

ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА

УДК 550.47+551.71(571.5)

НОВЫЙ ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД МОЛЕКУЛ-БИОМЕТОК ИЗ ВЕНДСКИХ
ОТЛОЖЕНИЙ БИРЮСИНСКОГО ПРИСАЯНЬЯ*

В.А. Каширцев, Ю.К. Советов, Е.А. Костырева, В.Н. Меленевский, А.Ю. Кучкина

Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Котляго, 3, Россия

Исследованы органогеохимические особенности распределения насыщенных углеводородов в ископаемом органическом веществе аргиллитов марнинской свиты венда Бирюсинского Присянья, которая представлена в основании гляциальными, гляциоаллювиальными и озерными отложениями.

Во фракции насыщенных углеводородов хлороформных экстрактов (битумоидов) идентифицирован гомологический ряд ранее неизвестных 2,7-диметилалканов с преобладанием молекул с четными атомами углерода. Рассматриваются возможные источники образования сравнительно высоких концентраций подобных биометок.

Венд, аргиллиты, углеводороды, 2,7-диметилалканы.

NEW HOMOLOGOUS SERIES OF BIOMARKER MOLECULES FROM VENDIAN DEPOSITS
OF THE BIRYUSA CIS-SAYAN AREA

V.A. Kashirtsev, Yu.K. Sovetov, E.A. Kostyрева, V.M. Melenevskii, and A.Yu. Kuchkina

We studied the organochemical distribution of saturated hydrocarbons in organic matter of mudstones of the Vendian Marna Formation in the Sayan-adjacent Biryusa area. The formation is composed of glacial, glacio-alluvial, and lacustrine deposits.

In the fraction of saturated hydrocarbons in chloroform extracts (bitumoids), a homologous series of earlier unknown 2,7-dimethyl alkanes has been identified, with molecules having the even number of carbon atoms prevailing. The possible sources of such abundant biomarkers are considered.

Vendian, Mudstones, hydrocarbons, 2,7-dimethyl alkanes

ВВЕДЕНИЕ

Изучение реликтовых молекул ископаемого органического вещества — одна из наиболее интересных задач не только с точки зрения решения проблем происхождения нефти, но и с точки зрения познания эволюции биологического мира Земли на молекулярном уровне. В представленной работе обсуждаются вопросы происхождения необычного (неизвестного в литературе по органической геохимии) гомологического ряда молекул, связанного с органическим веществом осадков, формировавшихся в межледниковых условиях венда.

МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изученные два образца аргиллитов отобраны из марнинской свиты венда, с несогласием перекрывающей позднерифейские отложения карагасской серии в пределах Бирюсинского Присянья [Sovetov et al., 2007]. Свита в нижней части сложена чередованием ледниковых образований (диамиктиты, тиллиты, валунные брекчии и т. п.), выше — перекрывающей пачкой доломитов и озерных черных аргиллитов и алевролитов с линзами песчаников. Пробы аргиллитов отобраны из тыгнейской пачки марнинской свиты в урочище Озерки, в правом борту р. Уда (рис. 1).

* Статья планировалась к публикации в спецномере, посвященном 75-летию академика А.Э. Конторовича.

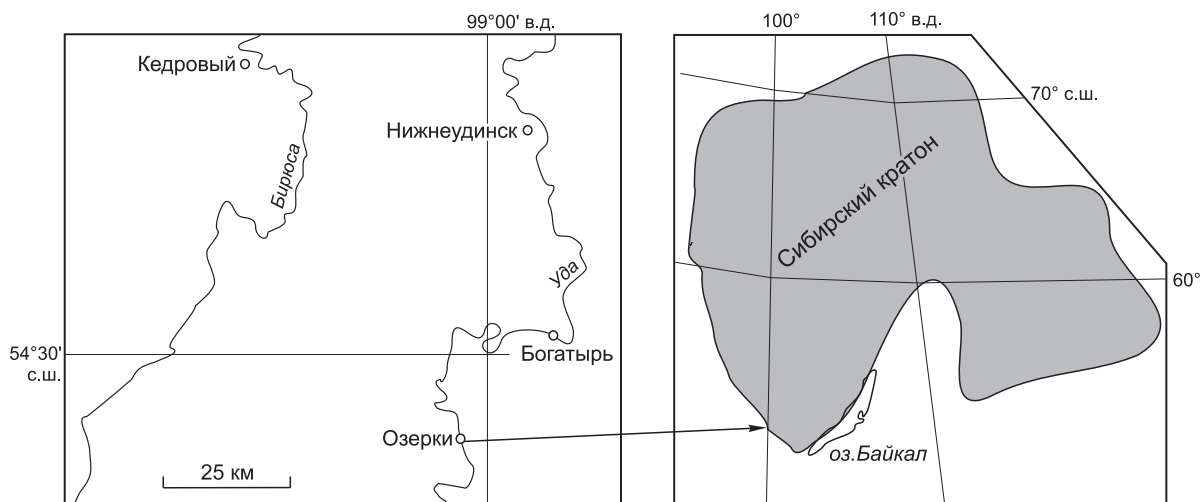


Рис. 1. Место отбора проб аргиллитов из тыгнейской пачки марнинской свиты (венд).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы пород после дезинтеграции в шаровой мельнице делились на несколько частей. Большая часть поступала на экстракцию хлороформом в центрифуге, другие — на разложение соляной кислотой с последующим определением общего органического углерода и на изучение пиролитических характеристик. Асфальтово-смолистые компоненты в связи с низкой концентрацией в объединенном битумоиде исследовались совместно, т. е. без высадки асфальтенов. Углеводородная часть битумоида на хроматографических колонках с силикагелем АСК и окисью алюминия подразделялась на насыщенные и ароматические углеводороды.

Хромато-масс-спектрометрические исследования насыщенных углеводородов проводились на системе, включающей газовый хроматограф 6890, имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, импрегнированной фазой HP-5MS. В качестве газа-носителя служил гелий со скоростью потока 1 мл/мин. Температура испарителя составляла 300 °С. Ввод пробы проводился без деления потока. Изотермическая «площадка» длительностью 4 мин. Программирование подъема температуры осуществлялось от 100 до 290 °С со скоростью 4 °С/мин с последующей изотермой в течение 20 мин. Ионизирующее напряжение источника—70 эВ, температура — 230 °С. Хроматограммы углеводородов получены по общему ионному току (ТIC) и сканированием по фрагментным ионам (m/z — отношение массы иона к его заряду). Идентификация индивидуальных углеводородов проводилась компьютерным поиском в библиотеке Национального института стандартов NIST-05 (более 130 тыс. масс-спектров органических соединений), по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание органического углерода в аргиллитах составляет 0.61—0.67 %, выход хлороформенного экстракта (битумоида) 0.004—0.005 % на породу. В групповом составе доминируют асфальтово-смолистые компоненты (65.89 % на битумоид). На углеводороды (УВ) приходится 34.11 %. Концентрация насыщенных УВ почти в 4 раза превышает ароматические структуры. Во фракции насыщенных УВ идентифицированы нормальные алканы состава C_{14} — C_{36} с максимумом распределения на $C_{25}H_{52}$, изопреноиды — C_{13} — C_{25} , среди которых основная доля падает на пристан и фитан, соотношение которых около единицы. Среди метилалканов отмечены 2- и 3-замещенные структуры (изо- и антеизоалканы). В весьма низких концентрациях определены терпановые и стерановые углеводороды. Настоящая статья посвящена идентификации и особенностям распределения необычных разветвленных алканов, которые представлены гомологическим рядом 2,7-диметилалканов состава C_{18} — C_{36} (рис. 2, 3).

На масс-хроматограммах по общему ионному току 2,7-диметилалканы присутствуют в количествах несколько меньших, нежели нормальные алканы. По времени удерживания они элюируются непосредственно за n -алканами с тем же количеством атомов углерода в молекуле (см. рис. 2).

Идентификация 2,7-диметилалканов по индивидуальным масс-спектрам оказалась не очень сложной задачей, хотя при подобном разветвлении цепи молекулярно-массовый ион дает совершенно нич-

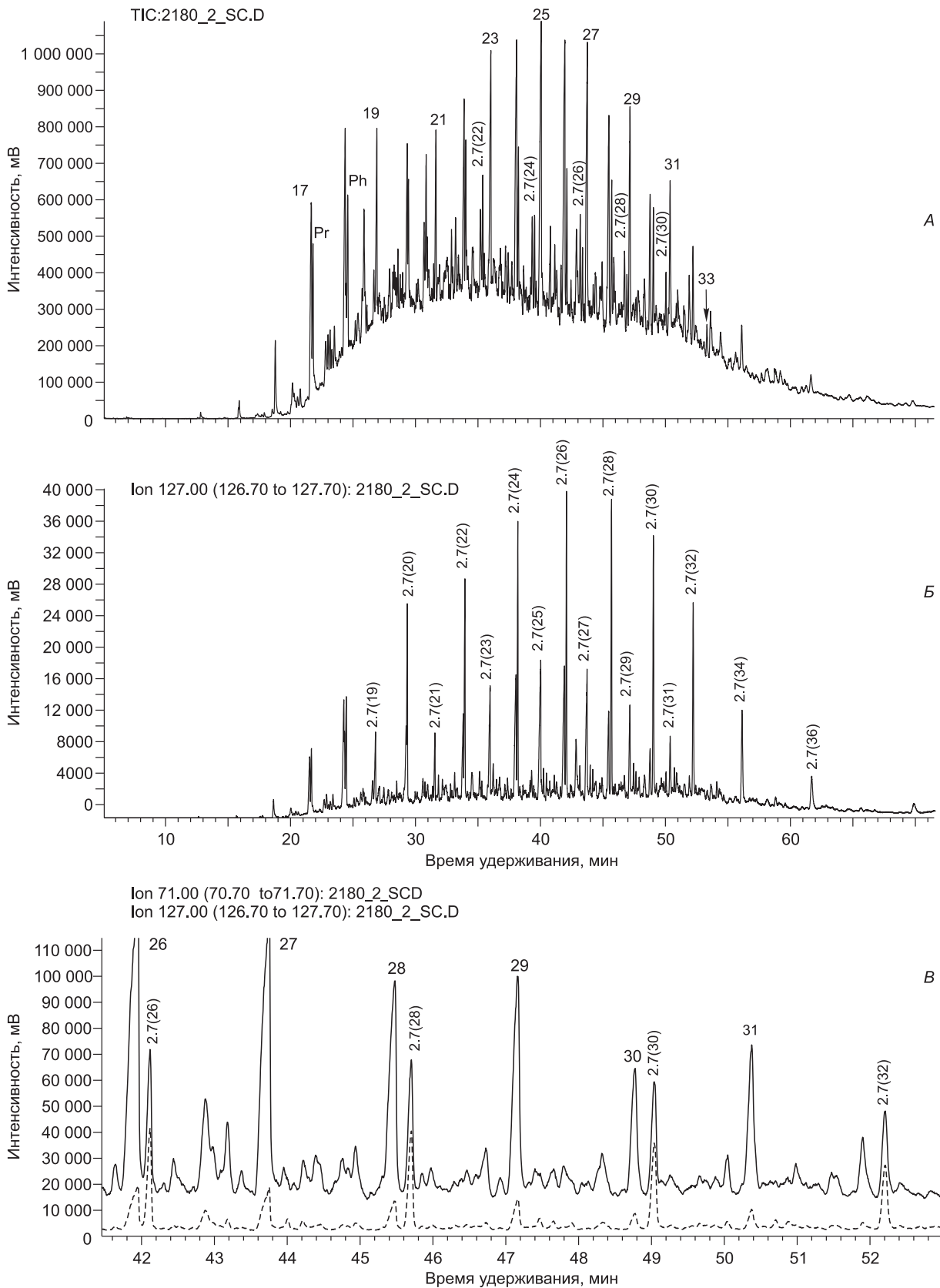


Рис. 2. Масс-хроматограмма фракции насыщенных углеводородов.

A — по общему ионному току: 17—33 — нормальные алканы, Pr — пристан, Ph — фитан; *B* — масс-хроматограмма по m/z 127, 2,7 — диметилалканы; *B* — распределение алканов и 2,7-диметилалканов по m/z 71 и 127. Цифра в скобках — количество атомов углерода в молекуле диметилалканов.

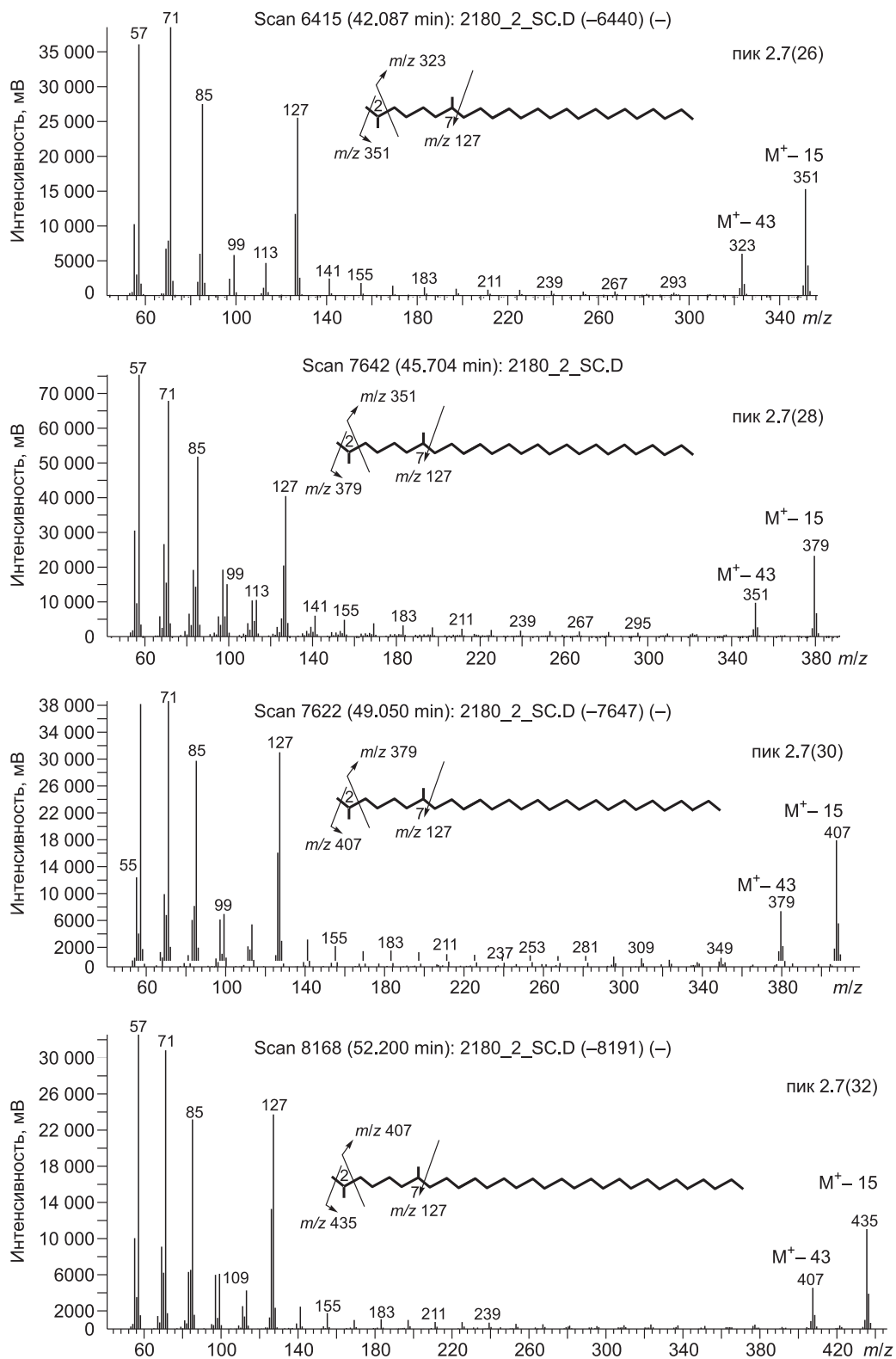


Рис. 3. Масс-спектры 2,7-диметилалканов.

Номера пиков соответствуют таковым на рис. 2.

тожные значения. Интенсивная ионная фрагментация под действием электронного удара обычно происходит у мест разветвления, в связи с этим сравнительно интенсивные ионы m/z 127 и массовый ион минус 15 ($M^+ - 15$) и $M^+ - 43$ однозначно свидетельствуют о наличии метильных групп в положении C7 и C2. Сканирование по m/z 127 показало значительное преимущество распространения молекул с четным количеством атомов углерода над молекулами с нечетным (см. рис. 2).

В современной геохимической литературе такие биометки пока не описаны. Алканы с разветвлением в середине цепи (12- и 13-метилалканы) в сравнительно высоких концентрациях впервые были обнаружены в докембрийских и нижнекембрийских нефтях Сибирской платформы [Макушина и др., 1978; Петров, 1984; Арефьев и др., 1993], а затем и в докембрийских нефтях Омана [Конторович, 2004].

Эти углеводороды, нередко встречающиеся в концентрациях, занимающих второе место после n -алканов, характерны практически для всех промышленных месторождений нефти в нижнем кембрии и докембрии Непско-Ботуобинской и Байкитской антеклиз, а также идентифицированы в нафтидах Сюгджерской седловины и даже в вендских и кембрийских битумах зоны надвигов в низовьях Лены на севере Верхоянской складчатой области [Каширцев, 1984]. Гомологичность этих углеводородов не оставляет сомнений в их биологической реликтовой природе.

Наиболее вероятным предшественником этих углеводородов в исходном органическом веществе, считает Ал.А. Петров [1984], могла быть циклопропанкарбоновая (12,13-метилентетракозановая) кислота C_{25} , хотя в литературе и нет сведений о нахождении в природе отмеченной выше кислоты. В липидах современных бактерий обнаружены 9,10-метилгексадекановая и 9,10-метилноктадекановая кислоты, а также 11,12-метилноктадекановая (лактобацилловая) кислота [Granwell, 1973; Петров, 1984], которые вполне могли быть предшественниками 5- и 6-, а также 7- и 8-метилалканов, встречающихся в парафинистых нефтях. Весьма важно отметить, что эти кислоты, обнаруженные в озерных осадках Англии, имели преимущественно нечетное количество атомов углерода в молекуле. Скорее всего, они являлись метиленированными гомологами четных ненасыщенных жирных кислот, широко распространенных в природе. Вместе с тем декарбоксилирование подобных метиленированных гомологов в диагенезе и катагенезе должно было бы привести к образованию разветвленных алканов преимущественно с четным количеством атомов углерода. По всей вероятности, близкие по строению метиленированные кислоты с разветвлением у второго и седьмого атомов углерода являлись предшественниками гомологического ряда 2,7-диметилалканов. Появление таких необычных кислот, скорее, обязано существованию биот во время глобального ранневендского оледенения и широкому развитию специфических бактерий в постгляциальных бассейнах раннего эдиакария.

ЛИТЕРАТУРА

- Арефьев О.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В., Петров Ал.А.** Биометки нефтей Восточной Сибири // Нефтехимия, 1993, т. 33, с. 488—504.
- Каширцев В.А.** Особенности молекулярного состава природных битумов Сибирской платформы // Геология и геофизика, 1984 (9), с. 78—87.
- Конторович А.Э.** Очерки теории нафтидогенеза. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004, 545 с.
- Макушина В.М., Арефьев О.А., Забродина М.Н., Петров Ал.А.** Новые реликтовые алканы нефтей // Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 847—854.
- Петров Ал.А.** Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 264 с.
- Granwell P.** Branched-chain and cyclopropanoid acids in a recent sediment // Chem. Geol., 1973, v. 11, p. 307—313.
- Sovetov J.K., Kulikova A.E., Medvedev M.N.** Sedimentary basins in the southwestern Siberian craton: Late Neoproterozoic — Early Cambrian rifting and collision events // Bull. Geol. Soc. Amer., Spec. Paper 423, 2007, p. 549—578.

Рекомендована к печати 2 декабря 2008 г.
Н.В. Сенниковым

Поступила в редакцию
5 сентября 2008 г.