АРОМАТИЧЕСКИЕ БИОМАРКЕРЫ СТЕРАНОВОГО И ГОПАНОВОГО РЯДОВ В ВЕРХНЕДЕВОНСКИХ НЕФТЯХ И БИТУМОИДАХ ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО БАСЕЙНА

А. А. Деревесникова, Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

aaderevesnikova@geo.komisc.ru

Рассмотрены результаты изучения ароматических углеводородов-биомаркеров в нефтях верхнего девона и битумоидах доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна. Показано, что распределение триароматических стероидов состава C_{26} — C_{28} в нефтях несколько отличается от такового в битумоидах, при этом распределение насыщенных стеранов состава C_{27} — C_{29} для нефтей и битумоидов достаточно близко. Коэффициент $TA(I)/TA(I+II)$, рассчитанный для триароматических стероидов, показывает значительный рост со степенью зрелости органического вещества доманиковых пород, а его значения для нефтей свидетельствуют об их формировании в начале главной фазы нефтеобразования, что не противоречит данным, полученным по насыщенным углеводородам-биомаркерам. Все изученные нефти и битумоиды характеризуются близким распределением ароматических 8,14-секогопанов и бензогопанов.

Ключевые слова: доманиковые отложения, нефть, битумоид, ароматические стероиды, бензогопаны, моноароматические 8,14-секогопаны, катагенез.

AROMATIC BIOMARKERS OF STERANE AND HOPANE SERIES IN UPPER DEVONIAN OILS AND BITUMOIDS OF DOMANIK DEPOSITS OF THE TIMAN-PECHORA BASIN

A. A. Derevesnikova, D. A. Bushnev, N. S. Burdelnaya

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

aaderevesnikova@geo.komisc.ru

We discussed results of study of aromatic hydrocarbons-biomarkers in the Upper Devonian oils and bitumens of the Domanik deposits of the Timan-Pechora basin. We showed that the distribution of triaromatic steroids of C_{26} — C_{28} composition in the oils was slightly different from that in the bitumens, while the distribution of saturated steranes of C_{27} — C_{29} composition for the oils and bitumens was quite close. $TA(I)/TA(I+II)$ coefficient, calculated for triaromatic steroids, showed a significant increase with the degree of maturity of the organic matter of the Domanik rocks, and its values for the oils testified to their formation at the beginning of the oil window, which did not contradict the data from saturated hydrocarbons-biomarker. All the studied oils and bitumens were characterized by a close distribution of aromatic 8,14-secohopanes and benzohopanes.

Keywords: domanik deposits, oil, bitumen, aromatic steroids, benzohopanes, monoaromatic 8,14-secohopanes, catagenesis.

Введение

В настоящее время наряду с традиционными алифатическими углеводородами-биомаркерами ароматические углеводороды несут важнейшую информацию об условиях формирования и генетических особенностях органического вещества (ОВ) осадочных отложений и нефтей, что способствует нахождению корреляционных зависимостей, а также является дополнительным критерием к уточнению степени их зрелости [5]. Тем не менее ограниченность использования таких соединений для интерпретации данных в органической геохимии связана со слабой изученностью механизмов их образования, малой распространённостью данных по таким ароматическим углеводородам, как ароматические стероиды и гопаиноиды, в частности при описании нефтей и битумоидов Тимано-Печорского бассейна (ТПБ).

Ароматические углеводороды, унаследовавшие стероидный или гопаиноидный углеродный скелет, занимают важное место в геохимии нефтей и битумоидов пород [18]. Их формирование происходит из соответствующих стеролов и тритерпеноидов, способных под влиянием каталитических свойств пород подвергаться процессам ароматизации. Они могут быть обнаружены не только в незрелом ОВ, но и, как правило, в составе сильно измененных нефтей и сланцев и используются чаще всего для оценки степени катагенных изменений последних [8, 9]. Среди аромати-

ческих стероидов выделяются две группы, которые составляют часть ароматической фракции нефтяных компонентов: моноароматические, т. е. с одним ароматическим кольцом в структуре (МАС), и триароматические, с тремя бензольными кольцами (ТАС), стероиды. Для моноароматических стероидов характерно подобное насыщенным стеранам распределение по молекулярным массам: так же присутствуют в виде гомологической серии состава C_{27} — C_{29} (т. е., соответственно, моноароматический холестерин, 24-метил- и 24-этилхолестаны) (см. приложение — структура А), триароматические стероиды найдены в составе C_{20} — C_{21} и C_{26} — C_{30} [9] (см. приложение — структура В). В составе незрелого ОВ пород можно обнаружить как С-моноароматические стероиды (ароматизировано С-кольцо), так и А-моноароматические стероиды (ароматизировано А-кольцо) [3, 12]. В. Г. Зубенко с соавторами связывал это с особенностью строения углеродного скелета молекулы стерана [7]. Ароматизация кольца С в структуре стерана приводит к миграции метильного заместителя из положения 13 в положение 17 [14, 15]. Дальнейшая ароматизация колец А и В приводит к удалению метильного заместителя из 10-го положения циклической системы стерана [17] (см. приложение — структуры А и В). Таким образом, преобразование исходного МАС состава C_{27} в ТАС приводит к углеводороду состава C_{26} , C_{28} к C_{27} , а C_{29} — к C_{28} . Подробная схема образования ТАС бы-

ла предложена Ц. Ляо [14]. Можно предполагать, что имеется определенная связь процессов ароматизации циклов как с исходной структурой стероидов, так и со структурой их диагенетически измененных производных [13]. Цепь химических превращений биогенных стеролов, описанная С. Брасселлом [10], прослеживает структурные изменения природных полициклических образований, протекающих на стадиях седиментации и продолжаемых в раннем диагенезе осадков. Неоднократно упоминалось о существовании доказательств ранних изменений стероидного скелета в современных и незрелых древних осадках [13].

Для терпановых углеводородов возможным вариантом ароматизации является циклизация и последующая ароматизация боковой алкильной цепи исходного предшественника — бактериогопанотетрола, приводящая к образованию бензогопана [12]. Последующая ароматизация, протекающая непосредственно в циклах, связана с деалкилированием ангулярных и гемметильных групп, присутствующих в структуре диплоптерола и диплоптена [14]. Так, в составе битумоида эстонского кукурсита помимо бензогопана были идентифицированы моно-, ди-, три- и тетраароматические гопаноиды, причем углерод последних содержал на 2–4 ‰ ^{13}C больше, чем углерод насыщенных гопанов. Это объясняется либо различным источником биопредшественников, либо потерей метильных заместителей в ходе процесса ароматизации [14]. Выяснено, что данный процесс протекает в ходе диагенетического преобразования ОВ. В нефтях и битумоидах бензогопаны могут присутствовать в виде серий гомологов состава C_{32} – C_{35} (см. приложение — структура С).

Образование ароматических секогопанов предполагает ароматизацию кольца D и расщепление наиболее ослабленной С–С-связи (между 8 и 14 атомами углерода), сопровождающееся раскрытием кольца С (см. приложение — структура D) [11]. В нефтях и битумоидах данные соединения могут присутствовать в виде серий гомологов состава C_{29} – C_{35} [18]. Основным фактором, влияющим на образование этой группы УВ, выступают термические изменения предшественника — бактериогопанотетрола [20]. Бензогопаны и секогопаны имеют различную локализацию ароматического ядра, что делает невозможным их взаимотрансформацию при термических геологических воздействиях. Х. Вей и Л. Соннян при исследовании китайских аргиллитов заметили тенденцию, при которой снижение относительного содержания бензогопанов в образцах сопровождалось повышением содержания ароматических секогопанов с возрастанием термической зрелости образцов [22].

Целью данной работы является изучение и сравнительный анализ состава насыщенных и ароматических биомаркеров стеранового и гопанового рядов в битумоидах доманиковых пород и нефтях из верхнедевонских резервуаров Тимано-Печорского бассейна.

Экспериментальная часть

Битумоиды выделялись методом горячей экстракции пород хлороформом в аппарате Сокслета. Для удаления элементной серы использовалась губчатая медь, которая помещалась непосредственно в колбу-приёмник. Далее битумоиды и нефти подвергались детально-

му фракционированию. Из навесок нефтей и битумоидов методом осаждения 40-кратным объёмом *n*-гексана были отделены асфальтены, полученную мальгеновую фракцию разделяли на колонке с оксидом алюминия (14 × 80 мм) на аплярную (20 % р-р хлороформа в *n*-гексане) и полярную (50 % р-р этанола в дихлорметане). Аплярная фракция была разделена на колонке (5 × 60 мм) с силикагелем на фракции насыщенных углеводородов (элюент — *n*-гексан) и ароматическую (элюент — бензол). Изучение молекулярного состава насыщенных и ароматических фракций нефтей и битумоидов выполнялось на приборе Shimadzu QP 2010 Ultra. Колонка НР-5, 30 м × 0.25 мм, толщина плёнки неподвижной фазы 0.25 мкм. Температура программировалась от 110 до 300 °С, 5 °С/мин. Температура инжектора 300 °С, детектора — 250 °С.

ХМС-исследования выполнялись в ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН.

Пиролиз по методу Rock-Eval был проведен в лаборатории геохимии пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть» Р. С. Кашаповым с использованием прибора Rock-Eval 6 Turbo.

Результаты и обсуждение

В рамках данной работы представлены результаты исследования геохимии ароматических стероидов и тритерпеноидов нефтей ТПБ из верхнедевонских резервуаров, генетически связанных с отложениями доманико-доманикитной толщи верхнего девона [4], и битумоидов доманикоидных пород верхнего девона (табл. 1 и 2).

Распределение насыщенных стеранов и гопанов

Масс-хроматограммы насыщенной фракции нефтей и битумоидов, построенные по ионам с m/z 217 и 191 соответственно, представлены на рис. 1. Распределение насыщенных углеводородных биомаркеров нефтей достаточно близки к составу битумоида доманиковых отложений ТПБ.

На масс-фрагментограмме стерановых УВ, построенной по иону с m/z = 217, основными компонентами являются регулярные стераны состава C_{27} – C_{29} с $\alpha\beta\beta$ -конфигурацией, при этом наблюдается незначительное доминирование 24-этилхолестана (C_{29}) относительно холестерана (C_{27}). Наименьшие концентрации характерны для стерана состава C_{28} или 24-метилхолестана.

Характер распределения гопанов (m/z = 191) в битумоидах идентичен их распределению в нефтях ТПБ. Трициклические терпаны представлены составом C_{19} – C_{20} , их концентрации незначительны. В наибольшей концентрации присутствуют гопаны (C_{27} – C_{30}) и гомогопаны (C_{31} – C_{35}).

Использование коэффициентов, рассчитанных по насыщенным полициклическим биомаркерам, позволяют с высокой степенью вероятности не только оценить вклад исходных биопродуцентов, условия формирования и термическую зрелость ОВ, но также даёт возможность проведения генетических корреляций [18]. Среди регулярных стеранов состава C_{27} – C_{29} в нефтях и битумоидах ТПБ минимальные концентрации приходятся на 24-метилхолестан (C_{28}), максимальной характеризуется 24-этилхолестан (C_{29})

Таблица 1. Геохимические показатели нефтей верхнего девона ТПБ по данным хромато-масс-спектрометрии
Table 1. Geochemical indicators of oils of the Upper Devonian TPB according to gas-chromatography/mass spectrometry

№ п/п	Название образца / Sample	Стераны Steranes C27:C28:C29	ТА Стероиды Steroids C26:C27:C28	C_{29} $\alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$	C_{29} 20S/20S+20R	$C_{30} \beta\alpha, \%$	TA(I)/TA(I+II)	МАГ
1	Северо-Израильское м-е, скв. 50	35:18:47	18:15:67	0.48	0.39	9.86	0.07	0.75
2	Северо-Израильское м-е, скв. 64	34:18:48	18:14:68	0.51	0.42	9.54	0.07	0.76
3	Западно-Тэбукское м-е, скв. 281	34:18:47	11:21:68	0.56	0.41	9.25	0.09	0.75
4	Восточно-Вейское м-е, скв. 32	30:20:50	11:15:74	0.60	0.42	7.92	0.10	0.75
5	Северо-Савиноборское м-е, скв. 100	35:18:47	12:19:69	0.59	0.45	7.57	0.12	0.82
6	Восточно-Савиноборское м-е, скв. 11	34:17:49	12:16:72	0.58	0.39	7.46	0.12	0.76
7	Пашнинское м-е, скв. 600	32:19:49	13:20:67	0.59	0.43	7.68	0.16	0.83
8	Турьшевское м-е, скв. 72	37:17:46	15:14:71	0.58	0.49	7.55	0.19	0.83
9	Южно-Седнинское м-е, скв. 25	35:18:48	8:18:74	0.61	0.44	7.7	0.22	0.82
10	Южно-Низовое м-е, скв. 4	37:16:47	10:17:73	0.59	0.44	7.05	0.24	0.76
11	Щельяюрское м-е, скв. 113	37:17:46	7:43:53	0.61	0.44	7.84	0.30	0.77

Примечание: TA(I) — триароматические стераны состава $C_{20}-C_{21}$; TA(II) — триароматические стераны состава $C_{26}-C_{28}$.

Note: TA(I) — triaromatic steranes of composition $C_{20}-C_{21}$; TA(II) — triaromatic steranes of composition $C_{26}-C_{28}$.

Таблица 2. Основная характеристика ОБ доманиковых пород ТПБ и геохимические показатели, полученные по данным ХМС
Table 2. Main characteristics of OM of Domanik rocks of TPB and geochemical parameters according to GC/MS

№ п/п	Название образца / Sample	C _{орг} , %	T _{max} , °C	Стераны Steranes C27:C28:C29	ТА Стероиды Steroids C26:C27:C28	C ₂₉ αββ / (αββ + ααα)	C ₂₉ 20S/20S+20R	C ₃₀ βα, %	TA(I)/TA(I+II)	МАГ
1	Айювинская-1, д. 9 Ayuvinskaya	11.37	423	33:15:52	18:15:67	0.24	0.31	17.2	0.07	0.70
2	Усинокушорская-1, д. 26, обр. 1 Usinokushorskaya	5.37	428	41:10:49	18:14:68	0.26	0.32	18.9	0.07	0.62
3	Колвинская-20, д. 11, 0,65 м Kolvinskaya	6.47	-	39:11:50	11:21:68	0.25	0.44	13.3	0.08	0.71
4	Усинокушорская-1, д. 25, обр. 1 Usinokushorskaya	4.90	428	39:15:46	11:15:74	0.22	0.32	20.7	0.09	0.60
5	Колвинская-64, д. 4, 0.3 м Kolvinskaya	8.97	436	39:10:51	12:19:69	0.50	0.47	3.3	0.10	0.75
6	Колвинская-20, д. 11, 0.3 м Kolvinskaya	3.65	-	39:12:49	12:16:72	0.25	0.43	13.4	0.10	0.74
7	Колвинская-64, д. 4, 2.2 м Kolvinskaya	7.21	-	41:16:43	13:20:67	0.48	0.45	7.5	0.16	0.78
8	Колвинская-64, д. 4, 3.5 м Kolvinskaya	7.47	-	42:10:48	15:14:71	0.46	0.47	8.7	0.16	0.73
9	Колвинская-4, обр. 6 Kolvinskaya	6.93	435	37:15:48	8:18:74	0.48	0.47	7.5	0.17	0.72
10	Дэршор, обр. 4 Dershor	3.16	440	40:17:43	10:17:73	0.48	0.47	9.4	0.28	0.85
11	Дэршор, обр. 3 Dershor			41:15:44	7:43:53	0.51	0.46	9.3	0.38	0.86
12	Дэршор, обр. 2 Dershor	2.67— 3.48	439— 442	43:16:41	29:11:60	0.55	0.47	9.3	0.39	0.83
13	Дэршор, обр. 1 Dershor			40:17:43	19:15:66	0.51	0.47	10.5	0.40	0.84
14	Помолесьшорская-41, обр. 7 Pomoleshorskaya	9.43	441	32:17:51	7:18:75	0.48	0.48	7.7	0.52	0.76
15	Восточно-Возейская, 250 East Viseyskaya	5.99	444	32:18:50	12:8:80	0.53	0.48	6.6	0.61	0.88

Примечание: TA(I) — триароматические стераны состава C₂₀—C₂₁; TA(II) — триароматические стераны состава C₂₆—C₂₈; T_{max} — температура максимального выхода углеводородов при пиролизе Rock-Eval

Note: TA(I) — triaromatic steranes of composition C₂₀—C₂₁; TA(II) — triaromatic steranes of composition C₂₆—C₂₈; T_{max} — temperature of max HC yield at Rock-Eval

Рис. 1. Масс-хроматограммы насыщенных фракций нефтей и битумоидов: А, В — по 217-му иону (распределение стерановых углеводородов); С, D — по 191-му иону (распределение терпановых углеводородов)

Fig. 1. Mass-chromatograms of saturated fractions of oils and bitumens: A, B — m/z 217 (distribution of sterane hydrocarbons); C, D — m/z 191 (distribution of terpane hydrocarbons)

(табл. 1 и 2). Доминирование C_{29} -стерана в составе доманиковых битумоидов ТПБ является своего рода меткой для данных осадочных отложений [1, 2].

Для образцов нефти наблюдаются близкие значения показателя зрелости, определяемого по соотношению $\alpha\beta/(\alpha\beta + \alpha\alpha)$ C_{29} -стерана (табл. 1), и они соответствуют началу главной фазы нефтеобразования (ГФН). Анализ битумоидов показал значительный разброс значений этого параметра в пределах 0.22–0.55 внутри исследуемой выборки, что свидетельствует о различной катагенетической преобразованности ОВ пород — от начала МК₁ до середины МК₂ (по Н. Б. Вассоевичу). Равновесная концентрация (0.5) для большинства образцов не была достигнута (табл. 2).

В результате анализа изменения численных значений отношения $20S/(20S+20R)$ стеранов C_{29} и содержания моретана (C_{30} $\beta\alpha$), характеризующих также степень зрелости ОВ и нефтей, выявлено, что для нефтей значения параметра по стеранам лежат в интервале 0.39–0.45, при этом содержание моретана изменяется в узком диапазоне 7.1–9.8. Для битумоидов отношение $20S/(20S + 20R)$ C_{29} соответствует значениям 0.31–0.48, а концентрация моретана колеблется в интервале 3.3–20.7. Последнее также подтверждает различную катагенетическую преобразованность ОВ доманиковых пород. Высокое содержание моретана характерно для незрелого ОВ пород. Полученные данные для битумоидов пород сопоставимы с данными Rock-Eval-пиролиза (табл. 2).

Для установления генетической принадлежности ОВ и нефтей наиболее часто в геохимической прак-

Рис. 2. Распределение углеводородов со стероидной структурой в битумоиде пород (+) и нефтях (▼). А — насыщенные стераны, В — триароматическостероиды

Fig. 2. Distribution of hydrocarbons with a steroid structure in bitumens of rocks (+) and oils (▼). A — saturated steranes, B — triaromatic steroids

Рисунки А–С		
№ пика	Идентификация	Состав
1	МА Прегнан	C ₂₁
2	МА 20-Метилпрегнан	C ₂₂
3	5β МА холестеран 20S	C ₂₇
4	МА диахолестан 20S	C ₂₇
	5β МА холестеран 20R	C ₂₇
	МА диахолестан 20R	C ₂₇
	5α МА холестеран 20S	C ₂₇
5	5β МА эргостан 20S	C ₂₈
	МА диаэргостан 20S	C ₂₈
	5β МА эргостан 20R	C ₂₈
6	МА диаэргостан 20R	C ₂₈
	5β МА ситостан 20S	C ₂₉
	МА диаситостан 20S	C ₂₉
	5α МА ситостан 20S	C ₂₉
7	5α МА эргостан 20R	C ₂₈
	5β МА ситостан 20R	C ₂₉
	МА диаситостан 20R	C ₂₉
9	5α МА ситостан 20R	C ₂₉
МА - моноароматический		

Рисунки D–F	
№ пика	Идентификация
1	C ₂₀ TAC
2	C ₂₁ TAC
3	C ₂₆ TAC 20S
4	C ₂₆ TAC 20R
	C ₂₇ TAC 20S
5	C ₂₈ TAC 20S
6	C ₂₇ TAC 20R
7	C ₂₈ TAC 20R
TAC – триароматический стеран	

Рис. 3. Масс-хроматограммы ароматических фракций нефтей и битумоидов: А–С — по 253-му иону (распределение моноароматических стеранов); D–F — по 231-му иону (распределение триароматических стеранов)

Fig. 3. Mass chromatograms of aromatic fractions of oils and bitumens: A–C — m/z 253 (distribution of monoaromatic steranes); D–F — m/z 231 (distribution of triaromatic steranes)

тике используется треугольная диаграмма, построенная по $\alpha\beta\beta$ -стеранам состава C_{27} , C_{28} и C_{29} [18]. Распределение насыщенных стеранов в битумоидах отложений D_3dm и нефтях верхнего девона представлено на рис. 2, А. Здесь наблюдается достаточно хорошее перекрытие областей, характерных как для исследуемых битумоидов, так и нефтей ТПБ.

Таким образом, анализ насыщенных стеранов и гопанов подтвердил геохимическую родственность изучаемых нефтей и указал, что ряд образцов битумоидов, отобранных для настоящего исследования, находится на невысокой стадии катагенеза.

Ароматические стероиды

Как правило, процесс ароматизации в природных условиях приводит к снижению количества хиральных центров в молекуле, сокращая число возможных диастереомеров. Ароматизация одного кольца (случай МАС) приводит к потере лишь одного хирального центра при 14-м атоме углерода (см. приложение — структура А), и молекулы по-прежнему характеризуются большим числом трудноразделимых изомеров.

Идентификация МАС в составе ароматических фракций битумоидов и нефтей ТПБ была проведена по наличию основного осколочного иона с m/z 253 [6, 9]. В большинстве образцов нефтей и битумоидов МАС находятся в минимальных концентрациях. Их распределение достаточно однотипное (рис. 3). Руководствуясь данными о порядке элюирования [16, 18], с уверенностью удалось расшифровать лишь короткоцепочечных представителей этого ряда. Для углеводородов состава C_{27} — C_{29} наблюдается соэлюирование ряда компонентов, поэтому полный анализ их состава затруднён (рис. 3, А—С).

На масс-хроматограммах ароматических фракций, построенных по m/z 231, во всех пробах определены ТАС состава C_{20} — C_{21} и C_{26} — C_{28} (рис. 3, D—F). Установлено, что распределение ТАС в группе нефтей и битумоидов неоднородно, но во всех исследованных образцах концентрация C_{28} максимальна (в среднем 60—70 %). Такое высокое процентное содержание C_{28} ТАС, возможно, связано с механизмом формирования C_{28} МАС из предшествующих им стеролов.

Среди образцов битумоидов были такие, в которых концентрация короткоцепочечных членов C_{20} — C_{21} превалирует над длинноцепочечными C_{26} — C_{28} . Возможно, что низшие гомологи ТАС обладают большей относительной устойчивостью к термическому преобразованию по сравнению с высшими гомологами и накапливаются при катагенезе, либо у более высокомолекулярных под действием температуры недр происходит отрыв алкильного заместителя от циклической структуры, приводящий к накоплению структур состава C_{20} — C_{21} [8]. В результате можно говорить, что подобное распределение коротко- и длинноцепочечных ТАС связано со степенью термической зрелости ОВ данных образцов. В работе [18] предложен и используется коэффициент термической зрелости ОВ и нефтей, основанный на соотношении коротко- и длинноцепочечных ТАС. Коэффициент $TA(I)/TA(I+II)$ в исследованных нами нефтях находится в пределах 0.07—0.30, а для образцов битумоидов его значения составляют 0.07—0.61. Отмечается, что высокие значения $TA(I)/TA(I+II)$ (выше 0.28) принад-

лежат образцам битумоидов, максимально приближенным к градации $МК_2$, согласно данным Rock-Eval-пиролиза (табл. 2, образцы № 10—15). На хроматограммах именно этих образцов наблюдалось преобладание C_{20} — C_{21} над C_{26} — C_{28} (рис. 3, F).

Как и в случае насыщенных стеранов, изомеризация хирального центра при С-20 в боковой цепи в случае триароматических стероидов также имеет существенное значение для определения термической зрелости ОВ и нефтей. Обычно для расчётов рекомендуется использовать углеводороды состава C_{26} , а измерения проводить методом GC-MS-MS [18]. Полное хроматографическое разделение триароматических стероидов затруднено, поэтому возможности анализа данных углеводородов методом GC-MS ограничены. Наблюдается соэлюирование углеводорода состава C_{26} 20R и C_{27} 20S. Для ТАС состава C_{28} 20R- и 20S-эпимеры полностью разделены и элюируются в виде пиков индивидуальных соединений. Для расчёта соотношения $C_{26}:C_{27}:C_{28}$ гомологов мы использовали предположение, что соотношение 20R- и 20S-изомеров одинаково для всех трёх ТАС — C_{26} , C_{27} и C_{28} . Приведённые в таблице соотношения $C_{26}:C_{27}:C_{28}$ ТАС определены исходя из этого предположения. В ряде случаев наблюдается погрешность, обусловленная неодинаковостью отношений 20S/20R-изомеров для разных ТАС, которая в рамках настоящего исследования игнорируется и будет изучена в дальнейшем.

Как показали расчёты, соотношения высших гомологов у насыщенных стеранов и триароматических стероидов сильно разнятся. Характерным для доманиковых отложений (нефтей и битумоидов) является распределение насыщенных стеранов, где в наибольших концентрациях содержатся углеводороды состава C_{29} , меньше C_{27} , а для C_{28} отмечаются наименьшие концентрации (табл. 1 и 2).

В ароматической фракции ярко выраженный максимум также приходится на триароматический стероид C_{28} (C_{29} за вычетом метильной группы), однако минимальное содержание у разных образцов меняется от C_{26} к C_{27} , и их количества намного меньше их насыщенных аналогов. Количественные соотношения длинноцепочечных (C_{26} — C_{28}) ТАС может быть различным, это связывают с источником ОВ или обстановкой, в которой происходило его накопление [21]. Отмечено, что процентное содержание C_{28} начинает увеличиваться и доминировать в нефтематеринских породах, ОВ которых накапливалось преимущественно в морских и гиперсолёных условиях [19].

Ароматические гопаноиды

Состав ароматических бензогопанов исследовался при построении масс-хроматограмм по иону с m/z 191 (рис. 4, А, В). Идентификация ароматических 8,14-секогопанов осуществлялась по иону с m/z 365 (рис. 4, С, D).

Идентификация была проведена благодаря опубликованным данным [18, 22] о направлении масс-спектрального распада и порядка элюирования этих соединений. Бензогопаны, представленные гомологическим рядом состава C_{32} — C_{35} , хорошо различимы на хроматограммах. Наибольшей интенсивностью обладают C_{32} и C_{33} . Установлено, что распределение

Рис. 4. Масс-хроматограммы ароматических фракций нефтей и битумоидов: А, В — по 191-му иону (бензогопаны); С, В — по 365-му иону (моноароматические 8.14-секогопаны)

Fig. 4. Mass chromatograms of aromatic fractions of oils and bitumens: А, В — m/z 191 (benzohopanes); С, В — m/z 365 (mono-aromatic 8.14-secohopanes)

гомологов однотипно во всех образцах. Исключение составляют образцы битумоида, находящиеся на высокой стадии созревания, в них концентрации бензогопанов стремятся к минимуму. Из числа моноароматических секогопанов с уверенностью были идентифицированы лишь C_{29} — C_{31} . Ранее данные соединения состава C_{29} — C_{35} были обнаружены в образцах нефтей, предположительно имеющих отношение к верхнему девону [6]. Начиная с C_{31} моноароматические секогопаны элюируются в виде парных пиков, четко различимых на хроматограмме. Причиной является новообразованный хиральный центр при C-22. В данном случае наличие всего трех представителей моноароматических секогопанов может быть связано с увеличением степени созревания осадков, т. к. при повышении температур они, вероятнее всего, деградируют и образуют низкомолекулярные УВ путем разрыва связи между 11-м и 12-м атомами углерода или отщеплением боковой цепи (см. приложение — структура D).

На основе моноароматических гопаиноидов был рассчитан параметр МАГ (МАГ = 8,14-секогопаны/(8,14-секогопаны+бензогопаны)), успешно используемый для оценки зрелости экстрактов пород и нефтей [22]. Так, авторами работы [22] были изучены экстрак-

Приложение. Структурные формулы: А — моноароматический стероид, В — триароматический стероид, С — бензогопан, D — моноароматический 8.14-секогопан

Appendix. Structural formulas: А — monoaromaticsteroid, В — triaromaticsteroid, С — benzohopane, D — monoaromatic 8.14-secohopane

ты мергелей и нефти Северо-Китайского нефтегазового бассейна. Было установлено, что для незрелого ОВ и нефтей данный коэффициент не превышает 0.3, тогда как для нефтей и экстрактов, вступающих в ГФН, его значения изменяются от 0.4 до 0.7. Все изученные нами образцы нефтей и битумоидов характеризуются достаточно близкими значениями МАГ, находящимися в диапазоне 0.75–0.83 и 0.60–0.88 для нефтей и битумоидов соответственно. Для битумоидов имеем более широкий интервал изменения МАГ относительно нефтей, что говорит о различной степени термической преобразованности последних.

Заключение

В результате исследования молекулярного состава ароматических биомаркеров нефтей и битумоидов осадочных пород верхнего девона ТПП получены данные о распределении моно- и триароматических стероидов, ароматических 8,14-секогепанов и бензогепанов. Показано, что в случае ОВ доманиковых отложений подтверждается тенденция нарастания концентрации триароматического стероида C_{28} по отношению к углеводородам состава C_{26} и C_{27} в сравнении с концентрацией насыщенного стерана C_{29} по отношению к стеранам состава C_{27} и C_{28} . Кроме того, для выборок доманиковых битумоидов и нефтей, образованных ОВ доманика, наблюдается значимое отличие в распределении триароматических стероидов состава C_{26} – C_{28} и практически идеальное совпадение в распределении C_{27} – C_{29} насыщенных $\alpha\beta\beta$ -стеранов.

Сопоставление показателей зрелости ТА(I)/ТА(I+II) для битумоидов доманика, содержащихся в породах с различным уровнем зрелости ОВ и нефтей, генетически близких к ОВ доманика, позволяет предполагать, что процесс эмиграции углеводородов изученных нефтей из нефтематеринских пород происходил ещё в начале главной фазы нефтеобразования.

Список литературы

1. Баженова Т. К., Шиманский В. К., Васильева В. Ф., Шапиро А. И., Яковлева (Гембицкая) Л. А., Климова Л. И. Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб.: ВНИГРИ, 2008. 164 с.
2. Бушнев Д. А. Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна // Нефтехимия. 2002. Т. 42. С. 3–18.
3. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Свободные и серосвязанные биомаркеры в составе битумоида майкопской толщи Азербайджана // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 4. С. 266–272.
4. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Валяева О. В., Деревесникова А. А. Геохимия нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. С. 410–422.
5. Гордадзе Г. Н., Плотникова И. Н., Гируц М. В., Пошибаева А. Р., Богатырев С. О., Кошелев В. Н. К вопросу происхождения нефтяных н-алкилбензолов // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 460–464.
6. Деревесникова А. А. Моноароматические стераны в нефтях и битумоидах девона Тимано-Печорской провин-

ции // V международная конференция молодых ученых и специалистов памяти академика А. П. Карпинского: Тез. докл. СПб., 2017. С. 612–614.

7. Зубенко В. Г., Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Петров Ал. А. Нефтяные моноароматические углеводороды стероидного типа // Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 4. С. 490–497.

8. Парфенова Т. М. Геохимия стеранов и триароматических стероидов битумоидов инниканской свиты кембрия (юго-восток Сибирской платформы) // Химия нефти и газа: Материалы IX Международной конференции. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2015. С. 69–74.

9. Петров Ал. А. Геохимическое значение стеранов // Научно-прикладные аспекты геохимии нефти и газа. М., 1991. С. 20.

10. Brassell S. C., McEvoy J., Hofmann C. F., Lamb N. A., Peakman T. M., Maxwell J. R. Isomerisation, rearrangement and aromatisation of steroids in distinguishing early stages of diagenesis // Org. Geochem. 1984. V. 6. P. 11–23.

11. Del Rio J. C., Garcia-Molla J., Gonzalez-Vila F. J., Martin F. Composition and origin of the aliphatic extractable hydrocarbons in the Puertollano (Spain) oil shale // Org. Geochem. 1994. V. 21. P. 897–909.

12. Hussler G., Albrecht P., Ourisson G. Benzohopanes, a novel family of hexacyclic geomarkers in sediments and petroleum // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 1179–1182.

13. Hussler G., Chappe B., Wehrung P., Albrecht P. Identification of C_{27} – C_{29} ring A monoaromatic steroids in Cretaceous black shales // Nature. 1981. P. 556–558.

14. Liao J., Lu H., Sheng G., Peng P., Hsu C. S. Monoaromatic, diaromatic, triaromatic, and tetraaromatic hopanes in Kukersite shale and their stable carbon isotopic composition // Energy & Fuels. 2015. V. 29. P. 3573–3583.

15. Ludwig B., Hussler G., Wehrung P., Albrecht P. C_{26} – C_{29} triaromatic steroid derivatives in sediments and petroleum // Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 3313–3316.

16. Mackenzie A. S., Hoffmann C. F., Maxwell J. R. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France — III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons // Geochim. Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. P. 1345–1355.

17. Melendez I., Grice K., Schwark L. Exceptional preservation of palaeozoic steroids in a diagenetic continuum // Scientific reports. 2013. P. 1–6.

18. Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. The Biomarker Guide, second ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2005. 1155 p.

19. Pu F., Philp R. P., Zhenxi L., Guangguo Y. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary environments // Org. Geochem. 1990. V. 16. P. 427–435.

20. Rinaldi G. G. L., Leopold V. M., Koons C. B. Presence of benzohopanes, monoaromatic secohopanes and saturated hexacyclic hydrocarbons in petroleum from carbonate environments // Biochemical Biomarkers (Ed. T. F. Yen and M. Moldowan). 1988. P. 331–353.

21. Riolo J., Hussler G., Albrecht P. and Connan J. Distribution of aromatic steroids in geological samples: their evaluation as geological parameters. In Advances in Organic Geochemistry 1985 (Edited by Leythaeuser D. and Rullkötter J.). Org. Geochem. V. 10. P. 981–990. Pergamon Press, Oxford.

22. Wei H., Songnian L. A new maturity parameter based on monoaromatic hopanoids // Org. Geochem. 1990. V. 16. P. 1007–1013.

References

1. Bazhenova T. K., Shimanskiy V. K., Vasil'eva V. F., Shapiro A. I., Yakovleva (Gembitskaya) L. A., Klimova L. I. *Organicheskaya geohimiya Timano-Pechorskogo basseina* (Organic Geochemistry of the Timan-Pechora Basin), 2008, St. Petersburg: VNIGRI, 164 pp.
2. Bushnev D. A. *Osobennosti sostava biomarkerov bitumoida i produktov piroliza kerogena otlozhenii verhnego devona Pechorskogo basseina* (The Composition of Biomarkers in Bitumen and Pyrolysis Products of Kerogen from the Pechora-Basin Upper Devonian Deposits). *Petroleum Chemistry*, 2002, No. 5, pp. 291–305.
3. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S. *Svobodnye i serosvyazannye biomarkery v sostave bitumoida maikopskoi tolschi Azerbaidzhana* (Free and Sulfur-Bound Biomarkers in the Maikop Stratum Bitumen from Azerbaijan). *Petroleum Chemistry*, 2001, V. 41, No. 4, pp. 240–246.
4. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Valyaeva O. V., Derevesnikova A. A. *Geohimiya neftei pozdnego devona Timano-Pechorskogo basseina* (Geochemistry of Late Devonian oils of the Timano-Pechora basin). *Russian geology and geophysics*, 2017, V. 58, No. 3–4, pp. 332–342.
5. Gordadze G. N., Plotnikova I. N., Giruts M. V., Poshibaeva A. R., Bogatyrev S. O., Koshelev V. N. *K voprosu proishozhdeniya neftyanyh n-alkilbenzolev* (On the Origin of Petroleum n-Alkylbenzenes). *Petroleum Chemistry*, 2015, V. 55, No. 8, pp. 604–608.
6. Derevesnikova A. A. *Monoaromaticheskie sterany v neftyah i bitumoidah devona Timano-Pechorskoi provintsii* (Monoaromatic hopanes in Upper Devonian oils From the Timan-Pechora oil basin). V International Conference of Young Scientists and Specialists in Memory of Academician A. P. Karpinsky: report theses, Saint-Petersburg, 2017, pp. 612–614.
7. Zubenko V. G., Pustil'nikova S. D., Abryutina N. N., Petrov Al. A. *Neftyanye monoaromaticheskie uglevodorody steroidnogo tipa* (Oil monoaromatic hydrocarbons of steroid type). *Petrochemistry*, 1980, No. 4, pp. 490–497.
8. Parfenova T. M. *Geohimiya steranov i triaromaticheskikh steroidov bitumoidov inikanskoj svity kembriya (yugo-vostok Sibirskoj platformy)* (Geochemistry of steranes and triaromatic steroids of bitumoids of the Inican suite of the Cambrian (southeast of the Siberian platform)). *Chemistry of oil and gas: Proceedings of 9th International Conference*. Tomsk, 2015, pp. 69–74.
9. Petrov Al. A. *Geohimicheskoe znachenie steranov* (Geochemical value of steranes). *Scientific and applied aspects of oil and gas geochemistry*, Moscow: 1991, 21 – 30 pp.
10. Brassell S. C., McEvoy J., Hofmann C. F., Lamb N. A., Peakman T. M., Maxwell J. R. Isomerisation, rearrangement and aromatisation of steroids in distinguishing early stages of diagenesis. *Org. Geochem.*, 1984, V. 6, pp. 11–23.
11. Del Rio J. C., Garcia-Molla J., Gonzalez-Vila F. J., Martin F. Composition and origin of the aliphatic extractable hydrocarbons in the Puertollano (Spain) oil shale. *Org. Geochem.*, 1994, V. 21, pp. 897–909.
12. Hussler G., Albrecht P., Ourisson G. Benzohopanes, a novel family of hexacyclic geomarkers in sediments and petroleum. *Tetrahedron Lett.*, 1984, V. 25, pp. 1179–1182.
13. Hussler G., Chappe B., Wehrung P., Albrecht P. Identification of C27–29 ring A monoaromatic steroids in Cretaceous black shales. *Nature*, 1981, pp. 556–558.
14. Liao J., Lu H., Sheng G., Peng P., Hsu C. S. Monoaromatic, diaromatic, triaromatic, and tetraaromatic hopanes in Kukersite shale and their stable carbon isotopic composition. *Energy & Fuels*, 2015, V. 29, pp. 3573–3583.
15. Ludwig B., Hussler G., Wehrung P., Albrecht P. C₂₆–C₂₉ triaromatic steroid derivatives in sediments and petroleum. *Tetrahedron Lett.*, 1981, V. 22, pp. 3313–3316.
16. Mackenzie A. S., Hoffmann C. F., Maxwell J. R. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France — III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, V. 45, pp. 1345–1355.
17. Melendez I., Grice K., Schwark L. Exceptional preservation of palaeozoic steroids in a diagenetic continuum. *Scientific reports*, 2013, pp. 1–6.
18. Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. *The Biomarker Guide*, second ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2005, 1155 p.
19. Pu F., Philp R. P., Zhenxi L., Guangguo Y. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary environments. *Org. Geochem.*, 1990, V. 16, pp. 427–435.
20. Rinaldi G. G. L., Leopold V. M., Koons C. B. Presence of benzohopanes, monoaromatic sec-hopanes and saturated hexacyclic hydrocarbons in petroleum from carbonate environments. *Biochemical Biomarkers* (Ed. T. F. Yen and M. Moldowan), 1988, pp. 331–353.
21. Riolo J., Hussler G., Albrecht P. and Connan J. Distribution of aromatic steroids in geological samples: their evaluation as geological parameters. In *Advances in Organic Geochemistry 1985* (Edited by Leythaeuser D. and Rullkötter J.). *Org. Geochem.*, V. 10, pp. 981–990, Pergamon Press, Oxford.
22. Wei H., Songnian L. A new maturity parameter based on monoaromatic hopanoids. *Org. Geochem.*, 1990, V. 16, pp. 1007–1013.