

УГЛЕВОДОРОДЫ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА ЛАНОСТАНА В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ФАНЕРОЗОЯ И ИХ ВОЗМОЖНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ

Т.М. Парфенова

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Котляго, 3, Россия*

Обсуждаются геохимия молекул ланостанового типа, возраст и местонахождение органического вещества (ОВ), обогащенного ланостановыми биомаркерами, организмы, синтезирующие ланостерол и другие ланостановые соединения.

Методом хромато-масс-спектрометрии изучены стерановые углеводороды (УВ) битумоидов ОВ синской свиты нижнего кембрия северного склона Алданской антеклизы. Впервые в ископаемом органическом веществе осадочных бассейнов кембрия обнаружены ланостаны C_{30} , высказано предположение о присутствии норланостанов C_{29} .

Рассмотрены особенности условий седиментации, диагенеза и степени зрелости ОВ, содержащего ланостан и ланостановые производные. Рекомендовано использовать ланостановые УВ в качестве биомаркеров нефтепроизводящих пород синской свиты для определения источника нафтидов на востоке Сибирской платформы.

Ланостаны, стераны, геохимия, карбонатные черные сланцы, синская свита, кембрий, Сибирская платформа.

HYDROCARBONS OF THE LANOSTANE HOMOLOGOUS SERIES IN THE PHANEROZOIC ORGANIC MATTER AND THEIR PROBABLE BIOLOGIC SOURCES

T.M. Parfenova

The paper deals with the geochemistry of lanostane homologue molecules, the age and localization of organic matter (OM) enriched in lanostane biomarkers, and organisms synthesizing lanosterol and other lanostane compounds.

Steranes of the OM bitumens of the Lower Cambrian Sinyaya Formation on the northern slope of the Aldan syncline were studied by chromato-mass-spectrometry. Lanostanes C_{30} have been found for the first time in the organic fossil of the Cambrian sedimentary basins, and the presence of norlanostanes C_{29} is assumed.

The sedimentation and diagenesis conditions and the degree of maturity of OM containing lanostane and its derivatives are considered. Lanostanes are proposed to use as biomarkers of the petroleum-generating rocks of the Sinyaya Formation for elucidating the source of naphthides in the eastern Siberian Platform.

Lanostanes, steranes, geochemistry, carbonate black shales, Sinyaya Formation, Cambrian, Siberian Platform

ВВЕДЕНИЕ

Ланостероиды — тетрациклические тритерпеноиды, в молекуле которых в отличие от стероидов дополнительно присутствуют метильные заместители при четвертом и четырнадцатом атомах углерода (рис. 1, I, III). Соединения со структурой ланостана (см. рис. 1, I) образуются в живых организмах. В 1953 г., как сообщает И. Абе с соавторами [Abe et al., 1993], впервые была высказана гипотеза, что в клеточных мембранах при участии кислорода из сквалена синтезируется оксидосквален, его циклизация приводит к образованию ланостерола. Первые экспериментальные доказательства биосинтеза ланостерола были продемонстрированы в 60-х годах XX в. [Abe et al., 1993]. По современным представлениям, из оксидосквалена последовательно образуются протостерил-катион и протостеролы (ланостерол и/или циклоартенол). Дальнейшее окисление приводит к потере метильных заместителей при C_4 и C_{14} в стероидном ядре и образованию молекул со структурой стерана (см. рис. 1, II) [Chen et al., 1989; Abe et al., 1993; Summons et al., 2006; Семенов, Карцев, 2009]. Успехи в области биохимии привели к тому, что в 1980-х годах Р.П. Филп, Ал.А. Петров, Л.С. Головкина и Г.В. Русинова синтезировали ланостан с целью его идентификации в ископаемом органическом веществе (ОВ) [Philp, 1985; Петров и др., 1986].

Насыщенные ланостановые углеводороды (УВ) впервые были обнаружены в рассеянном ОВ и нефти эоценовых отложений в Центральном Китае [Chen et al., 1989]. Гомологический ряд ланостана

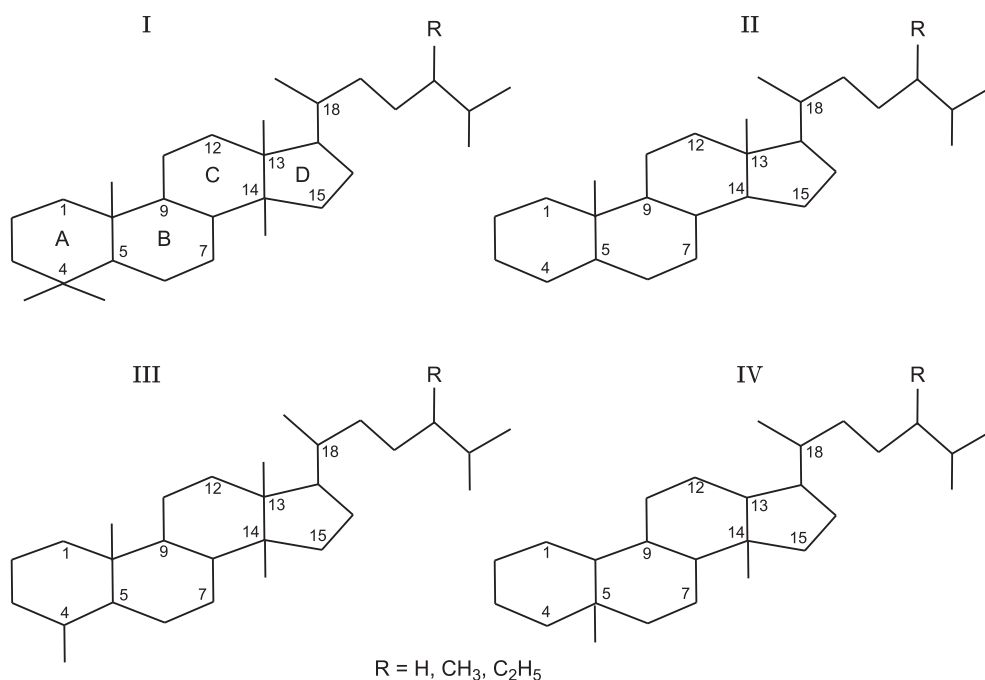


Рис. 1. Структурные формулы:

I — ланостаны, II — регулярные стераны, III — норланостаны, IV — диастераны; R — заместитель в гомологах ланостанов и стеранов.

C₃₀—C₃₂ идентифицирован в ОВ олигоцена Северного Китая [Бао, Ли, 2001]. Норланостан (см. рис. 1, III), ланостан и метилланостан найдены в ОВ миоцена (Италия) [Peckmann et al., 2004; Birgel, Peckmann, 2008]. Присутствие кислородсодержащих 19,28-биснорланостанов установлено в экстракте из ствола окаменевшего растения в отложениях возрастом 2 млн лет (Япония) [Naora et al., 1986; Murae et al., 1990]. Ланостановые сульфиды выявлены в нефти провинции Хубэй в Китае. По мнению авторов, источником этих нефтей является ОВ осадочных пород палеоцена [Peng et al., 1998]. Таким образом, к настоящему времени были известны сведения о ланостероидах органического вещества только кайнозоя Евразии (таблица).

В нашем сообщении обсуждаются первые находки ланостанов в синской свите кембрия на Сибирской платформе, особенности геохимии ланостановых соединений в древних отложениях и их возможные биологические источники.

Ланостановые соединения в органическом веществе кайнозоя

Эраге-ма	Система	Образец	Индивидуальные соединения	Место отбора образца	Источник данных
КАЙНОЗОЙСКАЯ	ЧЕТВЕРТИЧНАЯ	Окаменевший ствол растения	Кислородсодержащие 19,28-биснорланостаны	Южные отложения Накацуго, Ниньотог, префектура Тоттори, Япония	[Murae et al., 1990]
	НЕОГЕНОВАЯ	РОВ	Норланостан, ланостан, метилланостан	Обнажение в районе Пьетралунга, Италия	[Peckmann et al., 2004] [Birgel et al., 2008]
	ПАЛЕОГЕНОВАЯ	РОВ	Ланостан, метилланостан, этилланостан	Бассейн Бохай Бэй, Северный Китай	[Бао, Ли, 2001]
		РОВ	Ланостан, метилланостан, этилланостан	Бассейн Биянг, Центральный Китай	[Chen, Summons, 2001]
		РОВ, Н			[Chen et al., 1989]
Н	Ланостановые сульфиды	Бассейн Дзянхань, провинция Вубэй, Китай	[Peng et al., 1998]		

Примечание. РОВ – рассеянное органическое вещество, Н – нефть.

ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Синская свита нижнего кембрия выделена И.П. Атласовым в 1935 г. Она представлена чередованием темно-серых, бурых массивных и тонкослоистых известняков. Синская свита наблюдается в разрезах на обнажениях рек Синяя, Батома и Лютинга, притоков р. Лена. Типовой ее разрез находится на р. Синяя (левый приток р. Лена). Мощность синских отложений возрастает с востока на запад от 30 до 75—80 м. Свита распространена в Синско-Ботомской области Анабаро-Синского фациального региона на северном склоне Алданской антеклизы и является фациальным аналогом куонамской, иниканской, шумнинской и сэктэнской свит нижнего и среднего кембрия. Породы синской свиты обогащены ОВ, их рассматривают как потенциально нефтепроизводящие [Зеленов, 1957; Савицкий и др., 1972; Конторович, 1976; Каширцев, 2003].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Материалом для исследования послужила коллекция известняков синской свиты нижнего кембрия. Образцы обогащенных ОВ карбонатных пород были собраны из разреза р. Синяя на юго-востоке Сибирской платформы (рис. 2).

Породы (31 образец) обрабатывали 10 %-й соляной кислотой, выделяя нерастворимый остаток (НО). На экспресс-анализаторе АН-7529 методом сжигания в кислороде проб определяли содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в породах. Битумоид экстрагировали из 50-граммовых навесок хлороформом при комнатной температуре с применением центрифуги. После очистки экстракта ртутью от элементарной серы избытком петролейного эфира разделяли битумоид на мальтены и асфальтены. Мальтены делили на фракции насыщенных углеводородов, ароматических соединений, бензольных и спиртобензольных смол.

На хромато-масс-спектрометрической системе Agilent 5973N (газовый хроматограф 6890 с высокоэффективным масс-селективным детектором и компьютерной системой регистрации) при температуре 100—320 °С изучали насыщенные УВ в режиме сканирования по общему ионному току (23 образца). Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, диаметром 0.25 мм с импрегнированной фазой HP-5MS. Скорость потока газа-носителя гелия 1 мл/мин. Идентификация УВ осуществлялась по времени удерживания путем сравнения с уже известными соединениями, а также с опубликованными данными.

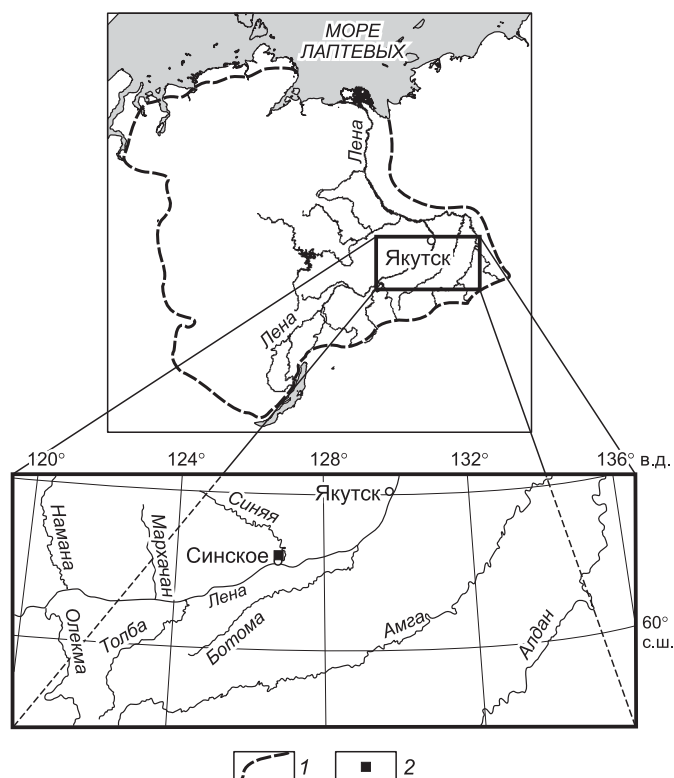
ЛАНОСТАНЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ СИНСКОЙ СВИТЫ

В изученной коллекции содержание НО в породах изменяется от 1.1 до 23.2 % (среднее — 7.5 %), $C_{\text{орг}}$ — от 0.13 до 7.03 %, битумоидов — от 0.01 до 0.60 % (среднее — 0.14 %). Насыщенные УВ составляют 1.1—11.7 % (среднее — 4.0 %) в битумоидах.

На масс-хроматограммах по m/z 217 идентифицированы регулярные стераны ($\alpha\alpha$ и $\beta\beta$) и диастераны ($\beta\alpha$) C_{27} — C_{30} (см. рис. 1, II, IV; 3, а). Анализ показал, что содержание холестанов C_{27} изменяется от 25 до 37 % (среднее равно 33 %), метилхолестанов C_{28} — от 8 до 13 % (среднее — 10 %), этилхолестанов C_{29} — от 49 до 62 % (среднее — 56 %), C_{30} — от 1 до 4 % (среднее — 2 %) на сумму стерановых УВ. Независимо от содержания органического углерода в породах среди гомологов доминируют этилхолестаны. Наблюдается уменьшение концентрации стеранов в ряду: C_{29} , C_{27} , C_{28} , C_{30} . Такое распределение стеранов характерно и для ОВ углеродистых пород

Рис. 2. Схема отбора образцов.

1 — границы Сибирской платформы, 2 — место отбора образцов.



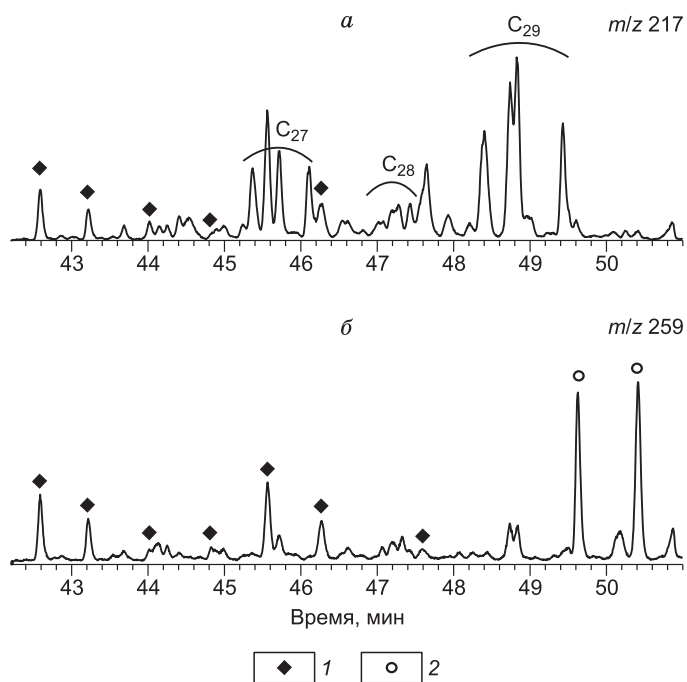


Рис. 3. Масс-хроматограммы по m/z 217 и 259 углеводородов синской свиты.

a — диа- (1) и регулярные стераны (C_{27} , C_{28} , C_{29}), *б* — диастераны (1) и ланостаны (2).

куонамской свиты нижнего и среднего кембрия, распространенной на востоке Сибирской платформы [Каширцев, 2003; Парфенова и др., 2004]. Во всех образцах отношение изомеров 20S/(20S+20R) холестана и этилхолестана ОБ синской свиты соответственно равны 0.6 и 0.5. Значения коэффициента $\beta\alpha/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ лежат в интервале 0.1—0.4. (среднее — 0.2 %).

При изучении диастеранов на масс-хроматограммах по m/z 259 в 22 образцах были обнаружены два пика (см. рис. 3, б). Их спектры (рис. 4) идентичны и совпадают со спектром ланостана C_{30} . Это соединение распознают по молекулярной массе (M), равной 414, фрагментному иону $[M - CH_3]^+ = 399$,

кой интенсивности ионов — 259, 190, 231, 274 [Philp, 1985; Петров и др., 1986; Chen et al., 1989; Peng et al., 1998; Peckmann et al., 2004]. Установлено, что метил- и этилланостаны отсутствуют во фракциях насыщенных УВ битумоидов синской свиты.

На масс-хроматограммах по m/z 245 видны четыре пика УВ (рис. 5). Их спектры характеризуются следующими параметрами: $M = 400$; $[M - CH_3]^+ = 385$; повышенная интенсивность фрагмент-ионов 245, 176, 217 и 260 (рис. 5). Молекулярные массы и массы основных ионов неизвестных УВ и ланостана C_{30} отличаются на 14 единиц. Это указывает на отсутствие одного метильного заместителя в кольце А циклической стерановой структуры. Спектры пиков 1 и 3 (см. рис. 5) полностью совпадают со спектром одного из углеводородов ОБ миоцена [Birgel, Peckmann, 2008]. Этот УВ, как предполагают Д. Биргель и Й. Пекманн, имеет структуру норланостана C_{29} . В изученных нами битумоидах обнаружены два изомера ланостана и, вероятно, четыре изомера норланостана.

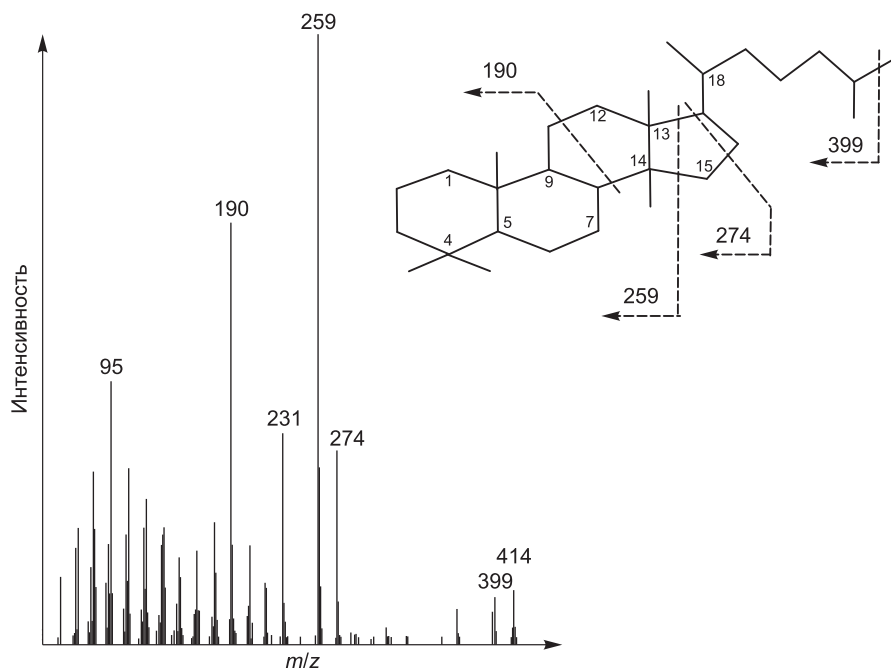


Рис. 4. Масс-спектр и структурная формула ланостана C_{30} .

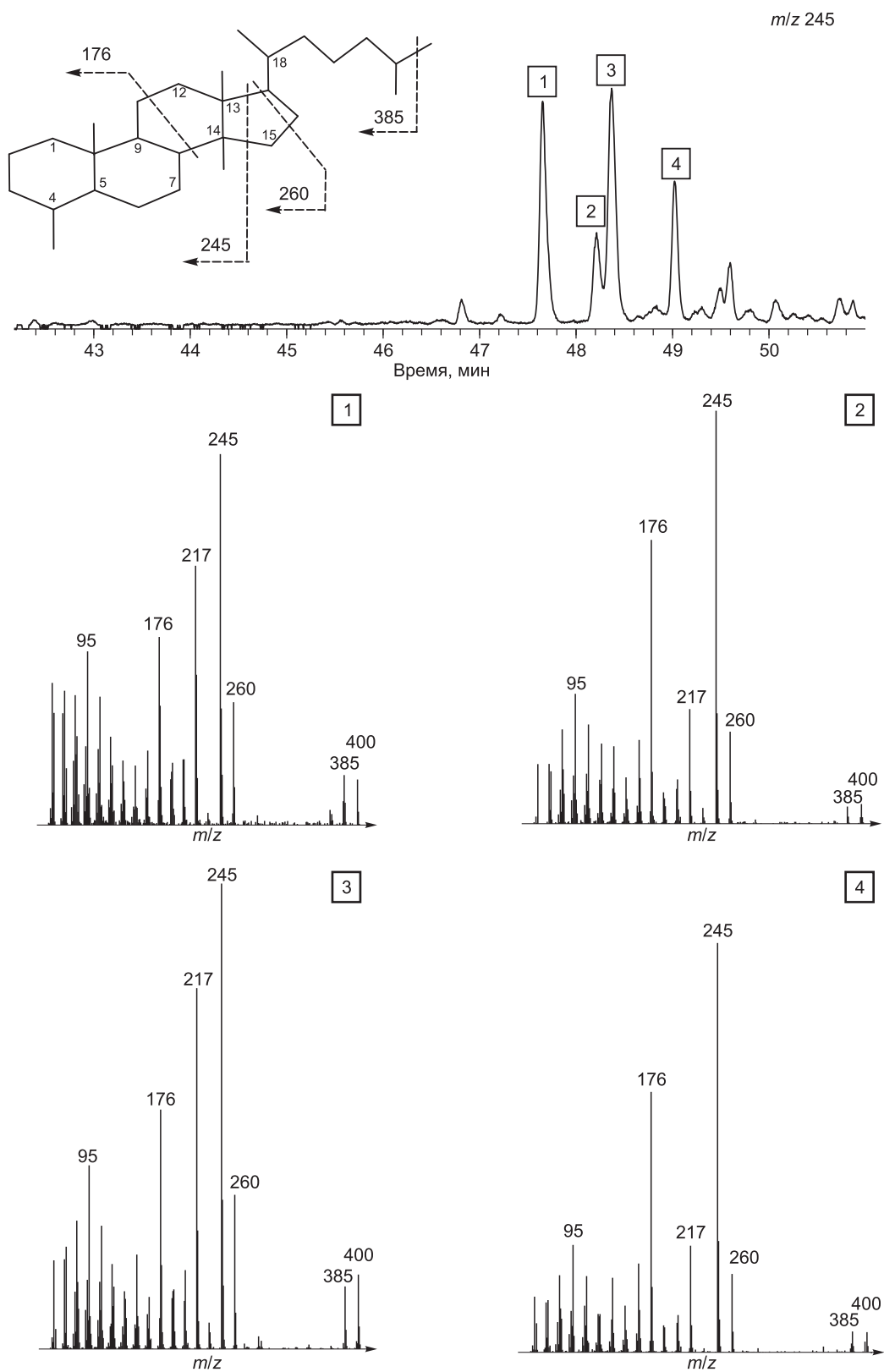


Рис. 5. Масс-хроматограмма по m/z 245 и масс-спектры углеводородов ОБ синской свиты.

Возможность стероидного биосинтеза в прокариотах обсуждается в научной литературе. Ланостерол был выделен из липидов клеток цианобактерий [Sallal et al., 1987]. Представлены результаты идентификации стероидов миксобактерий [Bode et al., 2003]. Высказано предположение, что биологическим источником ланостанов могут быть также метанотрофные бактерии [Bouvier et al., 1976; Peckmann et al., 2004; Birgel, Peckmann, 2008].

Известно, что соединения со структурой норланостана экстрагированы из цветов [Dutta et al., 1983], лукович лилии [Kuroda et al., 2002], голотурий [Connolly, Hill, 2000] и губок [Campanuolo et al., 2001].

Результаты биохимических экспериментов позволяют сделать вывод, что в современной биосфере синтез молекул с ланостановым скелетом протекает в эукариотах и прокариотах, обитающих в водных бассейнах и на суше. Такие организмы жили на Земле и миллионы лет назад. Почему же ланостаны, известные химикам и геологам с 80-х годов XX в., редко идентифицируют в ископаемом ОВ? Одна из причин, возможно, связана с тем, что во многих организмах ланостановые молекулы являются *промежуточным* веществом (интермедиат) в биосинтезе стеролов с коротким временем жизни. Поэтому в живых организмах их содержится мало по сравнению с другими биологическими соединениями.

ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ЛАНОСТАНОВ

Литологическими, палеонтологическими и геохимическими исследованиями показано, что автохтонное органическое вещество углеродистых карбонатных пород синских отложений накапливалось и преобразовывалось в морском бассейне с избытком сероводорода в осадках и, возможно, придонных водах [Зеленов, 1957; Савицкий и др., 1972; Конторович, 1976; Каширцев, 2003; Ivantsov et al., 2005; Парфенова и др., 2010].

В Китае изучены ланостаны осадочного бассейна Биянг. Установлено, что доломитовые глины, содержащие ланостаны, формировались в озере с повышенной соленостью вод [Chen et al., 1989]. Ланостаны C_{30} — C_{32} идентифицированы в битумоиде известкового аргиллита (содержание $CaCO_3$ равно 44 %) эвапоритовых отложений бассейна Бохай Бэй. Седиментация и диагенез озерных осадков проходили в восстановительных обстановках [Wao, Li, 2001]. Исследование нефтей бассейна Дзянхань провинции Вубэй позволило выявить ланостановые сульфиды. Авторы считают, что эти нефти были образованы породами эвапоритовых отложений. Эвапориты накапливались в восстановительных условиях соленых озер [Peng et al., 1998].

Ланостаны Пьетралунга экстрагированы из липидов морских известняков. Норланостан, ланостан и метилланостан характеризуются аномально легким изотопом углерода ($\delta^{13}C$: от -70.0 до -92.2 ‰) [Peckmann et al., 2004; Birgel, Peckmann, 2008]. Объясняется это тем, что ОВ карбонатных осадков формировалось в уникальных обстановках, где мог развиваться микробиальный мат. Источником питания для микроорганизмов, по мнению авторов, служил биологический обогащенный легким изотопом углерода метан, поступающий из осадков. Органическое вещество сохранилось, как предполагают исследователи, за счет быстрой смены условий с окислительных на восстановительные [Peckmann et al., 2004; Birgel, Peckmann, 2008].

Кислородсодержащие биснорланостаны были сформированы в восстановительных обстановках. Авторы высказывают идею о возможном микробиологическом пути деградации ланостанов на ранней стадии диагенеза осадков [Murae et al., 1990].

Ланостероиды кайнозой найдены в незрелых нефтях [Chen et al., 1989; Peng et al., 1998] и незрелом рассеянном ОВ пород [Chen et al., 1989; Murae et al., 1990; Peng et al., 1998; Peckmann et al., 2004; Birgel, Peckmann, 2008]. Низкое содержание насыщенных УВ в битумоидах, наличие неопределенных гомологов C_{31} и 28-бисноргопена C_{31} , значения коэффициента Ts/Tm обычно на уровне 0.1—0.4 свидетельствуют, что ОВ синской свиты кембрия также было слабо преобразовано. Его температурное превращение соответствует границе прото- и мезокатагенеза [Парфенова и др., 2010]. Эти наблюдения наводят на мысль, что ланостаны лучше сохраняются в незрелом ОВ. Однако есть сведения о результатах анализа одного образца с глубины 3167 м из бассейна Бохай Бэй [Wao, Li, 2001]. Исследователи идентифицировали ланостаны в УВ зрелого ОВ (C_{opr} в породе — 1.05 %). Содержание УВ в битумоиде равно 57 %, отражательная способность витринита R_{vt}^0 — 0.70 %. По пиролизу Rock-Eval T_{max} — 439 °С, индекс продуктивности (PI) — больше 40 %, водородный индекс (HI) — меньше 50 мгУВ/г C_{opr} .

В нефтях и рассеянном ОВ протерозоя и фанерозоя Восточной Сибири идентифицированы насыщенные стераны и алкилстераны, ароматические и алкилароматические стероиды [Каширцев, 2003; Конторович, 2004; Парфенова и др., 2004; Тимошина, 2004; Конторович и др., 2005а, б; Каширцев, Конторович, 2006]. Совсем недавно в битумах Оленекского месторождения на северо-востоке Сибирской платформы кроме стеранов C_{27} — C_{28} идентифицированы ранее неизвестные структуры 8-14-секостеранов C_{27} — C_{28} . [Каширцев и др., 2010]. Ланостаны пока не были встречены в ископаемом ОВ Сибири. Дополнительные исследования углеводородов куонамской свиты показали, что в них ланостаны отсутствуют.

Поэтому для определения источника нафтидов востока Сибирской платформы можно рекомендовать использование ланостановых УВ в качестве биомаркеров нефтепроизводящих пород синской свиты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новые результаты исследования стеранов кембрия и обзор литературы по биосинтезу соединений ланостанового типа в современных организмах Земли показывают, что ланостаны могут быть идентифицированы в ОВ не только кайнозоя, но и мезозоя, палеозоя и, возможно, протерозоя.

Анализ геохимических особенностей ланостанов синской свиты и опубликованные материалы о ланостановых производных позволяют предложить эти хемофоссилии как литологический и палеогеографический индикаторы. Установлено, что ланостановые соединения накапливаются в карбонатных или карбонатсодержащих осадках озерных или морских бассейнов, в восстановительных условиях на этапе диагенеза.

Обнаружение этих биологических маркеров в нафтидах северного склона Алданской антеклизы будет являться убедительным доказательством реализации генерационного потенциала нефтепроизводящих пород синской свиты.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 10-05-00705 и НШ-6244.2010.5, а также программ фундаментальных исследований Президиума РАН № 15, ОНЗ-1, междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 36.

ЛИТЕРАТУРА

Зеленов К.К. Литология нижнекембрийских отложений северного склона Алданского массива. М., Изд-во АН СССР, 1957, 123 с (Тр. АН СССР ГИН, вып. 8).

Каширцев В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск, ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003, 160 с.

Каширцев В.А., Конторович А.Э. Алкилстераны и алкилтриароматические стероиды — новые биометки в докембрийских и кембрийских нефтях Непско-Ботуобинской и Алданской антеклиз (Сибирская платформа) // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (6), с. 812—819.

Каширцев В.А., Конторович А.Э., Иванов В.Л., Сафронов А.Ф. Месторождения природных битумов на северо-востоке Сибирской платформы (Российский сектор Арктики) // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (1), с. 93—105.

Конторович А.Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М., Недра, 1976, 250 с (Тр. СНИИГГиМСа, вып. 229).

Конторович А.Э. Эволюция нафтидогенеза в истории Земли // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (7), с. 784—802.

Конторович А.Э., Парфенова Т.М., Иванова Е.Н. Ароматические углеводороды-биомаркеры и дибензотиофены в битумоидах куонамской свиты (северо-восток Сибирской платформы) // Докл. РАН, 2005а, т. 402 (6), с. 804—806.

Конторович А.Э., Каширцев В.А., Меленевский В.Н., Тимошина И.Д. Состав углеводородов биомаркеров в генетических семействах нефтей докембрия и кембрия Сибирской платформы // Докл. РАН, 2005б, т. 402 (5), с. 651—655.

Парфенова Т.М., Бахтуров С.Ф., Шабанов Ю.Я. Органическая геохимия нефтепроизводящих пород куонамской свиты кембрия (восток Сибирской платформы) // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (7), с. 911—923.

Парфенова Т.М., Пушкарев М.С., Иванова Е.Н. Гопаны и гопены синской свиты нижнего кембрия (северный склон Алданской антеклизы) // Докл. РАН, 2010, т. 430 (3), с. 382—385.

Петров Ал.А., Головкина Л.С., Русинова Г.В. Масс-спектры нефтяных углеводородов. Справочник (атлас). М., Недра, 1986, 312 с.

Савицкий В.Е., Евтушенко В.М., Егорова Л.И., Конторович А.Э., Шабанов Ю.Я. Кембрий Сибирской платформы (юдомо-оленекский тип разреза. Куонамский комплекс отложений). М., Недра, 1972, 200 с (Тр. СНИИГГиМСа, вып. 130).

Семенов А.А., Карцев В.Г. Основы химии природных соединений. М., Международный благотворительный фонд «Научное Партнерство», МБФНП, 2009, т. 1, 619 с.

Тимошина И.Д. Геохимия органического вещества нефтепроизводящих пород и нефтей верхнего докембрия юга Восточной Сибири // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (7), с. 901—910.

Тхапер Р.К., Решетова Н.Г., Камерницкий А.В., Литвиновская Р.Н. Синтез ланостанового аналога полового гормона грибов — дезоксиантеридиола // Изв. АН СССР, Серия химическая, 1991 (4), с. 969—972.

- Abe I., Rohmer M., Prestwich G.D.** Enzymatic cyclization of squalene and oxidosqualene to sterols and triterpenes // *Chem. Rev.*, 1993, v. 93 (6), p. 2189—2206.
- Alam M.S., Chopra N., Ali M., Niwa M.** Normethyl pentacyclic and lanostane-type triterpenes from *Adiantum venustum* // *Phytochem.*, 2000, v. 54, p. 251—260.
- Bao J., Li M.** Unprecedented occurrence of novel C₂₆—C₂₈ 21-norcholestanes and related triaromatic series in evaporitic lacustrine sediments // *Org. Geochem.*, 2001, v. 32, p. 1031—1036.
- Birgel D., Peckmann J.** Aerobic methanotrophy at ancient marine methane seeps: a synthesis // *Org. Geochem.*, 2008, v. 39, p. 1659—1667.
- Bode H.B., Zeggel B., Silakowski B., Wenzel S.C., Reichenbach H., Müller R.** Steroid biosynthesis in prokaryotes: identification of myxobacterial steroids and cloning of the first bacterial 2,3(S)-oxidosqualene cyclase from the myxobacterium // *Mol. Microb.*, 2003, v. 42, p. 471—481.
- Bouvier P., Rohmer M., Benveniste P., Ourisson G.** $\Delta^8(14)$ -steroids in the bacterium *Methylococcus capsulatus* // *Biochem. J.*, 1976, v. 159, p. 267—271.
- Camacho M.D.R., Phillipson J.D., Croft S.L., Kirby G.C., Warhurst D.C., Solis P.N.** Terpenoids from *Guarea rhopalocarpa* // *Phytochem.*, 2001, v. 56, p. 203—210.
- Campagnuolo C., Fattorusso E., Tagliatalata-Scafati O.** Feroxosides A-B, two norlanostane tetraglycosides from the Caribbean sponge *Ectyoplasia ferox* // *Tetrahedron*, 2001, v. 57, p. 4049—4055.
- Chen J., Summons R.E.** Complex patterns of steroidal biomarkers in Tertiary lacustrine sediments of the Biyang Basin, China // *Org. Geochem.*, 2001, v. 32, p. 115—126.
- Chen J.H., Philp R.P., Fu J.M., Sheng G.Y.** The occurrence and identification of C₃₀—C₃₂ lanostanes: a novel series of tetracyclic triterpenoid hydrocarbons // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, v. 53, p. 2775—2779.
- Chen Y.-G., Xie Y.-Y., Cheng K.-F., Cheung K.-K., Qin G.-W.** Compounds from *Kadsura ananasma* // *Phytochem.*, 2001, v. 58, p. 1277—1280.
- Connolly J.D., Hill R.A.** Triterpenoids // *Natural Product Rep*, 2000, v. 17, p. 463—482.
- Dutta P.K., Das A.K., Banerji N.** A tetracyclic triterpenoid from *Musa paradisiacal* // *Phytochem.*, 1983, v. 22, p. 2563—2564.
- Feng W., Yang J., Xu X., Liu Q.** Quantitative determination of lanostane triterpenes in *Fomes officinalis* and their fragmentation study by HPLC-ESI // *Phytochem. Anal.*, 2010, v. 21, p. 531—537.
- Goad L.J., Garneau F.-X., Simard J.-L.** Isolation of $\Delta^9(11)$ -sterols from the sea cucumber *Psolus fabricii*. Implications for holothurin biosynthesis // *Tetrahedron Letter*, 1985, v. 26, p. 3513—3516.
- Handa N., Yamada T., Tanaka R.** An unusual lanostane-type triterpenoid, spinonotsuoxodiol, and other triterpenoids from *Inonotus obliquus* // *Phytochem.*, 2010, v. 71, p. 1774—1779.
- Hui W.H., Luk K., Arthur H.R., Loo S.N.** Structures of three C₃₂ triterpenoids from *Neolitsea pulchella* // *J. Chem. Soc. C*, 1971, p. 2826—2829.
- Isaev I.M., Mamedova R.P., Agzamova M.A., Isaev M.I.** Triterpene glycosides and their genins from *Astragalus*. LXXIII. Stereochemistry of C-23 and C-24 in cycloartan- and lanostan-16 β , 23,24,25-tetraols // *Chem. Natur. Comp.*, 2007, v. 43 (1), p. 115—116.
- Ivantsov A.Yu., Zhuravlev A.Yu., Leguta A.V., Krassilov V.A., Melnikova L.M., Ushatinskaya G.T.** Paleoecology of the Early Cambrian Sinsk biota from the Siberian Platform // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 2005, v. 220, p. 69—88.
- Kamalov I.S., Agzamova M.A., Aripova S.F., Isaev M.I.** Low-molecular-weight mushroom metabolites. V. Eburicoic acid from *Polyporus aianthus* // *Chem. Natur. Comp.*, 2000, v. 36 (1), p. 72—75.
- Kuroda M., Mimaki Y., Ori K., Koshino H., Nukada T., Sakagami H., Sashida Y.** Lucilianosides A and B, two novel tetranor-lanostane hexaglycosides from the bulbs of *Chionodoxa luciliae* // *Tetrahedron*, 2002, v. 58, p. 6735—6740.
- Kuroyanagi M., Sugiyama K., Kanazawa M., Kawahara N.** Novel A-seco-rearranged lanostane triterpenoids from *Abies sachalinensis* // *Chem. Pharmac. Bull.*, 2000, v. 48 (12), p. 1917—1920.
- Majumder P.L., Majumder S., Sen S.** Triderpenoids from the orchids *Agrostophyllum brevipes* and *Agrostophyllum callosum* // *Phytochem.*, 2003, v. 62, p. 591—596.
- Mamedova R.P., Agzamova M.A., Isaev M.I.** Triterpene glycosides and their genins from *Astragalus*. LXIX. Orbigenin, the first lanostanoid from *Astragalus* plants // *Chem. Natur. Comp.*, 2003a, v. 39 (5), p. 475—478.
- Mamedova R.P., Agzamova M.A., Isaev M.I.** Triterpene glycosides of *Astragalus* and their genins. LXX. Orbicoside, the first lanostane glycoside from *Astragalus* plants // *Chem. Natur. Comp.*, 2003b, v. 39 (6), p. 583—585.

Murae T., Naora M., Hosokawa K., Tsuyuki T., Takahashi T. The occurrence of 19,28-bisnorlanostane derivatives in a plant fossil: a novel geochemical degradation process of triterpenoids // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, v. 54, p. 3253—3257.

Naora M., Murae T., Tsuyuki T., Takahashi T. Synthesis of 29-norlanostane derivatives // *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1986, v. 59, p. 1767—1776.

Ori K., Koroda M., Mimaki Y., Sakagami H., Sashida Y. Lanosterol and tetranorlanosterol glycosides from the bulbs of *Muscari paradoxum* // *Phytochem.*, 2003, v. 64, p. 1351—1359.

Peckmann J., Thiel V., Reitner J., Taviani J., Aharon P., Michaelis W. A microbial mat of a large sulfur bacterium preserved in a Miocene methane-seep limestone // *Geomicrobiol. J.*, 2004, v. 21, p. 247—255.

Peng P., Morales-Izquierdo A., Fu J., Sheng G., Jiang J., Hogg A., Strausz O.P. Lanostane sulfides in an immature crude oil // *Org. Geochem.*, 1998, v. 28, p. 125—134.

Philp R.P. Fossil fuel biomarkers. Applications and spectra // *Methods in geochemistry and geophysics*. Amsterdam, Oxford, Elsevier, 1985, v. 23, 294 p.

Rösecke J., König W.A. Steroids from the fungus *Fomitopsis pinicola* // *Phytochem.*, 1999, v. 52, p. 1621—1627.

Rösecke J., König W.A. Constituents of various wood-rotting basidiomycetes // *Phytochem.*, 2000, v. 54, p. 603—610.

Rukachaisirikul V., Adair A., Dampawan P., Taylor W.C., Turner P.C. Lanostanes and friedolanostanes from the pericarp of *Garcinia hombromiana* // *Phytochem.*, 2000, v. 55, p. 183—188.

Sallal A.K., Ghannoum M.A., Al-Hasan R.H., Nimer N.A., Radawan S.S. Lanosterol and diacylglycerophospholine in lipids from whole cells and thylakoids of the cyanobacterium *Chlorogloeopsis frithschii* // *Archiv. Microbiol.*, 1987, v. 148, p. 1—7.

Summons R.E., Brasley A.S., Jahnke L.L., Waldbauer J.R. Steroids, triterpenoids and molecular oxygen // *Philosoph. Transact. Royal Soc. B*, 2006, v. 361, p. 951—968.

Uyeo S., Okada J., Matsunaga S. The structure and the stereochemistry of abieslactone // *Tetrahedron*, 1968, v. 24, p. 2859—2880.

Vieira L.M., Kijjoa A., Silva A.M., Mondranondra I.O., Kengthong S., Gales L., Damas A.M., Herz W. Lanostanes and friedolanostanes from the bark of *Garcinia speciosa* // *Phytochem.*, 2004, v. 65 (4), p. 393—398.

Zamuner M., Lucília M., Cortez Diógenes A.G., Filho Benedito P. Dias, Lima M. Inês S., Rodrigues-Filho Edson. Lanostane triterpenes from the fungus *Pisolithus tinctorius* // *J. Brazilian Chem. Soc.*, 2005, v. 16 (4), p. 863—867.

Zheng Y., Yang X. Two new lanostane triterpenoids from *Poria cocos* // *J. Asian Natur. Prod. Res.*, 2008, v. 10, p. 289—292.

*Поступила в редакцию
14 марта 2011 г.*