

КРАТКИЕ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 552.578.2(571.56)

**АЛКИЛСТЕРАНЫ И АЛКИЛТРИАРОМАТИЧЕСКИЕ СТЕРОИДЫ —
НОВЫЕ БИОМЕТКИ В ДОКЕМБРИЙСКИХ И КЕМБРИЙСКИХ НЕФТЯХ
НЕПСКО-БОТУОБИНСКОЙ И АЛДАНСКОЙ АНТЕКЛИЗ
(Сибирская платформа)**

В.А. Каширцев, А.Э. Конторович

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

Хромато-масс-спектрометрические исследования фракций насыщенных и ароматических углеводородов нефтей и нефтепроявлений Непско-Ботуобинской и Алданской антеклиз, а также хлороформных экстрактов из аргиллитов нижнекембрийской горючесланцевой формации (синская свита), проведенные в лабораториях Института проблем нефти и газа и Института геологии нефти и газа СО РАН, позволили определить ряд новых молекул-биомаркеров. В нефтях Непско-Ботуобинской антеклизы идентифицированы 3-алкилстераны с 32 атомами углерода в молекуле. Биологические предшественники алкилстеранов пока не известны. Предполагается, что формирование подобных структур возможно из Δ^2 -стеренов в результате бактериального метилирования. В кембрийских горючих сланцах и нефтепроявлениях Алданской антеклизы установлены необычно высокие концентрации триароматических стероидов C_{28} . Наряду с ними идентифицированы новые триароматические стероиды с алкильной цепью у кольца А. Идентичность распределения биометок в нефтях и горючих сланцах не оставляет сомнений в их генетическом родстве.

Нефть, горючие сланцы, молекулы-биомаркеры, алкилстераны, триароматические стероиды, Непско-Ботуобинская и Алданская антеклизы, Сибирская платформа.

**ALKYL STERANES AND ALKYL TRIAROMATIC STEROIDS:
NEW BIOMARKERS IN PRECAMBRIAN AND CAMBRIAN OILS
OF THE NEPA-BOTUOBIYAN AND ALDAN ANTECLISES
(Siberian Platform)**

V.A. Kashirtsev and A.E. Kontorovich

Chromato-mass-spectrometric studies of fractions of saturated and aromatic hydrocarbons from oils and oil shows of the Nepa-Botuobiyan and Aldan anteclises as well as chloroform extracts from mudstones of the Lower Cambrian Sinyaya Oil Shale Formation have revealed a series of new biomarker molecules. In oils from the Nepa-Botuobiyan anteclise, 3-alkyl steranes with 32 carbon atoms in the molecule were identified. Biological precursors of these alkyl steranes are still unknown. Such structures might have been produced from Δ^2 -sterenes as a result of bacterial methylation. The Cambrian oil shales and oil shows of the Aldan syneclyse have abnormally high concentrations of triaromatic steroids C_{28} . In addition, new triaromatic steroids with an alkyl chain substituent in the ring A have been identified. The identical distribution of biomarkers in the oils and oil shales casts no doubt on their genetic relationship.

Oil, oil shales, biomarker molecules, alkyl steranes, triaromatic steroids, Nepa-Botuobiyan and Aldan anteclises, Siberian Platform

ВВЕДЕНИЕ

Среди докембрийских нефтей Сибирской платформы выделены два самостоятельных семейства, одно из которых локализовано в пределах Байкитской антеклизы, другое заполнило ловушки Катангской седловины и Непско-Ботуобинской антеклизы [1]. Несмотря на существенные расстояния, разделяющие эти крупные нефтегазоносные области (НГО), различия в составах этих нефтей не так уж велики. Все они содержат изотопно „легкий“ углерод и типичный набор 12- и 13-монометилалканов — углеводородов, практически не встречающихся в нефтях другого возраста. Состав молекул-биомаркеров однозначно свидетельствует о бактериопланктоногенном органическом веществе в составе материнских рифейских и рифейско-вендских отложений по окраинам Сибирского кратона и в отдельных рифтовых трогах [1—5].

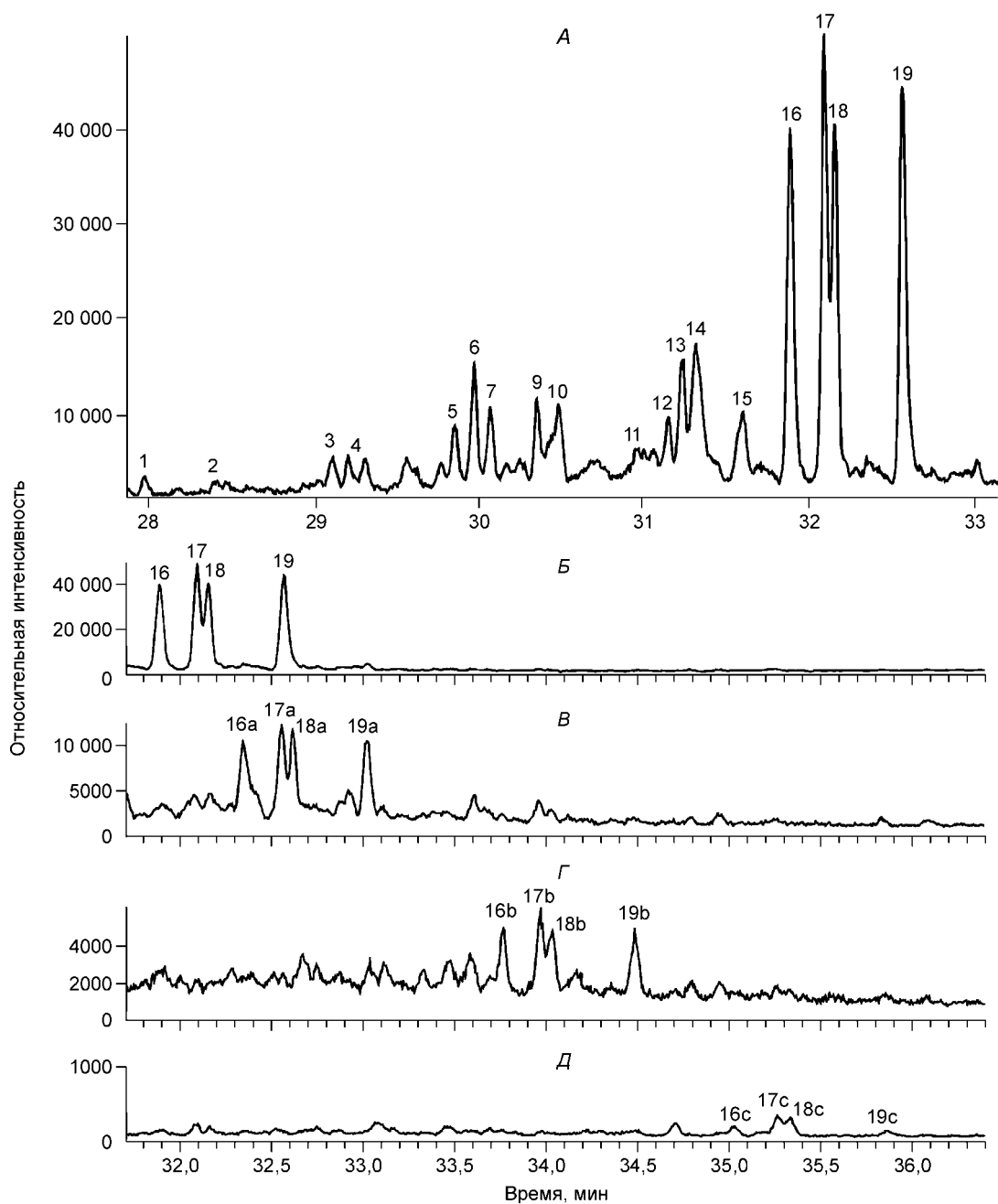


Рис. 1. Распределение стеранов и алкилстеранов во фракции насыщенных УВ нефти Среднеботуобинского месторождения при сканировании по масс-хроматограммам:

m/z 217 (А и Б), *m/z* 231 (В), *m/z* 245 (Г), *m/z* 259 (Д); идентификацию пиков см. в таблице.

На северном склоне Алданской антеклизы выделено еще одно генетическое семейство нефтей, локализованных в нижнесреднекембрийских отложениях, отличающееся от вышеупомянутых отсутствием 12- и 13-монометилалканов и повышенными концентрациями диастеранов [4, 5].

Хромато-масс-спектрометрические исследования фракций насыщенных и ароматических углеводородов нефтей и нефтепроявлений Непско-Ботуобинской и Алданской антеклиз, а также хлороформенных экстрактов из аргиллитов нижнекембрийской горючесланцевой формации (синская свита), проведенные в лабораториях Института проблем нефти и газа (г. Якутск) и Института геологии нефти и газа СО РАН (г. Новосибирск), позволили определить ряд новых молекул-биомаркеров, которые до последнего времени не были известны в нефтях этого региона.

Идентификация стеранов на масс-фрагментограммах m/z 217, 231, 245, 259

Номер пика	Эмпирич. формула	Молекул. вес	Название структуры
1	C ₂₇ H ₄₈	372	13β(H),17α(H)-диахолестан (20S)
2	C ₂₇ H ₄₈	372	13β(H),17α(H)-диахолестан (20R)
3	C ₂₇ H ₄₈	372	13α(H),17β(H)-диахолестан (20R) +
	C ₂₈ H ₅₀	386	+13β(H),17α(H)-24-метилдиахолестан (20S)
4	C ₂₈ H ₅₀	386	13β(H),17α(H)-24-метилдиахолестан (20R)
5	C ₂₇ H ₄₈	372	5α(H),14α(H),17α(H)-холестан (20S)
6	C ₂₇ H ₄₈	372	5α(H),14β(H),17β(H)-холестан (20R) +
	C ₂₉ H ₅₂	400	+13β(H),17α(H)-24-этилдиахолестан (20S)
7	C ₂₇ H ₄₈	372	5α(H),14β(H),17β(H)-холестан (20S)
8	C ₂₇ H ₄₈	372	5α(H),14α(H),17α(H)-холестан (20R)
9	C ₂₉ H ₅₂	400	13β(H),17α(H)-24-этилдиахолестан (20R)
10	C ₂₉ H ₅₂	400	Нерегулярный стеран C ₂₉
11	C ₂₈ H ₅₀	386	5α(H),14α(H),17α(H)-24-метилхолестан (20S)
12	C ₂₈ H ₅₀	386	5α(H),14β(H),17β(H)-24-метилхолестан (20R)
13	C ₂₈ H ₅₀	386	5α(H),14β(H),17β(H)-24-метилхолестан (20S)
14	C ₃₀ H ₅₄	414	13β(H),17α(H)-24-пропилдиахолестан (20R)
15	C ₂₈ H ₅₀	386	5α(H),14α(H),17α(H)-24-метилхолестан (20R)
16	C ₂₉ H ₅₂	400	5α(H),14α(H),17α(H)-24-этилхолестан (20S)
17	C ₂₉ H ₅₂	400	5α(H),14β(H),17β(H)-24-этилхолестан (20R)
18	C ₂₉ H ₅₂	400	5α(H),14β(H),17β(H)-24-этилхолестан (20S)
19	C ₂₉ H ₅₂	400	5α(H),14α(H),17α(H)-24-этилхолестан (20R)
16a	C ₃₀ H ₅₄	414	3β-метил,14α(H),17α(H)-24-этилхолестан (20S)
17a	C ₃₀ H ₅₄	414	3β-метил,14β(H),17β(H)-24-этилхолестан (20R)
18a	C ₃₀ H ₅₄	414	3β-метил,14β(H),17β(H)-24-этилхолестан (20S)
19a	C ₃₀ H ₅₄	414	3β-метил,14α(H),17α(H)-24-этилхолестан (20R)
16b	C ₃₁ H ₅₆	428	3β-этил,14α(H),17α(H)-24-этилхолестан (20S)
17b	C ₃₁ H ₅₆	428	3β-этил,14β(H),17β(H)-24-этилхолестан (20R)
18b	C ₃₁ H ₅₆	428	3β-этил,14β(H),17β(H)-24-этилхолестан (20S)
19b	C ₃₁ H ₅₆	428	3β-пропил,14α(H),17α(H)-24-этилхолестан (20R)
16c	C ₃₂ H ₅₈	442	3β-пропил,14α(H),17α(H)-24-этилхолестан (20S)
17c	C ₃₂ H ₅₈	442	3β-пропил,14β(H),17β(H)-24-этилхолестан (20R)
18c	C ₃₂ H ₅₈	442	3β-пропил,14β(H),17β(H)-24-этилхолестан (20S)
19c	C ₃₂ H ₅₈	442	3β-пропил,14α(H),17α(H)-24-этилхолестан (20R)

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследований явились фракции насыщенных и ароматических углеводородов, выделенные из нефтей Среднеботуобинского, Иреляхского, Талаканского месторождений Непско-Ботуобинской антеклизы и хлороформенные экстракты из кембрийских нефтепроявлений и битуминозных аргиллитов в целом ряде гидрогеологических скважин, пробуренных на северном склоне Алданской антеклизы (Бологурская, Рассолода, Тит-Эбэ). Схема отбора проб представлена в работе [4].

Отбензиненные нефти и хлороформенные экстракты исследовались по единой схеме. После осаждения асфальтенов избытком петролейного эфира мальтеновая часть на хроматографических колонках с силикагелем АСК разделялась на масла, бензолные и спиртобензолные смолы. Масла, в свою очередь, хроматографическим методом на двойном сорбенте (силикагель АСК + окись алюминия) разделялись на метаново-нафтенновые и нафтенново-ароматические углеводороды. Границы между фракциями отбивались по показателю рефракции и свечению в ультрафиолетовом излучении.

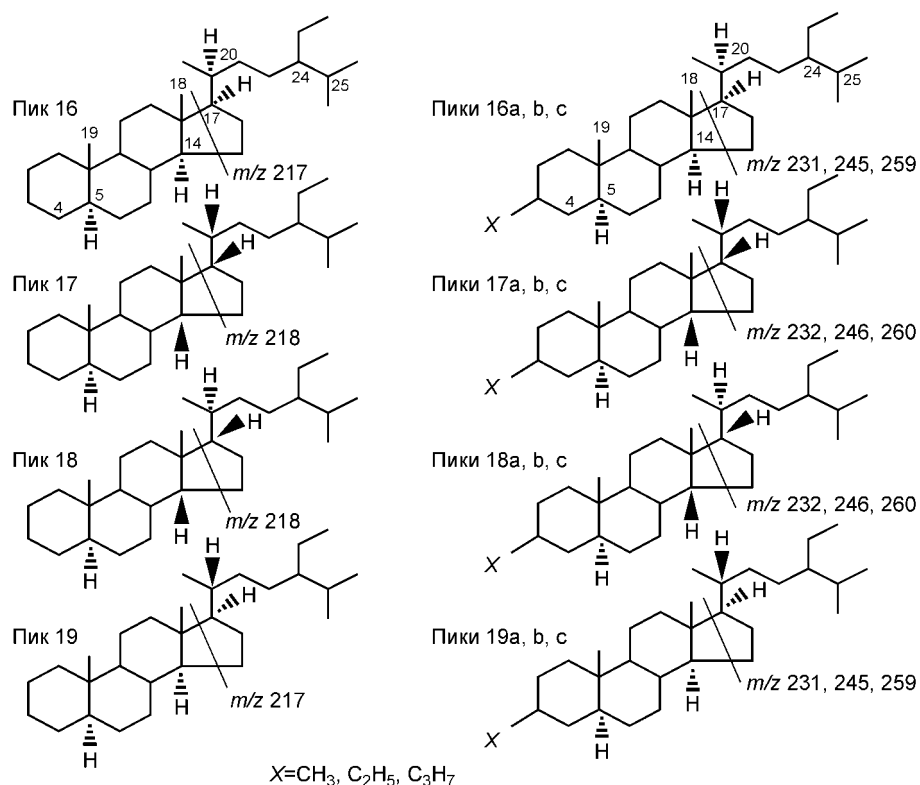


Рис. 2. Структуры и схемы ионной фрагментации при электронном ударе стеранов C₂₉ и алкилстеранов.

Хромато-масс-спектрометрические исследования насыщенных и смешанных (насыщенных + ароматических) 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 320 °С. Программирование подъема температуры осуществлялось от 100 до 300 °С со скоростью 6 °С/мин. Ионизирующее напряжение источника — 70 эВ. Хроматограммы углеводородов были получены по общему ионному току (ГИС) и селективным ионам m/z 191, 217, 218, 231, 245, 259, 273.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Масс-хроматограммы по общему ионному току и m/z 191 (терпанограммы) для большинства упомянутых нефтей опубликованы в ряде работ [4—7] и здесь не рассматриваются. Масс-фрагментограммы стеранов (m/z 217, 218, 231, 245, 259) для всех трех проб нефтей Непско-Ботубинской антеклизы идентичны, и поэтому ниже они обсуждаются на примере нефти Среднеботубинского месторождения.

На традиционной для стеранов масс-фрагментограмме m/z 217 (рис. 1, А, таблица) стерановый ряд заканчивается на этилхолестанах C₂₉. Следует заметить, что в индивидуальных масс-спектрах для пиков 17 и 18 основным фрагментным ионом является не m/z 217, а m/z 218, что весьма важно для идентификации так называемых бета- или геостеранов, имеющих соответствующую стереохимическую ориентировку атомов водорода в положениях С-14, С-17 и С-20 (рис. 2).

На следующих масс-фрагментограммах при основных (100 %) ионах m/z 231, 245 и 259, которые характеризуют отношение массы к заряду основного фрагмента левой части молекулы, возникающего при электронном ударе, приращение молекулярной массы для стеранов C₃₀, C₃₁, C₃₂ естественно связывать с кольцом А, где биологические стеролы имеют функциональную группу (см. рис. 1, Б—Д). К сожалению, одних масс-спектральных данных не достаточно, чтобы строго отнести стереохимическое положение цепи к определенному атому углерода в кольце А. По аналогии с работами [8—10] наиболее вероятное место ее замещения находится у третьего атома углерода.

Биологические предшественники описанных выше алкилстеранов пока не известны. Есть предположения, что формирование подобных структур возможно из Δ²-стеренов в результате бактериального метилирования [10, 11].

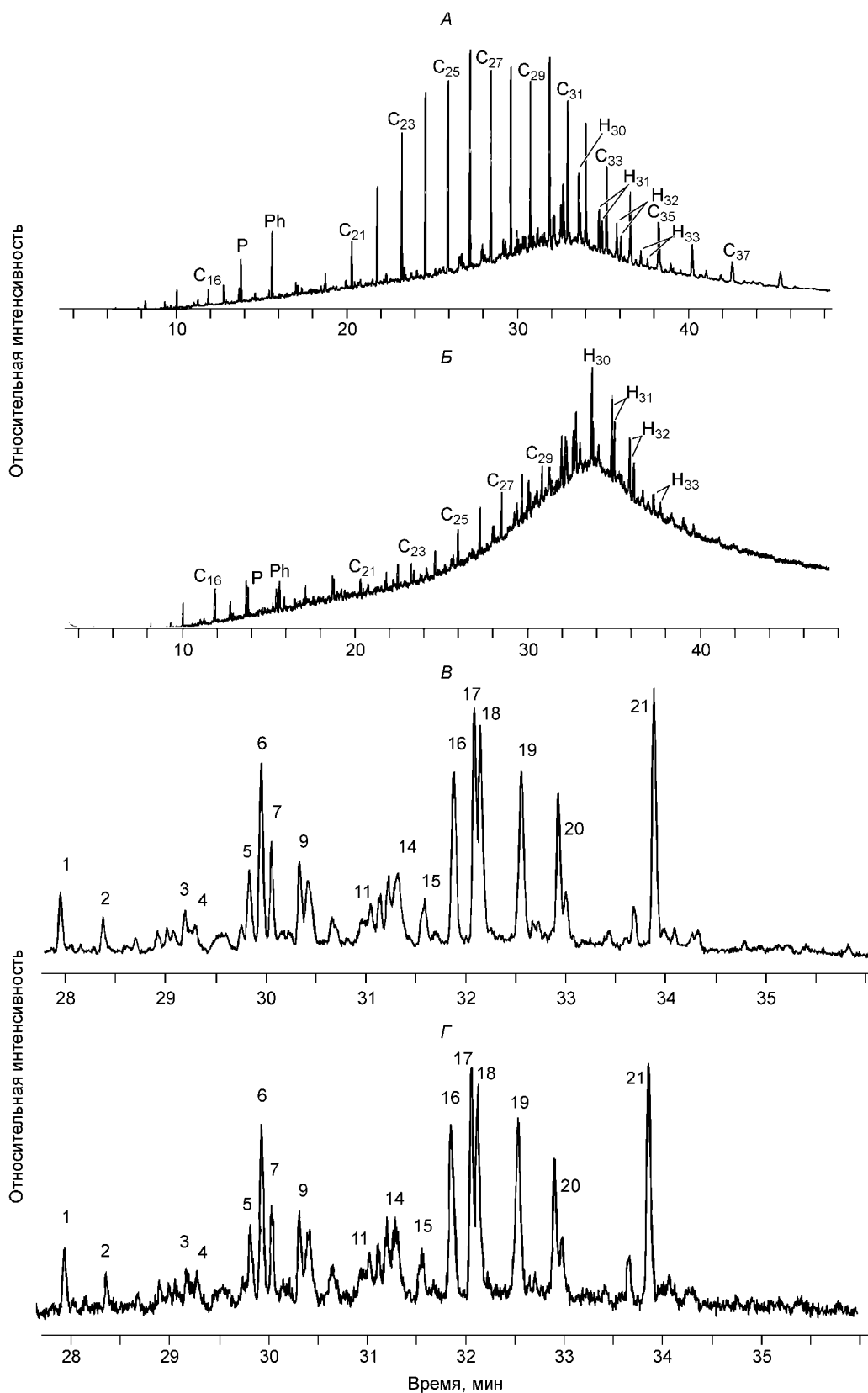


Рис. 3. Хроматограммы по общему ионному току (ТИС) и распределение стерановых углеводородов в масляных фракциях (насыщенные и ароматические УВ) на масс-хроматограммах по фрагментному иону m/z 217 северного склона Алданской антеклизы, скв. Тит-Эбе.

A, B — для кембрийской нефти (C₁₆—C₃₇—*n*-алканы, P—пристан, Ph—фитан, H₃₀—гопан и его гомологи), B, Г— для битумоида из кембрийских горючих сланцев. Идентификацию пиков см. в таблице и на рис. 5.

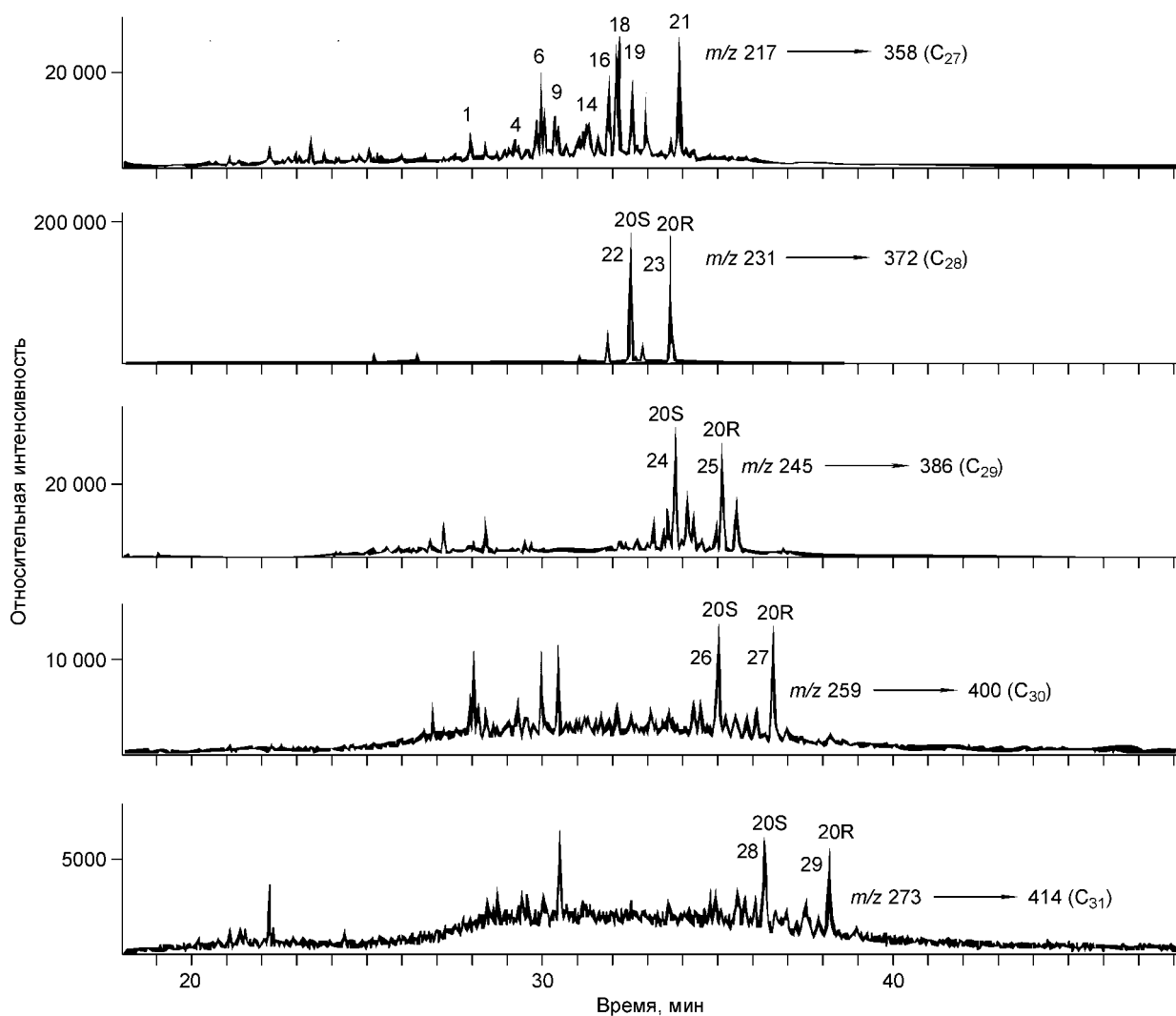


Рис. 4. Распределение стеранов и триароматических стероидов в кембрийской нефти.

Распределение этих биометок в горючих сланцах совершенно идентично.

Следует отметить еще некоторые важные спектральные характеристики алкилстеранов. В индивидуальных масс-спектрах пиков 17a,b,c и 18a,b,c основные фрагментные ионы „перемещаются“ на m/z 232, 246 и 260, что, по аналогии с этилхолестанами C₂₉, позволяет однозначно говорить о сохранении стереохимических особенностей положений атомов водорода у 14-, 17- и 20-го атомов углерода для бета-стеранов (см. рис. 2).

Хроматограммы по общему ионному току (ГИС) хлороформенных экстрактов (фракции насыщенных + ароматических УВ) из аргиллитов синской свиты и нефти из вышележающей кутургиновой свиты (нижний кембрий) существенно разнятся (рис. 3, А, Б). Вместе с тем для той и другой пробы следует отметить высокие концентрации гопановых углеводородов, которые идентифицируются даже на хроматограммах ГИС. Последнее обстоятельство подчеркивает существенный вклад бактериальной составляющей в общее количество органического вещества материнских пород. Сканирование по фрагментным ионам m/z 191 и m/z 217, 231, 245, 259, 273 показало совершенно идентичное распределение терпановых, стерановых и ароматических стероидных биометок как в битумоидах синской свиты, так и в нефтях из кутургиновой свиты — свидетельство теснейшей генетической связи материнских пород горючесланцевой формации с нефтепроявлениями в отложениях нижнего и среднего кембрия северного склона Алданской антеклизы (рис. 3, В, Г, рис. 4).

При сканировании по m/z 231 интенсивность тока ионизации практически на порядок превышает таковой на m/z 217 и других фрагментограммах (см. рис. 4), что позволяет говорить о том, что концент-

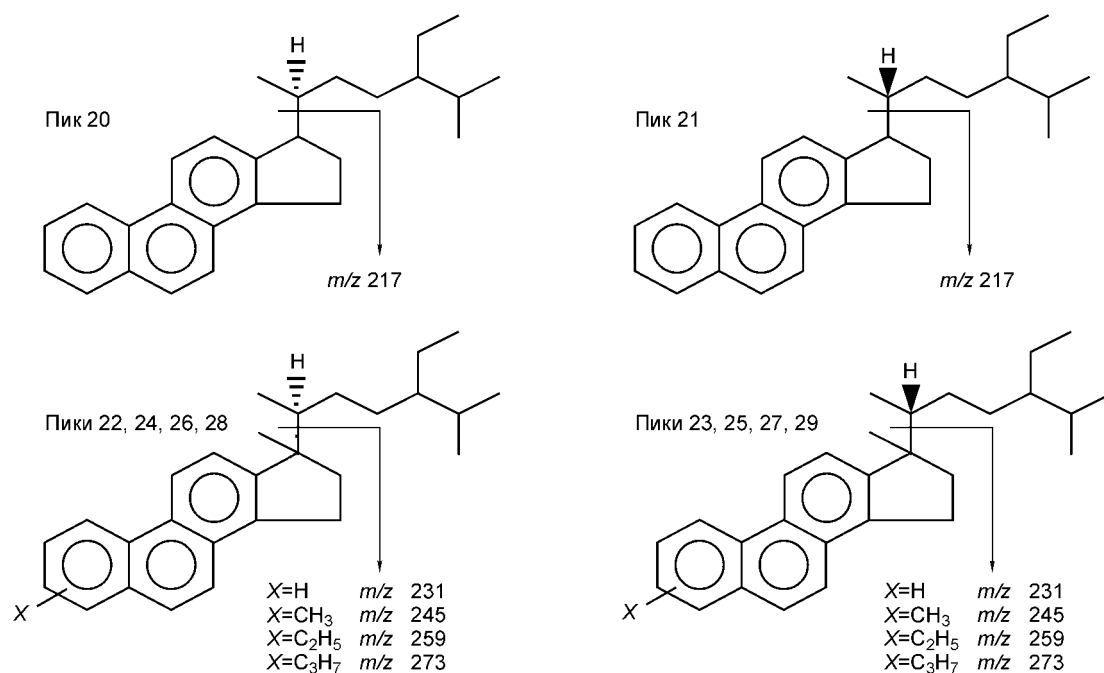


Рис. 5. Структуры и схемы ионной фрагментации при электронном ударе триароматических стероидов, идентифицированных в кембрийских нефтях и горючих сланцах северного склона Алданской антеклизы.

рации триароматических стероидов C_{28} (R и S) существенно (на порядок) преобладают над стеранами и другими триароматическими стероидами.

По существующим представлениям образование триароматических (ТА) стероидов связано с ароматизацией двух колец у моноароматических (МА) стероидов (диагенетических производных от соответствующих стеранов), потерей одной метильной группы в положении С-10 (или С-5 у диастеранов) и миграции другой из положения С-13 в положение С-17, т. е. МА-стероид C_{29} превращается в ТА-стероид C_{28} [11, 12]. В конечном итоге основными предшественниками ТА-стероидов C_{28} являются S и R стераны C_{29} (этилхолестаны). Отмечается, что триароматические стероиды более чувствительны к термическому созреванию углеводородов, нежели МА-стероиды. Их появление свидетельствует, что материнские отложения прошли, как минимум, начальную стадию „нефтяного окна“ [13].

В нашем случае пики триароматических стероидов (20 и 21) появляются на масс-фрагментограммах m/z 217 с молекулярным ионом 358, что позволяет идентифицировать их как ТА-стероиды C_{27} без метильной группы у С-17, а пики 24—29 с основными фрагментными ионами m/z 245, 259, 273 как триароматические стероиды с алкильной цепью в левой части молекулы (см. рис. 4, 5). В литературе очень редко встречаются сведения о ТА-стероидах C_{29} с метильной группой у кольца А [14]. Более „длинные“ стероиды пока не были известны и, естественно, для подтверждения подобных структур желателен встречный синтез. Тем не менее идентификация этих углеводородов в битумоидах и нефтях северного склона Алданской антеклизы ставит их в ранг весьма ценных биометок для выделяемого здесь генетического семейства нефтей, обязанного своим происхождением кембрийской горючесланцевой формации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нефтях Непско-Ботуобинской антеклизы установлен ранее неизвестный гомологический ряд алкилстеранов. Все это, наряду с уже известными геохимическими особенностями нефтей этой области, позволяет говорить о близком, а возможно, и едином генетическом источнике углеводородных флюидов.

В битумоидах кембрийской горючесланцевой формации и в нефтях северного склона Алданской антеклизы идентифицированы новые алкилароматические стероиды.

Идентификация в нефтях Непско-Ботуобинской и Алданской антеклиз редко встречающихся в природе молекул-биомаркеров имеет существенное значение для корреляции разновозрастных нефтей на востоке Сибирской платформы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Тимошина И.Д., Махнева Е.А.** Семейства верхнедокембрийских и кембрийских нефтей Сибирской платформы // Докл. РАН, 2000, № 1, с. 92—95.
2. **Конторович А.Э.** Эволюция нафтидогенеза в истории Земли // Геология и геофизика, 2004, т. 45(7), с. 784—802.
3. **Тимошина И.Д.** Геохимия органического вещества нефтепроизводивших пород и нефтей верхнего докембрия юга Восточной Сибири // Там же, с. 901—910.
4. **Каширцев В.А.** Органическая геохимия нафтидов Сибирской платформы. Якутск, ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003, 160 с.
5. **Каширцев В.А.** Генетические семейства верхнедокембрийских и кембрийских нефтей (нафтидов) на востоке Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2004, т. 45(7), с. 895—900.
6. **Арефьев О.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В., Петров Ал.А.** Биометки нефтей Восточной Сибири // Нефтехимия, 1993, т. 33, с. 488—504.
7. **Петров Ал.А.** Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 264 с.
8. **Dahl J., Moldowan J.M., McCaffrey M.A., Lipton P.A.** A new class of natural products revealed by 3 β -alkyl steranes in petroleum // Nature, 1992, v. 355, p. 154—157.
9. **Summons R.E., Capon R.J.** Fossil steranes with unprecedented methylation in ring A // Geochim. Cosmochim. Acta, 1988, v. 52, p. 2733—2736.
10. **Summons R.E., Capon R.J.** Identification and significance of 3 β -ethyl steranes in sediments and petroleum // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, v. 55, p. 2391—2395.
11. **Peters K.E., Moldowan J.M.** The biomarker guide. New Jersey, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993, 363 p.
12. **Ludwig B., Hussler G., Wehrung P., Albrecht P.** C₂₆—C₂₉ triaromatic steroid derivatives in sediments and petroleum // Tetrahedron Lett., 1981, v. 22, p. 3313—3316.
13. **Mackenzie A.S., Lamb N.A., Maxwell J.R.** Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments // Nature, 1982, v. 295, p. 223—226.
14. **Riolo J., Hussler G., Albrecht P., Connan J.** Distribution of aromatic steroids in geological samples: their evaluation as geochemical parameters // Organic Geochem., 1986, v. 10, p. 981—990.

*Рекомендована к печати 20 июля 2005 г.
Н.В. Сенниковым*

*Поступила в редакцию
30 мая 2005 г.*