых клеток слишком нестойки и активны, чтобы сохраниться в течение длительных геологических периодов. Реакции превращения ненасыщенных, в том числе полиненасыщенных, кислот широко обсуждаются, но главным образом на начальной стадии превращения осадочного органического вещества [4—11].

Опыт с добавлением меченой [9,10- 3H , 1- ^{14}C]-олеиновой кислоты к аэробному илу с последующим термостатированием при 20 °C показал, что она практически исчезает уже через несколько дней [4]. В скоплениях сине-зеленых водорослей ненасыщенными кислотами богат лишь верхний живой слой, а в нижних отмерших слоях они отсутствуют [5]. Примеров быстрого исчезновения ненасыщенных кислот с увеличением глубины осадка можно привести много. Однако утверждать, что они полностью отсутствуют в геологических объектах, нельзя.

В современных осадках обнаружены полиненасыщенная кислота $C_{20:5}$ [6] и кислоты $C_{16:1}$ и $C_{18:1}$ [7]. Последние содержатся также в ископаемых плодах, которыми изобилует лигнит раннетретичного периода [8], в неогеновых и палеоценовых морских осадках [9, 10], в эоценовом грин-риверском и меловом термополиском сланцах [6] и в ископаемых брахиоподах от эоцена до среднего триаса [12]. Кислота $C_{18:1}$ была найдена в нефти Д'Арси каменноугольного периода [6], в юрском канско-ачинском буром угле [13], в высокометаморфизованном сапропелевом органическом веществе верхнепротерозойских отложений Байкало-Патомского нагорья [14, 15] и в алевито-глинистом вендском сланце Северной Эстонии [15]. Кроме того, наличие *n*-1-алкенов установлено в битумоидах диктионемового сланца, супесчанике леэтсеского горизонта и в некоторых пробах кукерсита [16, 17]. Из последних работ можно заключить, что случаи обнаружения *n*-1-алкенов в древних осадках еще более редки, чем ненасыщенных жирных кислот.

Из данного обзора следует, что ненасыщенные кислоты присутствуют в осадках начиная с докембрийских и кончая современными. Они обнаружены в рассеянном органическом веществе [7, 9, 10, 14, 15] и в каустобиолитах — в буром угле [13] и диктионемовом сланце, если иметь в виду настоящее исследование.

Возвращаясь к диктионемовому сланцу, отметим, что первичными биопродуцентами для него служили водоросли. Высшей растительности во время его формирования не существовало. Поэтому трудно объяснить наличие в его составе наряду со свойственными водорослям монокарбоновыми кислотами с длиной цепи до C_{18} длинноцепочечных кислот C_{22} и выше (рисунок, а, б). Последние найдены и в других древних объектах. Присутствие кислот выше C_{22} обычно объясняется влиянием высшей растительности. Поэтому для диктионемового сланца и других древних седиментов естественным является предположение, что длинноцепочечные структуры высшей растительности попали в состав битумоида из более поздних отложений, в том числе из современных почв. Индикатором такой возможности могут служить ненасыщенные кислоты. Поэтому обнаружение в свободных кислотах битумоида C диктионемового сланца кислот $C_{16:1}$ и $C_{18:1}$ допускает их миграцию в виде солей из более поздних отложений и последующее включение в состав битумоида сланца. Против же такой версии говорит практически полная непроницаемость диктионемового сланца для грунтовых вод. Кроме того, если бы такая миграция имела место, обнаружение ненасыщенных кислот в современных и ископаемых осадках было бы правилом, а не исключением.

Наличие длинноцепочечных структур в древних седиментах можно связать также и с бактериальным материалом, как это было сделано для продуктов мягкой окислительной деструкции керогена кукерсита [18]. В пользу такого предположения говорит наличие специфических микробных кислот *изо*- C_{15} , C_{17} и *анти*-*изо*- C_{15} , C_{17} в составе кислот битумоида диктионемового сланца, причем в тех же фракциях, в которых обнаруживаются и ненасыщенные кислоты. Для идентификации кислот изостроения было проведено хроматографирование на колонках с полярной (LAC2-R-446) и неполярной (апъезон L) неподвижными фазами. Характеристики удерживания, сопоставленные с данными [19], и комплексообразование с мочевиной по методике [20] подтверждают наличие кислот изостроения C_{15} и C_{17} в битумоиде диктионемового сланца (рисунок, б, г).

Тот факт, что наибольшее содержание ненасыщенных кислот приходится на те фракции, которые выделяются лишь после обработки

диктионемового сланца соляной кислотой и омыления, указывает на их прочную связь с органоминеральным комплексом, а это, в свою очередь, говорит в пользу включения значительной доли ненасыщенных кислот в состав битумоида в процессе осадконакопления. Действительно, оленовая кислота, сравнительно устойчивая при нагревании [6], должна сохраняться хотя бы в мягких условиях катагенеза. Быстрое же ее исчезновение при добавлении к аэробному илу [4] говорит скорее об активности биохимических процессов в экологических системах. Деструкторы же, например, бактерии «ненасыщенного типа» [19] могли сами служить источниками ненасыщенных кислот и могли, следовательно, сами оказывать влияние на формирование структуры органического вещества седиментов.

На основании данных, полученных при изучении одного седимента, делать выводы о стабильности ненасыщенных кислот во всех седиментах и путях их перехода в органическое вещество последних явно преждевременно. Однако накопившийся к настоящему времени экспериментальный материал показывает, что присутствие ненасыщенных кислот в седиментах — явление не случайное, оно требует своего объяснения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вески Р., Филимонова Н., Бондарь Е., Лумисте Т., Фомина А. Исследование органического вещества диктионемового сланца окислением азотной кислотой. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 1, с. 32—39.
2. Губен И., Вейль Т. Методы органической химии, т. 2. Методы анализа. М., 1963.
3. Van Vleet, E. S., Quinn, J. G. Characterization of monounsaturated fatty acids from an estuarine sediment. — *Nature*, v. 262, N 5564, p. 126—128.
4. Rhead, M. M., Eglinton, G., England, P. J. Products of the short-term diagenesis of oleic acid in an estuarine sediment. — *Adv. in Org. Geochem.* 1971. Pergamon Press, Oxford—Braunschweig, 1972, p. 323—333.
5. Parker, P. L., Leo, R. F. Fatty acids in blue-green algal mat communities. — *Science*, 1965, v. 148, N 3668, p. 373—374.
6. Паркер П. Л. Жирные кислоты и спирты. — В кн.: Органическая геохимия. Л., 1974, с. 255—270.
7. Gaskell, S. J., Morris, R. J., Eglinton, G., Calvert, S. E. The geochemistry of a recent marine sediment off Northwest Africa. An assessment of source of input and early diagenesis. — *Deep-Sea Research*, 1975, v. 22, N 11, p. 777—789.
8. Hohn, M. E., Meinschen, W. G. Fatty acids in fossil fruits. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, v. 41, N 2, p. 189—193.
9. Simoneit, B. R., Burlingame, A. L. Preliminary organic analyses of the DSDP (JOIDES) cores, legs V—IX. — *Adv. in Org. Geochem.* 1971. Pergamon Press, Oxford—Braunschweig, 1972, p. 189—228.
10. Aizenshtat, Z., Baedeker, M. J., Kaplan, I. R. Distribution and diagenesis of organic compounds in JOIDES sediment from Gulf of Mexico and western Atlantic. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, v. 37, N 8, p. 1881—1898.
11. Van Vleet, E. S., Quinn, J. G. Early diagenesis of fatty acids and isoprenoid alcohols in estuarine and coastal sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, v. 43, N 3, p. 289—303.
12. Иванов Ч. П., Стоянова Р. Ж. Висши масти киселини във вкаменелости на мезозойски брахиоподи. — Годишник на Висшия химико-технологически институт (София), 1968, т. 15, кн. 5, с. 35—49.
13. Старостина Н., Уров К. К характеристике органической массы канско-ачинского бурого угля. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 4, с. 229—234.
14. Дробот Д. И., Уров К. Э., Листрем А. И. Рассеянное органическое вещество верхнепротозойских отложений Байкало-Патомского нагорья. — В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Геохимия горючих сланцев». Таллин, 1978, с. 39—41.
15. Уров К., Листрем А., Яанус А. Сравнительная характеристика органического вещества докембрийских сланцев Эстонской ССР и Иркутской области. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 2, с. 71—79.

16. Уров К. Э., Клесмент И. Р. Углеводороды в осадочном покрове на территории Эстонского сланцевого месторождения. — В кн.: Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1976, с. 292—298.
17. Уров К., Ряндур А., Клесмент И., Эйзен О. Алифатические углеводороды в кукурсите и близлежащей среде. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1976, т. 25, № 3, с. 179—186.
18. Вески Р. Э., Бондарь Е. Б., Фомина А. С. Об участии микробного материала в структуре керогена кукурсита. — В кн.: Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. Тезисы V Всесоюзного семинара. М., 1976, с. 185—186.
19. Ueta, N., Ishizuka, I., Yamakawa, T. Gas chromatographic grouping of bacteria. — In: Proceedings of the First International Conference of Culture Collections University of Tokyo. Press Tokyo, 1970, p. 371—381.
20. Иванова Л. А., Белькевич П. И., Каганович Ф. Л., Шепетовский П. Д. Кислоты торфяного воска. II. Разделение и идентификация метиловых эфиров кислот из нерастворимых натриевых солей методом газожидкостной хроматографии. — Изв. АН БССР, Сер. хим. н., 1968, № 4, с. 121—125.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/XII 1979

Eugenia BONDAR, R. VESKI

KÜLLASTUMATA RASVHAPPED ORDOVIITSIUMI DIKTÜONEEMAKILDA BITUMOIDIS

Uurimuses on gaasi-vedelikkromatograafilise analüüsi, osalise valikulise oksüdeerimise ning sirge ja hargnenud ahelaga komponentide lahutamise teel määratud diktüoneemakilda bitumoidide oleiin-, palmitoleiin- ning *iso*- ja *anteiso*-C₁₅- ja -C₁₇-hape.

Eugenia BONDAR, R. VESKI

UNSATURATED FATTY ACIDS IN THE EXTRACTS FROM ORDOVICIAN DICTYONEMA OIL SHALE

It was shown gas chromatographically, by partial mild selective permanganate oxidation of unsaturated acids in the mixture of saturated ones, separating the unbranched homologues in the adduct urea formation that the fractions of the extracts from dictyonema oil shale contain, besides saturated fatty acids common to ancient sediments, also unsaturated oleic and palmitoleic acids as well as bacterial *iso*- and *anteiso*-C₁₅ and C₁₇ acids.

The presence of unsaturated fatty acids in recent and ancient sediments is discussed.