Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ГЕОХИМИЯ

М. Н. СОКОЛОВА, академик С. И. МИРОНОВ и Л. М. НИКИТИНА

ОЗОКЕРИТОПОДОБНЫЕ БИТУМЫ МИНУСИНСКОЙ КОТЛОВИНЫ

О находках в Минусинской котловине своеобразных веществ, называемых «горным маслом» и «горным дегтем», имеется большое число литературных указаний и устных сообщений местных жителей, которые используют его в лечебных целях. По вопросу об их генезисе авторы, исследовавшие отдельные образцы, склонялись к различным выводам. Их относили к озокеритам, гумусовым веществам, альгаритам и даже к продуктам жизнедеятельности насекомых и пресмыкающихся ([1-3]).

Проанализированные нами 26 образцов были представлены самым разнообразным материалом, начиная от пластичных или липких комочков и натеков до бурой сухой комковатой массы и пород с темными пятнами. Для большинства образцов характерен запах меда, или испорченного пчелиного воска, редкие имели запах аммиака. Полученные при экстракции спирто-бензольные растворы битумов при удалении растворителя разделяются на два четко отграниченных слоя, условно названные нами «светлым» и «темным парафином». Первый компонент (углеводородная часть битума) — плотный, желтый с приятным медовым запахом, напоминающий по внешнему виду пчелиный воск, и второй — от светлокоричневого до темнокоричнового цвета, плотной или мазеобразной консистенции. В экстракционной колбе остается нерастворимый в спирто-бензоле вязкий, иногда твердый остаток темнокоричневого до черного цвета, растворимый в 2% NaOH (третий компонент — «смолистая часть»).

Спирто-бензольные экстракты из различных образцов содержат сильно колеблющиеся концентрации перечисленных компонентов, резко различающихся по своей растворимости. Наибольшее относительное содержание углеводородной части наблюдается в пластичных, напоминающих глину образованиях, затем в липких комочках и натеках. В последних, а также в сухих не эластичных разностях ее не содержится вовсе, основную часть их составляют темные парафины. В породах же с темными пятнами не содержится и темного парафина. Различие в составе экстракта не зависит от возраста пород, к которым приурочены выходы, а зависит лишь от условий залегания, так как разности почти всех типов иногда обнаруживались нами в пределах одного и того же месторождения.

Углеводородная часть образцов из различных удаленных районов котловины близка и по элементарному составу и по некоторым физико-химическим константам (d_{15}^{80} от 0,8058 до 0,7913; n_D^{50} от 1,4499 до 1,4410; т. пл. от 43,5—48,0 до 53,5—69°). Выделенные из этой части углеводороды представляют собой твердые парафиновые углеводороды, в основном нормального строения со средним молекулярным весом 392 и т. пл. 47°. При сходстве углеводородной части различных образцов обращает на себя внимание различие по внешнему виду, элементарному составу и растворимости темных парафинов и смолистой части. Расположив все компоненты по убывающему содержанию углерода, получаем ряд, в котором наблюдается переход от чистых парафиновых углеводородов к разностям, напоминающим гумусовые вещества. Понижение содержания С и Н со-

провождается не только увеличением концентрации O, но и необычным возрастанием N. Величины отношений C/O и C/N для некоторых компонентов близки соответственно к 1 и 2. Эти данные при низкой кислотности и почти постоянной величине отношения C/H, убывающей лишь в конце ряда, склоняют к выводу о присутствии веществ углеводной природы, а также азотистых соединений насыщенного характера, частично связанных с углеводородными радикалами.

Таблица 1

Элементарный состав компонентов спирто-бензольного экстракта

Наименование	Число образцов, из которых выделен компонент	Содержание в %				
		C	H	S	N	O (по разности)
I — „светлый парафин“	14	83,9—80,9	14,8—13,6	0—0,2	0—1,3	0,2—5,5
II — „темный парафин“	19	74,3—43,5	11,9—8,0	0,2—0,8	2,6—2,9	10,9—48,5
III — „смолистая часть“	23	42,6—31,6	8,0—5,9	0—0,9	5,9—14,3	51,2—62,4

В то время как при омылении углеводородной части было получено 25,5% твердых, не растворимых в воде жирных кислот, а основную их часть составляли неомыляемые вещества (68,3%), при омылении темных парафинов наблюдалось (в зависимости от относительного содержания углерода) сначала увеличение концентрации жирных кислот и оксикислот (до 61,7 и 69,5%), а затем вновь понижение их содержания (24,3%). Количество неомыляемых при этом падает непрерывно: 68,3 → 18,27 → → 3,27 → 1,79%, а содержание растворимых в воде веществ увеличивается. При омылении темных парафинов происходит интенсивное выделение NH_3. В растворах после отделения кислот были констатированы α-аминокислоты, количество которых увеличивается при снижении содержания кислот, не растворимых в воде. При нагревании с HCl ($d = 1{,}06$) темные парафины образуют фурфурол, дающий при сочетании с уксуснокислым анилином окрашенные продукты. Последние в растворе изо-амилового спирта обнаруживают адсорбционную полосу 527,6—556,4 мμ, что указывает на присутствие пентоз и уроновых кислот. Смолистая часть также содержит аминокислоты и углеводы. В ней при спектроскопическом исследовании были найдены простые пирроловые соединения. Присутствие последних вполне объяснимо, так как указывается, что в щелочных растворах углеводы и аминокислоты могут давать производные пиррола, конденсирующиеся с *n*-диметиламинобензальдегидом (4).

Результаты выполненных исследований, а также работы Н. А. Орлова, В. А. Успенского и О. А. Радченко, изучавших процессы гумификации нефтяных битумов (5, 6), утверждают нас в заключении, что здесь мы встречаемся с превращением парафиновых углеводородов на поверхности в аэробных условиях. Это подтверждается и наблюдением над образцами при хранении. Так, образец, хранившийся у нас в лаборатории около 12 лет, внешне не изменившийся, потерял 4,2% углеводородной части. Еще более значительные изменения наблюдались при хранении влажного образца, в котором за 2 года содержание углеводородной части снизилось на 17%. Ослизнение этого образца при хранении и неприятный запах указывают на развитие микробиологических процессов.

При хранении образцов наблюдалось не только повышение содержания темных парафинов и смолистой части, но и увеличение суммарного количества азота, хотя хранение велось без добавления каких-либо источ-

ников азотистого питания. Эта величина приобретенного азота столь значительна, что не допускает возможности усвоения его из атмосферы. Так как водные вытяжки из остатка после экстракции содержат значительное количество азота (4,25%), то очевидно, что источником азота служат азотсодержащие соединения, уже имевшиеся в небитуминозной части исходных образцов.

Работами, посвященными аэробному окислению парафиновых углеводородов в лабораторных условиях бактериями, плесенями и актиномицетами, было установлено, что в качестве промежуточных продуктов образуются кислоты и другие соединения, содержащие активные группы ([7]). Так как изучаемые битумы залегают на поверхности пород, то они подвергаются главным образом аэробным процессам превращения при активном участии различных микроорганизмов ([8]). Возможно, что после расщепления они будут использованы микроорганизмами для синтеза микробной плазмы и уже как продукты распада плазмы, содержащей в своем составе различные азотистые соединения и углеводные вещества, войдут в молекулы гумусовых веществ.

Полевые наблюдения над многочисленными естественными выходами «горного масла», изменения при лабораторном хранении, а также анализ большого собранного нами материала убедительно показывают, что все исследованные битуминозные образования являются сложной смесью продуктов превращения парафиновых углеводородов на поверхности в аэробных условиях, отличающихся лишь по глубине метаморфизма исходного вещества. В зависимости от степени метаморфизма продукты превращения состоят из смеси различного количества неизмененных углеводородов и сложных комплексов, состоящих из жирных и оксикислот, не растворимых в воде, аминокислот и углеводов.

Высказанное разъясняет и приуроченность находок к нишам, пещерам и трещинам, а также различный состав в зависимости от условий залегания. Выделившиеся на поверхность парафиновые углеводороды, сохранявшиеся под прикрытием пород, менее подвергались воздействию внешних факторов. Такие условия сохранения, при наличии сухого и жаркого климата, благоприятствовали развитию специфической микрофлоры, способствовали накоплению азота и замедляли разрушение до конечных продуктов минерализации. При изучении одного из образцов Л. Д. Штурм выделила несколько микроорганизмов, обладающих значительными бактерицидными свойствами. Этим, повидимому, объясняется применение «горного масла» в Хакассии и соседней Туве как лечебного средства при некоторых заболеваниях.

Относительная нестойкость и изменяемость продуктов превращения парафиновых углеводородов приводят также к заключению о том, что выделение парафиновых углеводородов на поверхность на территории Минусинской котловины не может быть отнесено к далекому прошлому.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
26 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Г. Сапожников, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 155 (1937). [2] А. В. Русанов, Разведка недр, № 8, 4—10 (1939). [3] В. А. Успенский и др., Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 89 (1947). [4] J. Immers, E. Vasseur, Acta chemica Scandinavica, **6**, 363 (1952). [5] Н. А. Орлов, О. А. Радченко, ЖПХ, **7**, 1—2, 113 (1934). [6] О. А. Радченко, Хим. тв. топлива, **8**. 1, 3 (1937). [7] Л. К. Осницкая, Микробиология, **15**, 249 (1946). [8] М. М. Кононова, Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения, Изд. АН СССР, 1951.