

При этом распределение новообразованных минералов напрямую зависит от кислотности вод. В условиях повышенной (рН 2,9 – 3,0) кислотности (обр. Т-1, Т-4, Т-5, Т-11, Т-12) в результате гипергенных процессов происходит формирование минералов, характерных для зон окисления, таких, как сенегалит, ярозит, флинкит, тунгстит, в то время как в условиях средней (рН 5,15) и нормальной (рН > 6) кислотности (обр. Т-9, Т-10) происходит в первом случае хомогенное образование таких минералов, как гипс, акасит, во втором случае новые минералы не образуются.

Минералогические исследования хвостохранилищ показали, что в результате гипергенных преобразований происходит формирование вторичных сульфатов, карбонатов и гидроксидов. В хвостохранилищах найдены и исследованы новообразованные минералы: сенегалит ( $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), аугелит ( $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$ ), флинкит ( $\text{Mn}^{2+}_2\text{Mn}^{3+}[(\text{OH})_4\text{AsO}_4]$ ), гидроталькит ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}[\text{CO}_3]4\text{H}_2\text{O}$ ), ярозит ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), акасит ( $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2]$ ), эристеренит ( $\text{Mg}_2\text{MgB}_{12}\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), палыгорскит ( $\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), тунгстит (меймацит) ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ), флюорапофиллит ( $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_8\text{H}_2\text{O}$ ) и гипс ( $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Работа выполнена при поддержке проекта Российского научного фонда, проект РНФ № 14-17-00415

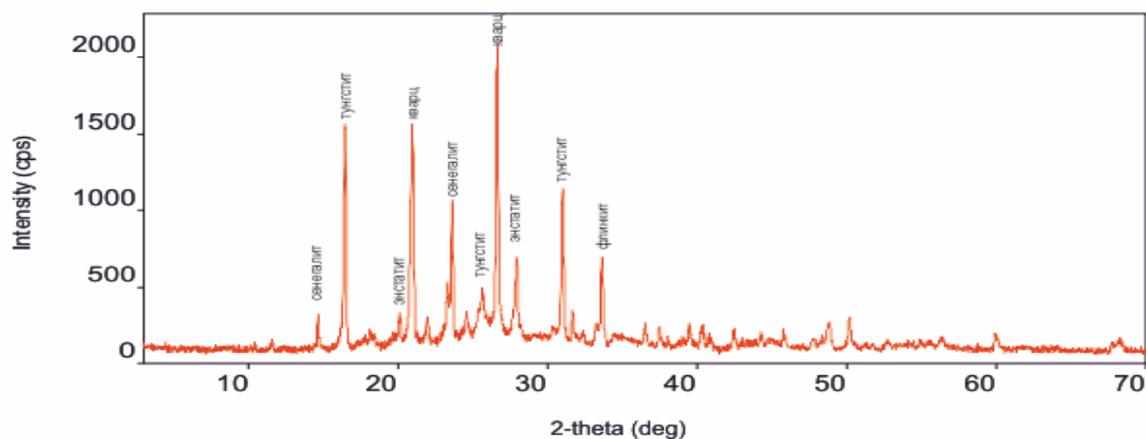


Рис. 3.

#### Литература

1. Дроздов Д.С. Техногенез и техногенные отложения // Отечественная геология, 1996. – № 5. – С. 10.
2. Тарасенко И.А., Зиньков А.В. Экологические последствия минералого-геохимических преобразований хвостов обогащения Sn-Ag-Pb-Zn руд. (Приморье, Дальнегорский район). – Владивосток: Дальнаука 2001г. – 38 с.
3. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. – М.: Изд-во стандартов, 1985.

### ГРУППОВОЙ И ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ БИТУМОИДОВ ТОРФОВ БОЛОТА КИРЕК

М.А. Дучко<sup>1</sup>

Научные руководители профессор О.В. Серебренникова<sup>2</sup>, научный сотрудник

Е.Б. Стрельникова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Болото Кирек находится в Обь-Томском междуречье, занимает юго-восточный берег озера Кирек. Болото является низинным, его питание осуществляется за счет грунтовых вод, накопление торфа происходит в щелочной среде. Растительность представлена эвтрофным сосново-кедрово-елово-березовым болотнотравно-вейниково-кочкарноосоковым фитоценозом. В древесном торфе основной части залежи преобладают остатки хвойных пород, примесь образуют кочкарные (*Carex cespitosa*, *C. arthropinqua*) и корневищные (*C. lasiocarpa*) осоки [1].

В составе битумоидов осоковых и древесно-травяных торфов были обнаружены следующие группы соединений: n-алканы, полициклоароматические углеводороды (ПАУ), сескви-, ди- и тритерпены, а также стероиды.

Основными представителями органических соединений в исследованных торфах являются n-алканы, основную массу которых составляют нечетные гомологи состава  $\text{C}_{21}$ – $\text{C}_{31}$ . В составе n-алканов осоковых торфов велико относительное содержание n- $\text{C}_{23}$ , а в торфе, отобранном на глубине 30 см, практически в равной с ним концентрации содержится n- $\text{C}_{27}$ . Во всех образцах древесно-травяного торфа доминирует гомолог состава  $\text{C}_{27}$ , как и в древесине хвойных пород с болота Кирек. Молекулярно-массовое распределение n-алканов низинных торфов болота Кирек представлено на рисунке 1.

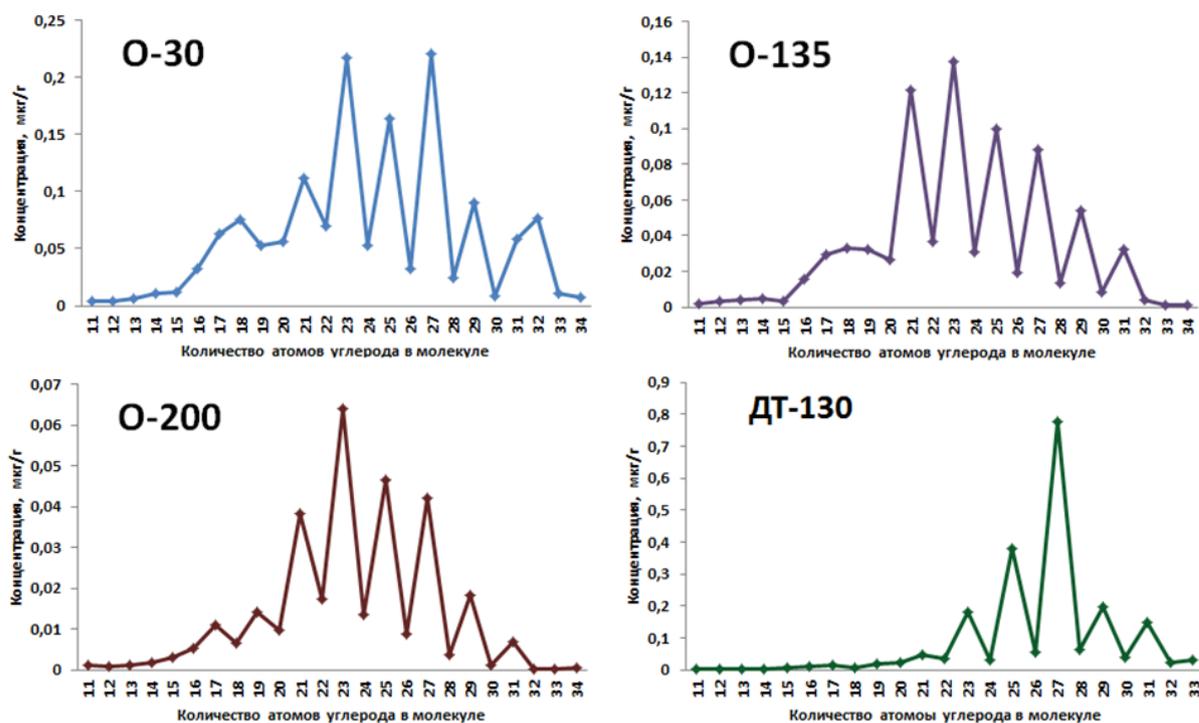


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение n-алканов в осоковых торфах и в древесно-травяном торфе с глубины 130 см

Среди полициклоароматических углеводородов в торфах болота Кирек были идентифицированы бициклические (нафталин, его метил-, диметил-, триметил-, тетраметилзамещенными производные и кадален), трициклические (фенантрен, его метил-, диметил-, триметил- и тетраметилзамещенные) и тетрациклические (флуорантен и пирен). Во всех исследованных осоковых торфах и в древесно-травяном торфе с глубины 100 и 150 см преобладают бициклические ПАУ, на глубине 25 и 130 – трициклические. Тетрациклические ПАУ присутствуют в низких концентрациях во всех торфах. В осоковом торфе с глубины 30 см доминируют триметилнафталины, на глубине 135 см – фенантрен, а на глубине 200 см содержание кадалена существенно превышает концентрацию остальных ПАУ, как и в осоке. В древесно-травяном торфе на глубине 25 и 130 см преобладают триметилфенантрены, а на глубине 100 и 150 см – кадален. Структура кадалена очень устойчива, что не оставляет сомнений в его реликтовом характере и в генетической связи этого соединения с бициклическими сесквитерпенами

Среди сесквитерпенов в торфе болота Кирек идентифицированы бициклические частично ненасыщенные структуры, нафтеноароматические соединения, представленные каламененом,  $\alpha$ - и  $\beta$ -калакоренами, а также биароматический кадален. Все эти сесквитерпены присутствуют в широком круге растений, в большинстве хвойных пород [2]. В осоковом торфе с глубины 30 см преобладает  $\gamma$ -кадинен, на глубине 135 и 200 см, а также во всех образцах древесно-травяного торфа доминирует  $\delta$ -кадинен, как в осоке и в древесине. Вниз по разрезу содержание изомеров кадинена меняется лишь незначительно, что свидетельствует об их устойчивости и объясняет их высокие концентрации в торфах.

Растительность болота Кирек преимущественно хвойная, в древесном торфе преобладают остатки хвойных пород. Поэтому трициклические терпеноиды в торфах болота Кирек представлены преимущественно продуктами преобразования абиетиновой кислоты, входящими в состав смолы хвойных растений, и ее моноароматического аналога, встречающегося в сосновой коре, а также 8,13R-эпоксилабд-14-еном, присутствующим в травянистых растениях и кустарничках. Производные абиетиновой кислоты включают нафтеновые, нафтеноароматические и ароматические углеводороды, образованные в результате декарбоксилирования, в части – гидрирования и деметилирования, а в части – дегидрирования исходной кислоты.

Тритерпеноиды в исследованных образцах торфа представлены четырьмя группами пентациклических структур. Это структурные аналоги гопана, олеанана, урсана и лупана с различными боковыми заместителями и положениями ненасыщенных связей в молекулах. Структурные аналоги олеанана и лупана включают кетоны и спирты состава  $C_{30}$  с одной-двумя ненасыщенными связями в молекулах. Среди производных урсана был идентифицирован только урс-12-ен-3-он в древесно-травяном торфе на глубине 130 см. Распределение производных олеана, лупана и гопана в торфах представлено на рисунке 2.

В осоковых торфах, отобранных на глубине 30 и 135 см, доминируют производные олеана, отражающие вклад покрытосеменных растений в формирование торфа, в максимальной концентрации был зафиксирован D-

фриеодолеан-14-ен-3-он. На глубине 200 см производные олеана полностью исчезают и начинают преобладать гопены, что может указывать на высокую степень бактериальной переработки торфа.

Стероиды в торфах болота Кирек представлены набором производных холестана, эргостана, стигматана и циклоартана. Среди стероидов во всех исследованных образцах торфа болота Кирек преобладают производные стигматана состава  $C_{29}$ . В осоковом торфе на глубине 30 доминирует стигмаст-4-ен-3-он, на глубине 135 см –  $\alpha$ -стигмастан-3-он, на этих глубинах также зафиксированы высокие концентрации стигмаст-4,6-диен-3-ола, который преобладает на глубине 200 см. В карбонатном торфе на глубине 25 и 100 см преобладает стигмаст-4-ен-3-он, на глубине 130 и 150 см – стигмаст-5-ен-3-ол (ситостерол).

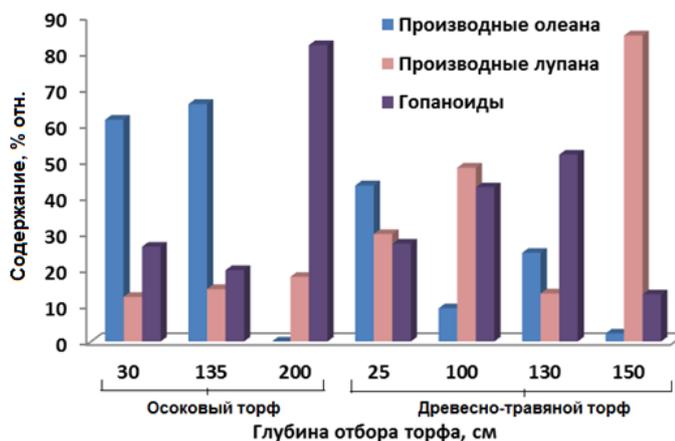


Рис. 2. Распределение структурных групп пентациклических терпеноидов в торфах болота Кирек

Холестерол и его производные ( $C_{27}$ ) были обнаружены в верхней и нижней частях разрезов осокового и древесно-травяного торфов в невысоких концентрациях. Наличие в торфе стероидов этой группы может быть следствием участия в составе растений-торфообразователей микроводорослей, в частности, *Botryococcus braunii*. Эти водоросли характеризуются преобладанием среди *n*-алканов высокомолекулярных гомологов и содержат в своем составе  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  стеролы. Присутствие в древесно-травяном торфе на глубине 150 см 4-метилхолестан-3-ола свидетельствует об участии в его образовании пресноводных водорослей динофлагеллят.

Детальные данные о содержании таких классов соединений как сесквитерпены и стероиды для торфов Западной Сибири получены впервые.

#### Литература

1. Серебrenникова О.В., Стрельникова Е.Б., Прейс Ю.И., Дучко М.А. Влияние источника и условий торфонакопления на индивидуальный состав битуминозных компонентов торфа на примере двух низинных болот Западной Сибири // Известия Томского политехнического университета. – Томск, 2014. – Т. 325. – № 3. Химия и химические технологии. – С. 80–91.
2. Lu Y., Hauteville Y., Michels R. Determination of the molecular signature of fossil conifers by artificial maturation of their extant representatives // Organic Geochemistry: trends for the 21st Century. – 2013. – Vol. 2. – P. 175.

### ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПРОЦЕССЕ ТОРФООБРАЗОВАНИЯ М.А. Дучко<sup>1</sup>

Научные руководители профессор О.В. Серебrenникова<sup>2</sup>,  
научный сотрудник Е.Б. Стрельникова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

На территории Западной Сибири расположены крупнейшие в мире болотные системы. Однако, несмотря на многолетние исследования болот в данном регионе, сохраняется его недостаточная изученность. Изучение индивидуального состава стероидов, три- и пентациклических терпеноидов позволяет сделать выводы о влиянии условий pH среды торфа на направление трансформации органического вещества торфа [1].

**Образцы древесно-травяного торфа были отобраны из скважины, пробуренной на болоте Кирек, расположенном на юго-восточном берегу таежного озера Кирек. Три образца осокового торфа получены с разных участков разреза сплавины, сформированной на сапропеле болота.**

В таблице приведены относительные концентрации трициклических терпеноидов, а также содержание групп пентациклических терпеноидов в исследованных торфах.

Осоковые торфа с глубины 135 и 200 см характеризуются значительным преобладанием насыщенного углеводорода – 18-норабистана, на глубине 30 см также доминирует 18-норабистан, но высоко и содержание