

УДК 547-31/-31.543.57(543.54+543.51)

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА КИСЛОРОДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО СОЗРЕВАНИЯ СОВРЕМЕННОГО ОСАДКА

Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Д.А. Бушнев\*, Н.С. Бурдельная\*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: azot@ipc.tsc.ru

\*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

*Изучены распределение и состав кислородсодержащих компонентов в свободных и связанных липидах современного осадка континентального типа и продуктах их термического преобразования в интервале температур 150...250 °С. Показано, что в исходных липидах кислородные соединения представлены алифатическими эфирами, кислотами и спиртами. Процесс термолитического сопровождается уменьшением доли алифатических соединений и появлением нафтеновых и ароматических структур. В составе кислородных соединений продуктов термического преобразования осадка идентифицированы как соединения, присутствующие в нефтях, так и соединения, имеющие структуру, близкую к нефтяным.*

### Ключевые слова:

*Липиды современного осадка, кислородные соединения, термолит, состав, структура.*

### Key words:

*Lipids of recent sediments, oxygen compounds, thermolysis, composition, structure.*

Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных исследованию кислородных соединений (КС) нефтей [1, 2], вопрос о формировании их состава до настоящего времени однозначно не решен. Для ответа на него необходимо накопление фактического материала об источниках, составе и направлениях трансформации КС органического вещества (ОВ) на разных стадиях нефтеобразования.

Начальным этапом такого комплекса исследований является изучение химической природы КС органического вещества современных осадков. Среди огромного числа органических компонентов осадочных отложений главная роль в процессе нефтеобразования принадлежит липидам. Они участвуют в формировании керогена, деструкция которого в зоне катагенеза приводит к генерации нефтяных соединений [3]. Кроме того, сохраняясь в виде битуминозных компонентов, липиды могут участвовать в образовании незрелых нефтей в процессе протокатагенеза [4].

В современных осадках липидная фракция находится в свободной и связанной (карбонатные, гидролизованные) формах [5]. Большая часть научных публикаций посвящена характеристике кислородорганосоединений свободных липидов. В их составе установлены алифатические и циклические спирты [6], кислоты [6–8], эфиры [9]. Информации о КС связанных липидов ограничена данными о составе карбоновых кислот [7, 8]. В литературе практически не отражены и пути трансформации КС липидного комплекса в процессе термического преобразования ОВ современных осадков, играющем важную роль в формировании компонентного состава нефтей [10]. Для углубления и расширения представлений о механизмах образования нефтяных соединений, проводят исследования по моделированию природных процессов в лабораторных условиях [11].

В данной работе изучено распределение и состав КС в свободных и связанных липидах современного осадка и их изменения в условиях термического воздействия.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования послужил современный осадок минерализованного озера Тухлое (Новосибирская область), отобранный в летнее время по глубине иловой колонки в интервале 50...100 см (минерализация воды – 59,2 г/л, содержание карбонатов – 1,21 мас. %, содержание  $H_2S$  – 0,80 % на осадок). По содержанию органического углерода (3,9 мас. %) и условиям накопления исследуемый осадок относится к континентальным отложениям восстановительных фаций. В последнее время к исследованию ОВ отложений этого типа проявляется большой интерес. В континентальных осадках захороняется в 3 раза больше ОВ, чем в осадках морей и океанов, что обусловлено как большей биопродуктивностью озерных бассейнов, так и высоким коэффициентом фоссилизации [12]. Немаловажную роль играет и тот факт, что озерные отложения достаточно широко и обоснованно рассматриваются в качестве потенциально нефтематеринских пород [13].

Свободные липиды выделяли методом холодной экстракции [14]. Затем по методике [15] разрушали карбонаты и экстрагировали связанные с ними карбонатные липиды. Остаток обрабатывали раствором щелочи для разрушения сложноэфирных связей по методике [16] и извлекали гидролизованные липиды.

Для концентрирования КС липидные фракции разделяли на неполярные и полярные компоненты на силикагеле АСК (массовое соотношение образец/адсорбент 1:100). Неполярные соединения десорбировали гексан-бензолной (1:1), полярные – метанол-хлороформной (1:1) смесями.

Процесс термолитиза осуществляли в автоклаве из нержавеющей стали в течение 3 ч при температуре 150...250 °С и давлении 9 атм в присутствии воды, солевой состав которой соответствует составу озерных вод. Выбранный температурный режим укладывается в диапазон температур, характерный для образования большинства нефтей [17]. Выделение липидов из преобразованного осадка и концентрирование полярных соединений проводили выше указанными способами.

Для характеристики химического состава полярных фракций липидов применяли ИК- и ЯМР- ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) спектроскопию, хромато-масс-спектрометрию (ХМС).

ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 в области 4000...400  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы в растворе  $\text{CCl}_4$  наносили в виде пленки на пластинки из KBr. Обработку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения «OMNIC 7,2» Thermo Nicolet Corporation.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  записывали на ЯМР-спектрометре AVANCE AV 300 фирмы Bruker (Германия) в растворах  $\text{CDCl}_3$ , химические сдвиги сигналов приведены относительно сигнала ТМС.

Хромато-масс-спектрометрические исследования выполняли на приборе Shimadzu QP5050A. Хроматографическое разделение проводилось на колонке SPB-5 (60 м×0,32 мм, слой неподвижной фазы 0,25 мкм, Supelco) с программированием температуры от 50 до 200 °С (15 °С/мин) и до 310 °С (1,5 °С/мин).

Идентификацию соединений, входящих в состав анализируемых образцов, осуществляли по времени удерживания и сопоставлением полученных масс-фрагментограмм со спектрограммами, считанными из базы данных библиотек Nist 157 и Wiley 229 и опубликованными в научной литературе.

### Результаты и их обсуждение

Согласно полученным данным, основной вклад в общую липидную фракцию (0,52 мас. %) вносят свободные липиды (0,30 мас. %). На долю связанных липидов приходится 0,22 мас. %, в том числе на долю карбонатных – 0,08, на долю гидролизованных – 0,14 мас. %. Авторами [18] установлено сходство состава углеводородных и гетероатомных соединений свободных и карбонатных липидов. Поэтому в данной работе карбонатные липиды не изучали.

Результаты ранее проведенных исследований показали, что полярные компоненты свободных и гидролизованных липидов представлены сложной смесью азот-, серо- и кислородсодержащих компонентов, среди которых преобладают соединения кислорода [19, 20], что характерно для современных осадков [21].

В составе полярных фракций исследуемых липидов отсутствуют соединения с ароматическими циклами в молекуле. Их основную массу составляют структуры, содержащие только парафиновые

и/или нафтено-парафиновые фрагменты. Не исключается присутствие соединений с двойными связями, не сопряженными с бензольным циклом [22]. По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии КС полярных фракций свободных липидов представлены сложными эфирами, кислотами и спиртами [19], а КС гидролизованных липидов – кислотами и спиртами [20].

Исследование методом ХМС позволило установить, что в составе КС свободных липидов преобладают эфиры [19], представленные насыщенными, моно- и диненасыщенными метиловыми эфирами жирных кислот состава  $\text{C}_{11}$ – $\text{C}_{27}$  с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле. Наряду с метиловыми эфирами в смеси могут присутствовать структуры, содержащие  $-\text{CH}_2\text{O}$  и/или  $-\text{CHOC}(\text{O})$  фрагменты. Кислоты обеих форм липидов являются алифатическими соединениями с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле. Они представлены насыщенными (лауриновая ( $\text{C}_{12}$ ), миристиновая ( $\text{C}_{14}$ ), пентадекановая ( $\text{C}_{15}$ ), пальмитиновая ( $\text{C}_{16}$ ), стеариновая ( $\text{C}_{18}$ ) кислоты) и ненасыщенными (мононенасыщенная 9-октадеценная кислота ( $\text{C}_{18:1}$ )) структурами. В составе спиртов свободных и связанных липидов присутствуют 2-ундеканол ( $\text{C}_{11}$ ), 2-тетрадеканол ( $\text{C}_{14}$ ) и 2-пентадеканол ( $\text{C}_{15}$ ), в свободных липидах дополнительно установлен мононенасыщенный 9-октадецен-1-ол ( $\text{C}_{18:1}$ ) [19].

Источником идентифицированных сложных эфиров и кислот являются живые организмы и высшие растения, участвующие в образовании ОБ исследуемого осадка. В качестве источника спиртов могут выступать природные воски [23].

Сопоставление полученных результатов с опубликованными данными о составе КС нефтей [1, 2] показывает, что только алифатические кислоты присутствуют и в липидах осадка, и в нефтях. Алифатические спирты и сложные эфиры в нефтях не определены. Следовательно, кислородорганические соединения осадка претерпевают значительные изменения в процессе формирования нефтяных систем.

По данным спектральных исследований, при термическом преобразовании осадка протекают процессы циклизации и ароматизации, которые обуславливают изменение химического состава ОБ. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  полярных фракций появляются сигналы в области 2,00...2,18 м. д. и при 7,30...7,70 м. д., соответствующие поглощению атомов водорода в нафтеновых и ароматических структурах [24]. На образование соединений, содержащих ароматические фрагменты, указывают также сигналы ароматических атомов углерода (130...135 м. д.) в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  и полосы поглощения связей  $\text{C}=\text{C}$  (1600  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\text{C}-\text{H}$  (3070, 770...735  $\text{cm}^{-1}$ ) ароматического кольца в ИК-спектрах этих фракций.

Изменение состава КС связано, главным образом, с уменьшением доли алифатических кислот в обеих формах липидов и сложных эфиров в сво-

бодных липидах. В ИК-спектрах полярных фракций преобразованных свободных липидов исчезает полоса поглощения, соответствующая карбонильной группе сложных эфиров ( $1740\text{ см}^{-1}$ ). Одновременно в ИК-спектрах полярных фракций преобразованных свободных липидов более ярко проявляется полоса поглощения карбонильной группы алифатических кислот (при  $1729\text{ см}^{-1}$ ), что, вероятно всего, связано с их дополнительным образованием в процессе гидролиза алифатических сложных эфиров в водной среде при повышенных температурах [25]. При этом с ростом температуры термоллиза в ИК-спектрах полярных фракций обеих форм липидов снижается интенсивность полосы поглощения при  $1729\text{ см}^{-1}$ , соответствующей карбонильной группе алифатических кислот.

По данным ХМС уже при  $150\text{ °C}$  в свободных липидах исчезают кислоты  $C_{15}$  и  $C_{18:1}$ , а в гидролизованных практически весь спектр кислот ( $C_{12}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{18:1}$ ), присутствующих в нативных гидролизо-

ванных липидах. При  $250\text{ °C}$  в свободных липидах сохраняется только пальмитиновая кислота ( $C_{16}$ ), а в гидролизованных исчезают все кислоты (рис. 1).

Резкое снижение набора идентифицированных кислот может быть связано с их участием в реакциях гидрирования и декарбоксилирования, протекающие которых возможно в условиях модельного термоллиза [1]. Сохранность пальмитиновой кислоты объясняется ее распространенностью как в водорослях, так и в липидах высших растений, составляющих основу ОВ современных осадочных отложений [17]. Высоким содержанием этой кислоты в исходном ОВ объясняют и тот факт, что пальмитиновая кислота является одной из преобладающих среди нормальных кислот в нефтях Западной Сибири [2].

Результаты ХМС-исследования показывают, что в процессе термоллиза происходит не только разрушение сложноэфирных связей в свободных липидах, но и появление сложных эфиров в гидролизо-

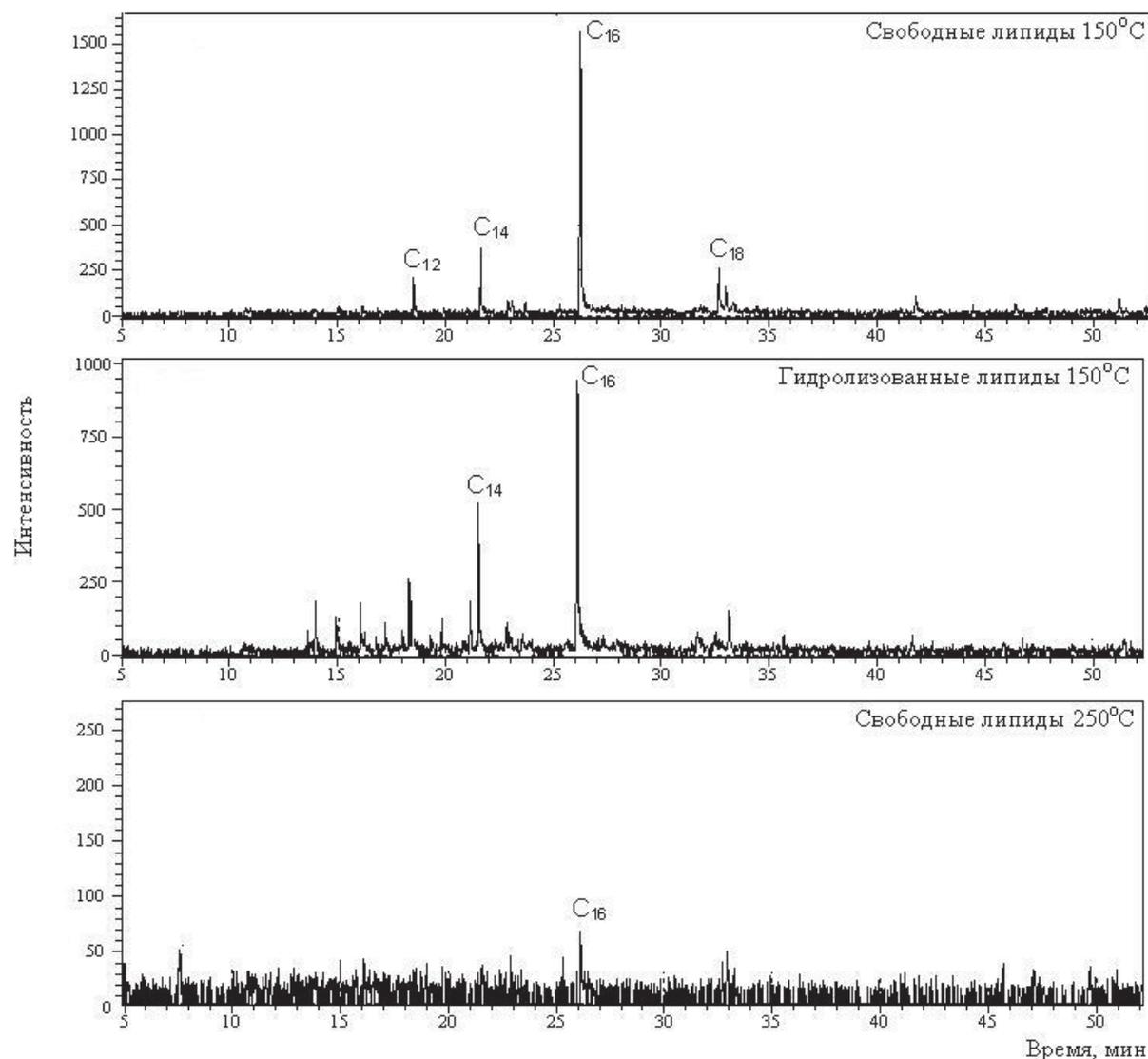
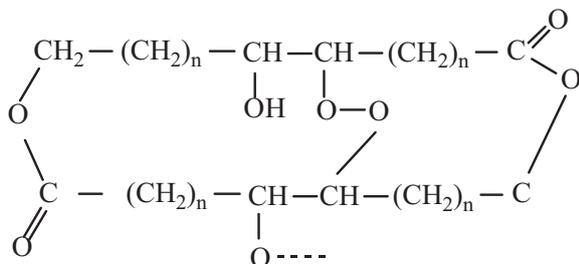
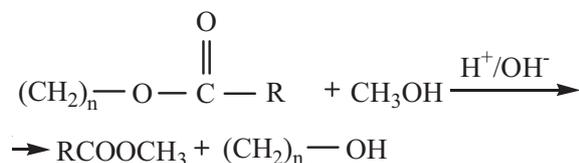


Рис. 1. Масс-фрагментограмма липидов после термоллиза осадка по иону с  $m/z=60$  (алифатические кислоты)

ванных липидах. Эти изменения наблюдаются уже при 150 °С. В масс-фрагментограммах полярных фракций обеих форм липидов обнаружены метиловые эфиры алифатических кислот. Во всех продуктах преобразования свободных липидов они представлены только метиловыми эфирами гексадекановой и октадекановой кислот. Можно предположить, что идентифицированные сложные эфиры, так же как и кислоты, широко распространены в исходном ОВ. Появление метиловых эфиров миристиновой, гексадекановой, октадекановой и 9-октадеценевой кислот в преобразованных формах гидролизованных липидов может быть связано с разрушением высокомолекулярных полимерных соединений, входящих в состав ОВ современных осадков. Эти природные соединения представляют собой пространственные полимеры оксикарбоновых кислот, главным образом, C<sub>16</sub> и C<sub>18</sub>, образованные посредством поперечных связей (главным образом сложноэфирных  $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  и кислородных мостиков  $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$  [23]) между их молекулами.



В условиях модельного эксперимента (автоклав, водно-щелочная среда, температура) природные полимеры могут разрушаться с образованием структур, содержащих сложноэфирную группу. Молекулярная масса таких структурных фрагментов еще достаточно высока. Но в процессе выделения гидролизованных липидов возможна реакция переэтерификации (алкоголиз) с образованием метиловых эфиров жирных кислот [26]. Являясь более низкомолекулярными, они проявляются при хромато-масс-спектрометрическом анализе.



Определить изменения в составе спиртов оказалось затруднительным из-за наложения при хроматографировании времени выхода соответствующих спиртов и соединений, образующихся в процессе термолитического разложения.

Анализ ИК-спектров полярных фракций преобразованных липидов показывает, что в процессе термолитического разложения в составе КС обеих форм липидов образуются соединения, содержащие в структуре карбонильную группу простых ароматических эфиров (1287...1274 см<sup>-1</sup>) и ароматических кетонов (1673 см<sup>-1</sup>) и гидроксильную группу фенолов (3386 см<sup>-1</sup> – валентные колебания ассоциированной группы, 1419 см<sup>-1</sup> – колебания группы С–О–Н). По данным ХМС ароматические КС могут содержать в молекуле как одну, так и несколько функциональных групп. Представителями этих соединений являются 4,5,7-триметил-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтол (I), 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-этанон (II), 1-(4-гидрокси-3-метокси)-бензальдегид (III) (рис. 2). Их присутствие в составе кислородсодержащих компонентов преобразованных липидов подтверждается набором характеристических ионов, соответствующих направлению фрагментации таких структур [27].

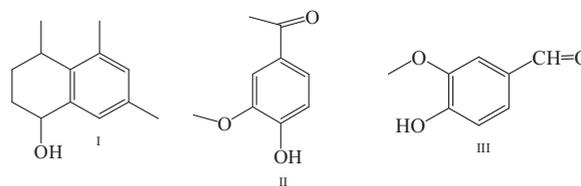


Рис. 2. Кислородные соединения, идентифицированные в липидах после термолитического разложения осадка

#### Заключение

В процессе термолитического разложения в интервале температур 150...250 °С в составе кислородсодержащих липидов современного осадка континентального типа уменьшается доля алифатических соединений и появляются нафтеновые и ароматические структуры. Вновь образующиеся соединения представлены моно- и полифункциональными структурами, в которых различно сочетаются гидроксильная группа, карбонильная группа эфиров и кетонов.

Среди кислородсодержащих продуктов термического преобразования осадка идентифицированы как соединения, присутствующие в нефтях (пальмитиновая кислота, фенолы), так и соединения, имеющие структурные фрагменты нефтяных компонентов (бензольный цикл). Полученные данные свидетельствуют о том, что кислородсодержащие соединения липидов современных осадков могут участвовать в образовании нефтяных кислородных соединений и подтверждают ранее высказываемые предположения, что они являются источником ароматических углеводородов нефти.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983. – 237 с.
2. Бейко О.Б., Головки А.К., Горбунова Л.Б. Химический состав нефтей Западной Сибири. – Новосибирск: Наука, 1988. – 288 с.
3. Вассоевич Н.Б., Корчагина Ю.И., Лопатин Н.В. Главная фаза нефтеобразования // Вестник МГУ. Сер. 4. Геология. – 1969. – № 6. – С. 3–27.
4. Баженова О.К., Арефьев О.А. К вопросу образования раннекактагенетических нефтей // Геохимия. – 1993. – № 12. – С. 1819–1823.
5. Кураколова Е.А., Буркова В.Н., Михель М.В. Химическая природа липидов из осадков гипергалинного озера Карачи // Горючие сланцы. – 1989. – Т. 6. – № 3. – С. 228–237.
6. Neunlista S., Rodierb C., Llopiza P. Isotopic biogeochemistry of the lipids in recent sediments of Lake Bled (Slovenia) and Baldeggersee (Switzerland) // Org. Geochem. – 2002. – V. 33. – P. 1183–1195.
7. Garcette-Lepecq A., Largeau C., Bouloubassi I., Derenne S., Saliot A., Lorre A., Point V. Lipids and their modes of occurrence in two surface sediments from the Danube delta and northwestern Black Sea: implications for sources and early diagenetic alteration I. Carboxylic acids // Org. Geochem. – 2004. – V. 35. – P. 959–980.
8. Barakat A.O., Rullkotter J. Extractable and bound fatty acids in core sediments from the Nordlinger Ries, southern Germany // Fuel. – 1995. – V. 74. – P. 416–425.
9. Schouten S., Hoefs M.J.L., Sinninghe Damste J.S. A molecular and stable carbon isotopic study of lipids in late Quaternary sediments from the Arabian Sea // Org. Geochem. – 2000. – V. 31. – P. 509–521.
10. Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 384 с.
11. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисковой геохимии. – М.: ИГиРГИ, 2002. – 336 с.
12. Калинин М.К. Особенности накопления и сохранения ОВ в континентальных образованиях // Органическое вещество в современных и ископаемых осадках: Тезисы докл. VII Всес. семинара. – Ташкент, 1982. – С. 22–24.
13. Конторович А.Э. Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири. Западно-Сибирский бассейн. – Новосибирск: Наука, 1994. – 200 с.
14. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А., Буркова В.Н. Азотистые соединения в липидах современных осадков (на примере оз. Утичье-3, Хакасия) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12. – Вып. 1. – С. 33–38.
15. Робинсон Б.В. Органическая геохимия. – М.: Недра, 1974. – 537 с.
16. 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.
17. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981. – 503 с.
18. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А., Буркова В.Н. Гетероорганические соединения свободных и связанных липидов современного осадка озера континентального типа // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 3. – С. 59–63.
19. Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Гетероорганические соединения в липидах озерных осадков // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 111–117.
20. Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А. Гетероорганические соединения гидролизованных липидов и керогена современных осадков // Известия вузов. Сер. Нефть и газ. – 2008. – № 3. – С. 72–79.
21. Gobe V., Lteemee L., Ambles A. Structure elucidation of soil macromolecular lipids by preparative pyrolysis and thermochemolysis // Org. Geochem. – 2000. – V. 31. – № 5. – P. 409–419.
22. Кейтс М. Техника липидологии. – М.: Мир, 1985. – 320 с.
23. Вассоевич Н.Б. Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков – М.: Наука, 1976. – 411 с.
24. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.
25. Lewan V.D. Factors controlling the proportionality of vanadium and nickel in oils // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1984. – V. 2. – P. 2231–2238.
26. Терней А. Современная органическая химия. – М.: Мир, 1981. – 651 с.
27. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

*Поступила 21.04.2011 г.*