

**ГЕОХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИМЕТИЛАЛКАНОВ**  
**В.А.Каширцев<sup>1</sup>, О.С.Дзюба<sup>1</sup>, Б.Л.Никитенко<sup>1</sup>, Е.А.Костырева<sup>1</sup>, И.К.<sup>2</sup>Иванова,**  
**Шевченко Н.П.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН им.А.А.Трофимука, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Академика Коптюга, 3.

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58,

В органическом веществе современных и слабо литифицированных отложений Сибири и Русской платформы методом хромато-масс-спектрометрии идентифицирована серия гомологических рядов высокомолекулярных диметилалканов (ВДМА) с исключительно нечетным или четным количеством атомов углерода в молекуле в диапазоне от C<sub>19-20</sub> до C<sub>30-31</sub>. Первый гомологический ряд начинается с 3,4-ВДМА с четным количеством атомов углерода в молекуле, далее чередуются: 3,5-ВДМА - с нечетным углеродом, 3,6-ВДМА – с четным и наконец 3,7-ВДМА – нечетным-количеством атомов углерода в молекуле. Наибольшим распространением пользуются 3,7-диметилалканы. Микробальное происхождение высокомолекулярных диметилалканов, по всей видимости, является наиболее вероятным путем их появления в составе ископаемого органического вещества. Предшественниками (прекурсорами) ВДМА скорее всего были тетра- и дизфирные липиды архей и эубактерий. Предполагается, что ВДМА и другие «незрелые» углеводороды на больших глубинах (сверхглубокие скважины СВ-27, СГ-6) являются продуктами разрушения асфальтенов, которые оклюдировали родственные им соединения на ранних стадиях генерации и пронесли их запечатанными через всю «главную зону нефтеобразования».

*Органическое вещество, битумоиды, диметилалканы, хромато-масс-спектрометрия.*

**GEOCHEMISTRY OF HIGH MOLECULAR WEIGHT DIMETHYLALKANES**  
**V. A. Kashirtsev<sup>1</sup>, O.S. Dzyuba<sup>1</sup>, B. L. Nikitenko<sup>1</sup>, E. A. Kostyрева<sup>1</sup>, I. K. Ivanova<sup>2</sup>, N. P. Shevchenko<sup>1</sup>**

*A.A. Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, prosp. Akad. Koptuyuga 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>b</sup> *M. K. Ammosov North-Eastern Federal University, ul. Belinskogo 58, Yakutsk, 677000 Russia*

The homologous series of high molecular weight dimethylalkanes (HMWDMA) with either odd or even numbered carbon chains in the range from C<sub>19-20</sub> to C<sub>30-31</sub> have been identified in organic matter from recent and partially lithified deposits of Siberia and Russian Platform by chromatography-mass spectrometry. The first homologous series is represented by even-numbered 3,4-HMWDMA followed by the alternation of odd-numbered 3,5-HMWDMA, even-numbered 3,6-HMWDMA, and odd-numbered 3,7-HMWDMA. The most abundant are 3,7-dimethylalkanes. The microbial origin of high molecular weight dimethylalkanes is the most likely explanation for their presence in the composition of fossil organic matter. The precursors of HMWDMA could be tetra- and diether lipids of archaea and eubacteria. It is assumed that HMWDMA and other immature hydrocarbons from great depths (SV-27, SG-6 superdeep boreholes) result from the decomposition of asphaltene, which occluded the related compounds inside their structure during the early stages of generation and carried them unchanged throughout the “oil window”.

*Keywords: organic matter, bitumen, dimethylalkanes, chromatography-mass spectrometry*

**DOI: 10.15372/GiG2021108**

**ВВЕДЕНИЕ**

При исследовании хлороформных экстрактов органического вещества вендских аргиллитов Бирусинского Присяянья (Енисейский кряж) мы впервые обнаружили гомологический ряд высокомолекулярных диметилалканов (ВДМА) с преобладанием четных атомов углерода в молекуле (Каширцев и др., 2009). Следующие находки ВДМА связаны с пермско-каменноугольными отложениями, вскрытыми сверхглубокой скважиной СВ-27 в Вилюйской синеклизе Сибирской платформы (Каширцев и др. 2017). Здесь в интервале глубин от 5 км до до 6,4 км в хлороформных экстрактах аргиллитов

были определены два гомологических ряда диметилалканов: в первом случае с нечетными атомами углерода в молекулах, в другом – с четными. Затем аналогичные углеводороды были идентифицированы в экстрактах органического вещества из верхнепалеозойских пород, претерпевших глубокие катагенетические изменения (апокатагенез), в северной части Верхоянской складчатой области. Наряду с диметилалканами в экстрактах был идентифицирован набор «незрелых» молекул-биометок (олефины, сквален и др.), что позволило предположить, что подобный «симбиоз» является результатом термического разрушения асфальтенов, а полученные соединения отражают состав окклюдированных и адсорбированных асфальтенами компонентов. Процессы оклюдирования и адсорбции углеводородов асфальтенами детально описаны в работе (Snowdon, et al., 2016). В нашем случае косвенным признаком возможного появления окклюдированных диметилалканов за счет разрушения асфальтенов в жестких термобарических условиях служит практически полное отсутствие асфальтенов в групповом составе экстрактов и появление целого комплекса незрелых углеводородов не типичных для «больших глубин».

Дальнейшие исследования были связаны с поиском ВДМА в органическом веществе современных или слабо литифицированных отложений. Полученным результатам посвящено настоящее сообщение.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Географическое положение исследованных коллекций отражено на рис.1. Общее количество проб, использованных в настоящем обобщении превышает несколько сотен (с учетом поисковых исследований).

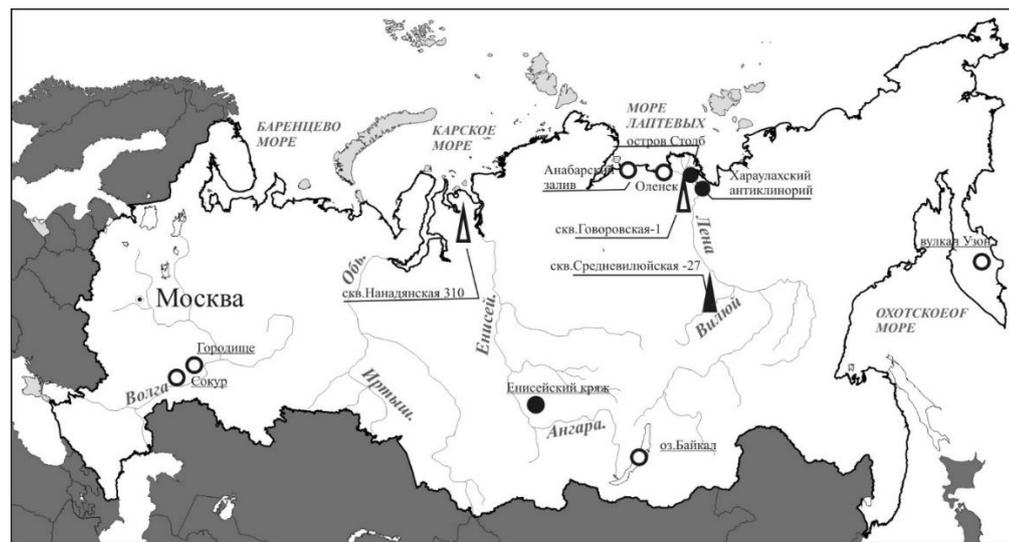


Рис.1 Местоположение изученных проб. Треугольники – скважины, кружки – естественные обнажения. Залитые значки – пробы из пород зоны апокатагенеза, не залитые – пробы из современных осадков и слабо преобразованных пород.

Образцы пород керна скважин и естественных обнажений после дезинтеграции в шаровых мельницах экстрагировались хлороформом. Мальтеновая часть битумоидов, полученная после осаждения асфальтенов избытком петролейного эфира, на хроматографических колонках с силикагелем АСК и окисью алюминия разделялась на фракции алифатических и ароматических углеводородов, бензольных и спиртобензольных смол. Фракции углеводородов исследовались хромато-масс-спектральным методом на системе, включающей газовый хроматограф Agilent 6890, имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Масс-хроматограммы получены по общему ионному току (ТIC), а также сканированием по характеристическим фрагментным ионам. Идентификация индивидуальных углеводородов осуществлялась компьютерным поиском в библиотеках Национального института стандартов NIST17, по литературным данным и, главным образом, реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе [Петров и др., 1986; Лебедев, 2003]. Для деконволюции совместно элюирующихся соединений использована программа AMDIS 32.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалы по геохимии высокомолекулярных диметилалканов в органическом веществе глубоко погруженных горизонтов и катагенетически преобразованных пород складчатых областей отражены в предшествующих публикациях (Каширцев и др., 2009, 2017, 2018).

Обобщая результаты хромато-масс-спектральных исследований, имеющихся в нашем распоряжении коллекций, выяснилось, что наиболее полные и интересные материалы по геохимии высокомолекулярных диметилалканов, получены при изучении юрских отложений на Русской платформе. Это разрез волжского яруса на берегу р.Волги вблизи д.Городище (Ульяновская область) и келловей-оксфордского и батского ярусов (разрезы «Дубки» и «Сокурский тракт») в районе г.Саратова. Первый разрез находится в пределах так называемой Мелекесской депрессии (впадины), которая отделяет Северо-Татарский и Южно-Татарский сводовые поднятия от Жигулевско-Пугачевского свода, на северо-восточном склоне которого расположены саратовские разрезы.

Разрез «Городище» всегда привлекал повышенное внимание геологов, поскольку является лектостратотипом волжского яруса, прекрасно охарактеризован разнообразными фаунистическими комплексами, а верхние горизонты зоны Panderi содержат несколько прослоев высокоуглеродистых сланцев. В публикациях по органической геохимии, юрских отложений Ульяновского и Саратовского Поволжья, большое внимание уделено пиролитическим исследованиям (Дзюба и др., 2005; Конторович и др., 2009), в том числе индивидуальному составу углеводородов в продуктах пиролиза (Riboulleau et al., 2001,

2003). Обобщенный разрез по содержанию высокоуглеродистых слоев и пиролитическим параметрам подразделяется на две толщи. Верхняя (зона Panderi) содержит слои с Сорг до 20 % на породу и водородным индексом до 600 мгУВ/гСорг, Нижележащие волжские, келловей-оксфордские и батские слои характеризуются содержаниями Сорг на уровне не более 1% и водородным индексом не выше 50 мгУВ/гСорг.

При изучении хлороформенных экстрактов органического вещества высокоуглеродистых сланцев и слабо литифицированных глин волжского яруса первое, что привлекло наше внимание, это разнообразие в составе алифатических углеводородов из проб, содержащих существенные различия Сорг (рис.2). На хроматограммах по общему ионному току (ТИС) в составе углеводородов сланцев преобладают нормальные алканы (C<sub>16</sub>-C<sub>37</sub>) с максимумом распределения на C<sub>27</sub> или C<sub>29</sub> и отчетливым преобладанием молекул с нечетным количеством атомов углерода (рис.2).

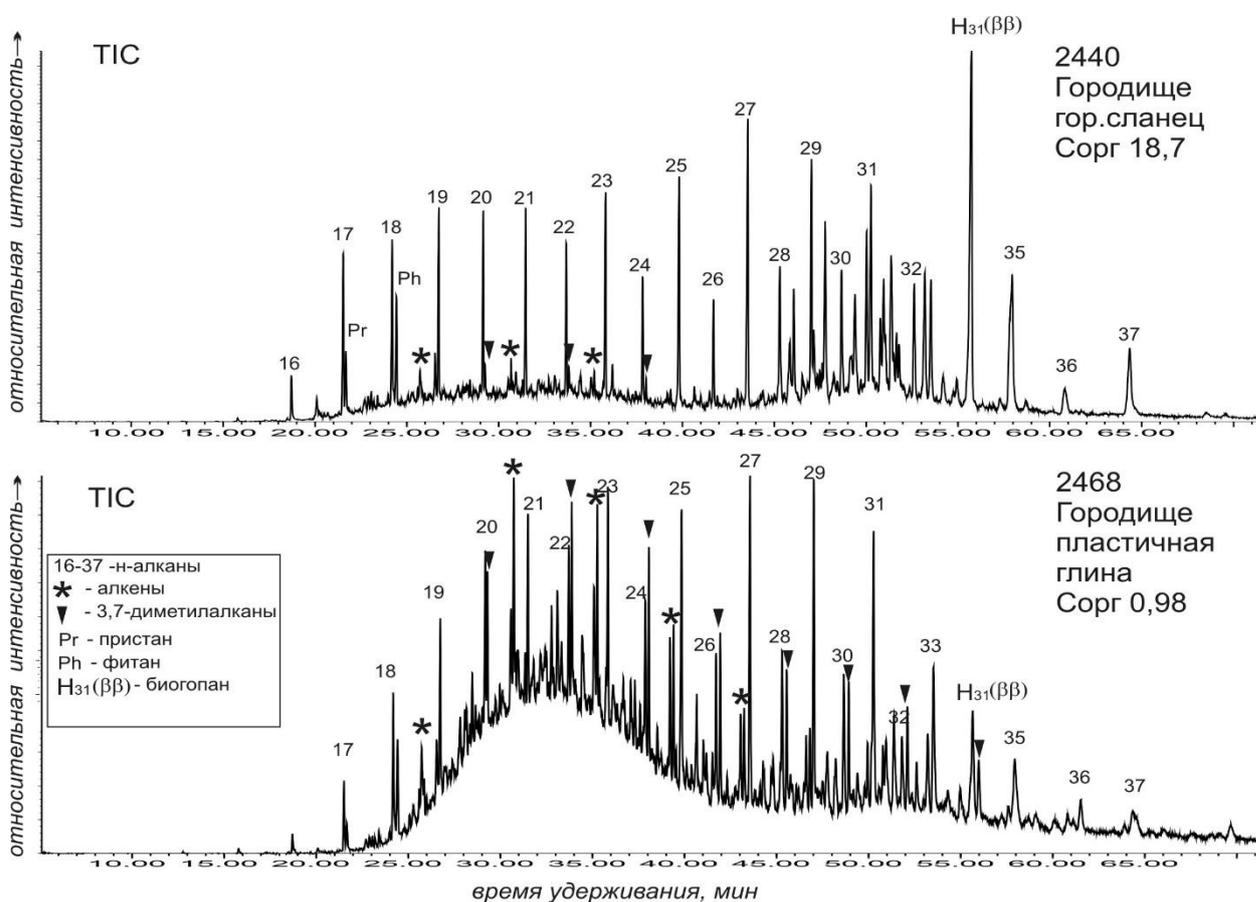


Рис.2 Масс-хроматограммы по общему ионному току (ТИС) фракций алифатических углеводородов из пород с различным содержанием органического углерода.

Среди изопреноидов фитан (C<sub>20</sub>) преобладает над пристаном (C<sub>19</sub>) – свидетельство восстановительной обстановки на уровне диагенетических преобразований осадка. На «хвостах» хроматограмм существенная роль принадлежит гопанам с высокой

концентрацией биогопана  $C_{31}$  ( $17\beta$ ,  $21\beta$ ). Все вместе, как и пиролитические показатели предшествующих исследований, свидетельствуют о весьма невысокой «зрелости» органического вещества высокоуглеродистых сланцев. Кероген сланцев состоит главным образом из аморфного ОВ с цистами динофлагеллат и сопровождается обилием пирита (Riboulleau et al., 2001).

На хроматограммах алифатических фракций органического вещества глин с низким содержанием Сорг характер распределения n-алканов, изопреноидов, изоалканов и олефинов выглядит существенно по-иному. Здесь изоалканы и алкены нередко присутствуют в концентрациях равных n-алканам, а содержания тритерпанов значительно снижаются (рис. 2). В этих образцах удалось идентифицировать серию гомологических рядов высокомолекулярных диметилалканов исключительно с нечетным или четным количеством атомов углерода в молекуле в диапазоне от  $C_{19-20}$  до  $C_{30-31}$ .

Первоначально идентификация гомологов ВДМА была не столь однозначной, поскольку основная сложность заключалась в отсутствии в масс-спектрах молекулярных ионов ( $M^+$ ). Если определение положения второго метильного заместителя обычно не вызывало особых затруднений ( $m/z$  85 для C-4,  $m/z$  99 – C-5,  $m/z$  113 – C-6,  $m/z$  127 – C-7), то место первого заместителя, зависело от корректного определения осколочных ионов  $M^+ - 15$  и  $M^+ - 43$  (для C-2) или  $M^+ - 29$  и  $M^+ - 57$  (для C-3). В своих первых публикациях (Каширцев и др., 2009; 2017) мы ошибочно определили один из самых распространенных гомологических рядов как 2,7-ВДМА. К настоящему времени, когда на материалах разреза Городище и Сокур детально изучены гомологические ряды 3,4-ДМА; 3,5-ДМА; 3,6-ДМА с надежным определением места первого заместителя, выяснилось, что гомологи идентифицированных 2,7-диметилалканов «выбиваются» из общих закономерностей элюирования по индексам удерживания. И наконец, обнаруженное на новых образцах совместное присутствие в масс-спектрах ионов  $M^+ - 15$  и  $M^+ - 29$ , а это возможно лишь при метильном заместителе у C-3, заставило нас переопределить все гомологи этого ряда в 3,7-диметилалканы. В том числе это коснулось и наших предшествующих материалов по Вилуйской синеклизе и Хараулахскому антиклинорию. Рассчитанные индексы удерживания для вышеперечисленных ВДМА по отношению к индексам удерживания нормальных алканов (БД NIST17), хорошо легли в общую закономерную схему (таб.1).

Сопоставляя количественные параметры распределения в сланцах и глинах органического углерода (Сорг) и наиболее распространенных 3,7-диметилалканов в алифатических фракциях, мы получили четкую обратную зависимость с коэффициентом корреляции  $R = -0,78$ . (рис.3).

Таблица 1

Индексы удерживания диметилалканов по отношению к индексам удерживания нормальных алканов (база данных NIST17).

ВДМА	Индексы удерживания ВДМА												
	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31
3,4		1963		2166		2267		2569		2771		2972	
3,5	1865		2068		2271		2475		2678		2880		3083
3,6		1913		2114		2316		2517		2719		2922	
3,7	1811		2013		2215		2416		2618		2818		3026
Н-алк.	1910	2009	2109	2208	2307	2407	2506	2606	2705	2804	2904	3003	3102

Рис.3

Наиболее подробные сведения о составе и распределении высокомолекулярных диметилалканов получены при изучении коллекции проб батского яруса. Разрез бата «Сокурский тракт» вскрыт в карьере, разрабатываемом на северо-западной окраине г.Саратова (рис. 1).

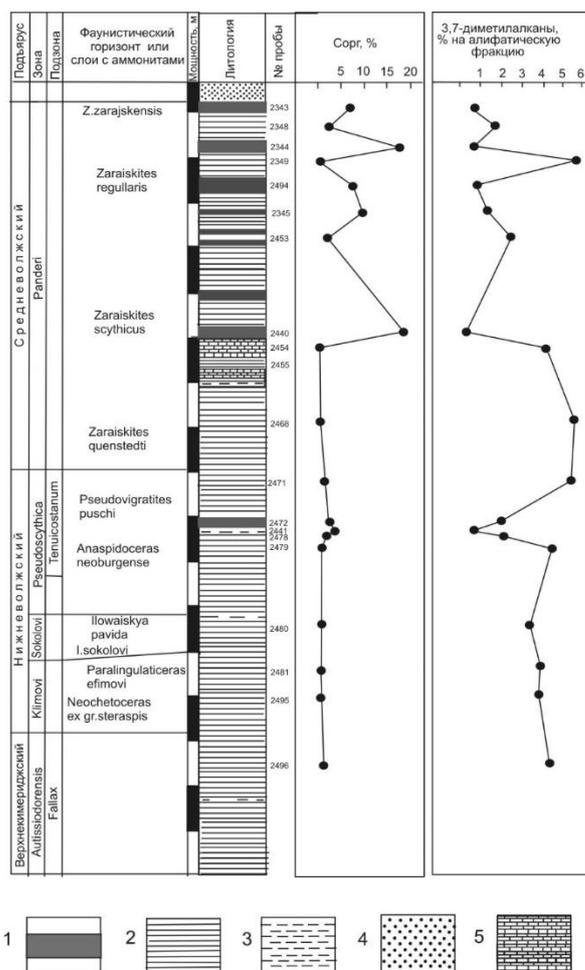


Рис.3 Разрез верхнеюрских отложений у пос. Городище с характеристикой содержания органического углерода и концентраций 3,7-диметилалканов в составе алифатических фракций УВ. Условные обозначения: 1- высокоуглеродистые сланцы; 2 – глины; 3 – алевроиты; 4 – пески и песчаники 5 – мергели.

Общая мощность наблюдаемых в карьере батских отложений 16.5 м. Нижняя преимущественно глинистая часть разреза (мощностью 8.5 м), сформировавшаяся в умеренно глубоководной (средне сублиторальной) зоне моря, содержит разнообразные фоссилии раннебатского возраста (аммониты, белемниты, двустворки, гастроподы, криноидеи, микрофуну зубы и позвонки рептилий). Верхняя, не содержащая фоссилий часть разреза представлена алевритовой толщей (мощностью 8.0 м), накопившейся в зоне крайнего мелководья (Дзюба и др., 2005).

В качестве примера распределения ВДМА в алифатической фракции органического вещества батского яруса (нижняя часть) приведена масс-хроматограмма по общему ионному току (ТIC) и серия масс-хроматограмм, сканированных по характеристическим ионам  $m/z$  85, 99, 113, 127 (рис. 4).

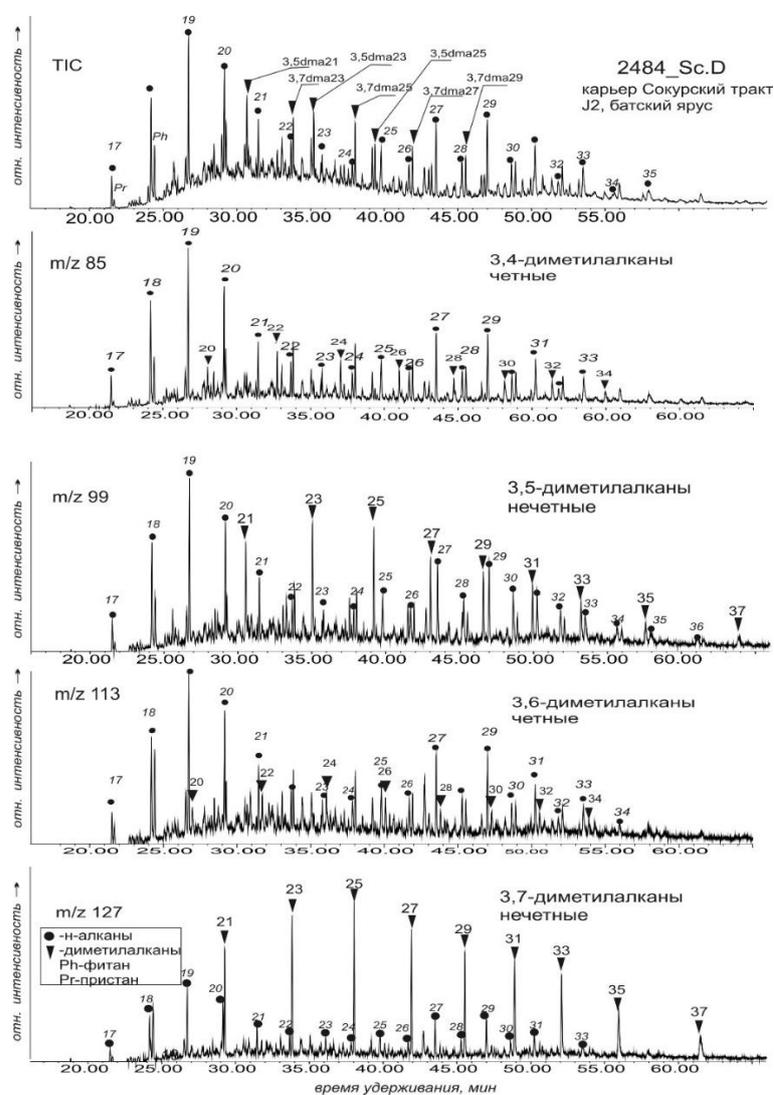


Рис. 4 Масс-хроматограмма по общему ионному току (ТIC) фракции алифатических углеводородов битумоида батских отложений разреза карьера Сокур (вверху) и масс-хроматограммы по характеристическим ионам ( $m/z$  85, 99, 113, 127), отражающих распределение высокомолекулярных диметилалканов (3,4-, 3,5-, 3,6-, 3,7-дма).

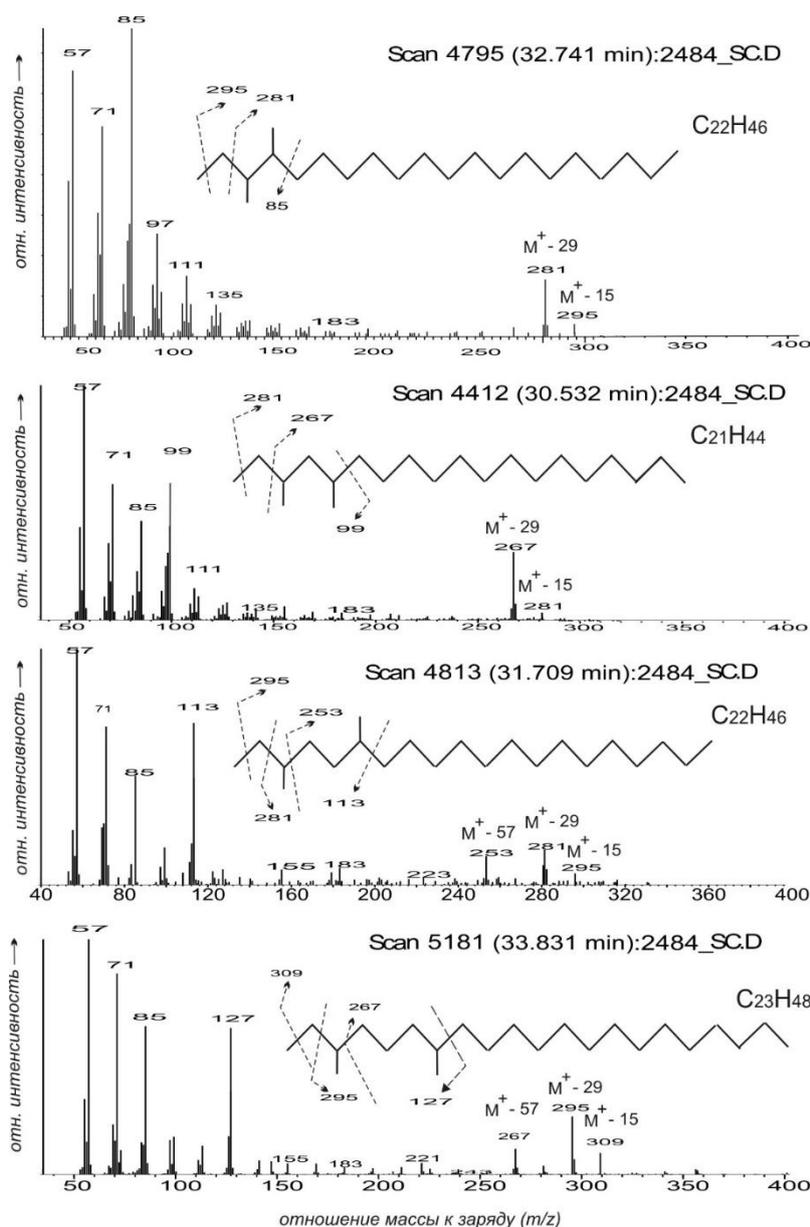


Рис.5 Масс- спектры индивидуальных диметилалканов, идентифицированных на рис.4.

Как уже отмечалось, на хроматограммах ГИС ряд пиков диметилалканов может даже превышать соседние n-алканы. Масс-спектры индивидуальных соединений, по которым определялось положение метильных заместителей представлены на рисунке 5. Во всех приведенных масс-спектрах индивидуальных углеводородов отсутствуют ионы молекулярной массы ( $M^+$ ) Первый гомологический ряд представлен 3,4-ВДМА с четным количеством атомов углерода в молекуле, далее чередуются: 3,5-ВДМА- с нечетным углеродом, 3,6-ВДМА – с четным и наконец 3,7-ВДМА – нечетным-количеством атомов углерода в молекуле

Относительные количества диметилалканов среди алифатических УВ (рассчитанные по опции Autointegrate программы MSDChem) приведены в таб.2. Как следует из таблицы, общее количество ВДМА во фракции достаточно высоко и превышает 20%. Преимущественным распространением пользуются 3,7- и 3,5-диметилалканы с нечетным количеством атомов углерода в молекуле.

Таб.2

Содержание диметилалканов в % на алифатическую фракцию (проба 2484)

ДМА	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C9	C30	C31	C32	C33	C34	C35	Сумма
3,4	0,63		0,79		0,54		0,59		0,36		0,28		0,23		0,15		3,57
3,5		1,37		1,41		1,29		0,91		0,67		0,58		0,56		0,28	7,57
3,6	0,53		0,88		0,63		0,58		0,42		0,38		0,22		0,11		2,29
3,7		1,26		1,31		1,65		1,35		1,18		1,02		0,87		0,52	9,16

Целый ряд публикаций посвящен исследованиям продуктов пиролиза кашперских сланцев и реконструкции условий их формирования (Riboulleau et al., 2001; Riboulleau et al., 2003; Бушнев и Бурдельная, 2008). В работе (Riboulleau et al., 2001) отмечено, что в продуктах пиролиза высокоуглеродистых сланцев из разреза Городище, наряду с алканами, изопренанами циклоалканами, олефинами и др., также идентифицированы нечетные диметилалканы (таб.3). Авторы не указали положение заместителей в структуре диметилалканов, но из масс-спектральных данных (ион 127,  $M^+ - 29$ ) следует, что это бесспорно гомологический ряд 3,7-ВДМА. Подобные «нечетные» диметилалканы отмечались в составе пиролизатов органического вещества киммериджского яруса Великобритании (Boussafir et al., 1995) и тоарского керогена Парижского бассейна (Flaviano et al., 1994). Предполагается, что эти диметилалканы имеют микробиальное происхождение, однако подобный ряд углеводородов наблюдался и в пиролизате альгинов *Chlorella marina* (Derenne et al., 1996).

Таб. 3

Компоненты, идентифицированные в гептановой фракции пиролизата 400<sup>0</sup>С горючих сланцев разреза Городище (Riboulleau et al.2001)

Семейство	ион	ряд	максимум
н-алканы	57	C13-C33	C17
регулярные изопреноиды	57	C15-C25	C18
н-алкилциклогексаны	82-83	C13-C28	C19
н-алкилциклопентаны	68-69	C13-C26	C20
диметилалканы	127, $M^+ - 29$	C19-C33	C23

Рассматривая распространение высокомолекулярных диметилалканов в других разрезах и объектах, следует сразу отметить, что ВДМА не обнаружены в составе разновозрастных нефтей как в Восточной, так и в Западной Сибири. Исключением является «нефть» из кальдеры камчатского вулкана Узон (рис.6). Однако, набор незрелых молекул-биометок показал, что в данном случае мы имеем дело с окрашенным экстрактом термальными водами органического вещества современных отложений (Kontorovich et al., 2011).

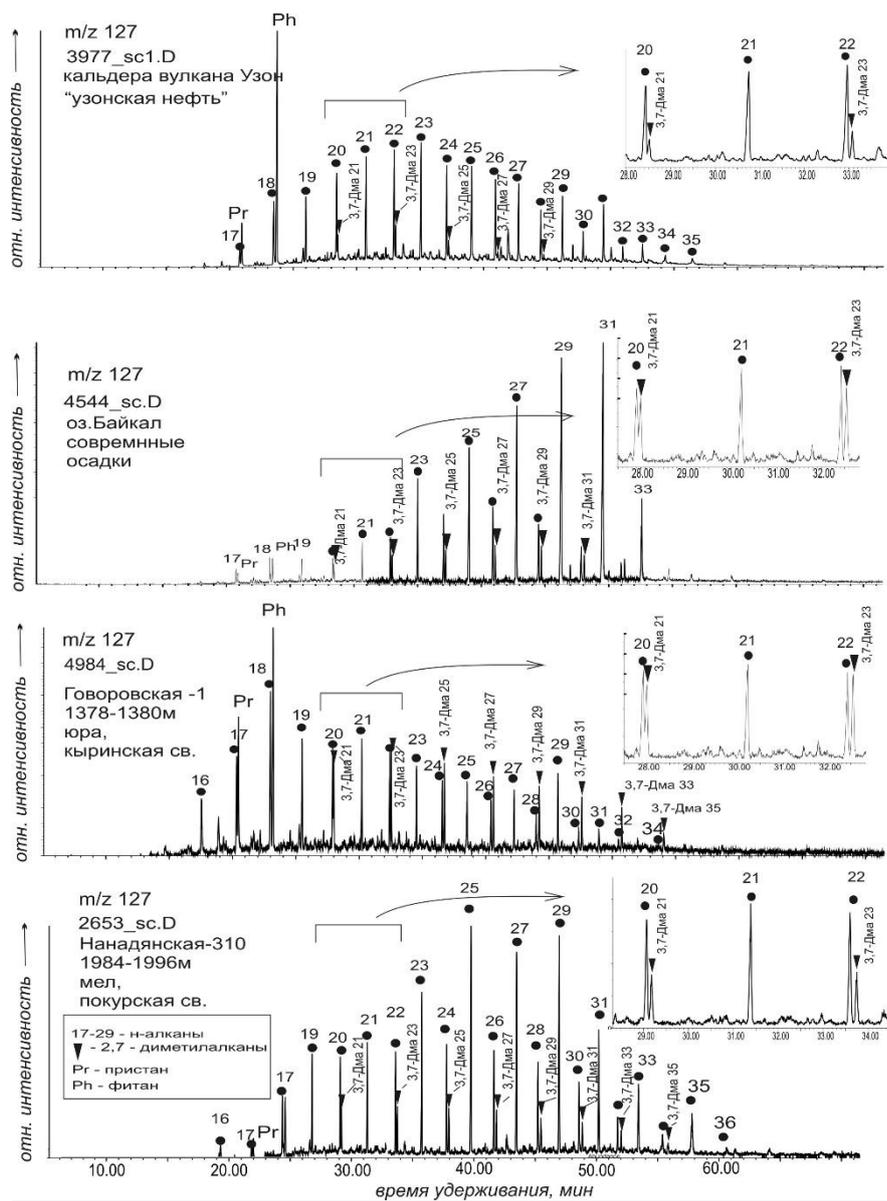


Рис.6 Масс-хроматограммы по иону  $m/z$  127 фракций алифатических УВ органического вещества современных и слабо преобразованных отложений, а также «нефти» из кальдеры Узон (Камчатка).

Идентифицированные в органическом веществе современных осадков озера Байкал 3,7- диметилалканы (рис.6) уже опубликованы (Павлова и др., 2019). В мезозойских

породах севера Сибирской платформы и восточной мегамоноклинали Западносибирского бассейна высокомолекулярные диметилалканы обнаружены почти повсеместно в органическом веществе, катагенетическая преобразованность которого не превышает начальную стадию мезокатагенеза. В разрезах скважин, как правило, эта зона размещается на глубинах не превышающих 2 – 2,5 км. На восточной мегамоноклинали Западной Сибири ВДМА известны в ОВ покурской свиты (рис.6), а также идентифицированы в органическом веществе пород ряда других близлежащих скважин. Высокомолекулярные диметилалканы не найдены в битумоидах «классической» баженовской свиты.

В естественных разрезах верхней юры и нижнего мела Лено-Анабарского прогиба диметилалканы присутствуют почти повсеместно в органическом веществе совместно с биологическими ( $\beta\beta$ ) гопанами и диастеренами. В результате геохимических исследований одного из эталонных арктических разрезов верхней юры и нижнего мела на полуострове Нордвик (Никитенко, 2009, Никитенко и др., 2015, Каширцев и др., 2018), органо-геохимическое расчленение разреза на три части было обосновано комплексом молекул-биомаркеров. Наиболее интересным и специфичным по набору индивидуальных углеводородов оказался второй верхневолжско-нижнеберриасовый (диастереновый) горизонт, концентрации органического углерода в котором достигали 6% и превышали содержания в других горизонтах. Как следует из названия, основными биометками горизонта являлись диастерены, а углеводороды ароматической фракции почти нацело представлены хроманами, близкими по структуре к токоферолам. Здесь, как и в разрезе Городище, отмечается снижение концентраций диметилалканов в алифатической фракции по мере возрастания содержания общего органического углерода. Геохимические признаки (резкое преобладание изопреноидов над нормальными алканами) показали высокую продуктивность фотической зоны (Volkman et al., 2015), подтвержденную составом палинологических ассоциаций с обилием диноцист и празиофитов. Накоплению и сохранности захороняемого в осадках планктоногенного ОВ способствовало периодическое формирование дизэробных придонных обстановок (Никитенко и др., 2015; Каширцев и др., 2018).

На основании полученных результатов были вновь рассмотрены особенности распределения диметилалканов в органическом веществе больших глубин (скв. СВ-27), в породах докембрия Енисейского кряжа и палеозоя севера Верхоянской складчатой области, прошедших стадии преобразования выше начального апокатагенеза (рис.7). Вполне естественно, что самые высокие концентрации в органическом веществе пришлось на гомологический ряд 3,7-диметилалканов (ранее определенный как ряд 2,7-диметилалканов). Практически везде были идентифицированы остальные три

гомологического ряда (3,4-, 3,5- и 3,6-ДМА). Наиболее представительные данные были получены в экстрактах органического вещества из каменноугольных аргиллитов с максимальной глубины скважины СВ-27 (рис.7). Все закономерности распределения ВДМА, отмеченные для юрских разрезов Русской платформы, сохранились и здесь для органического вещества больших глубин.

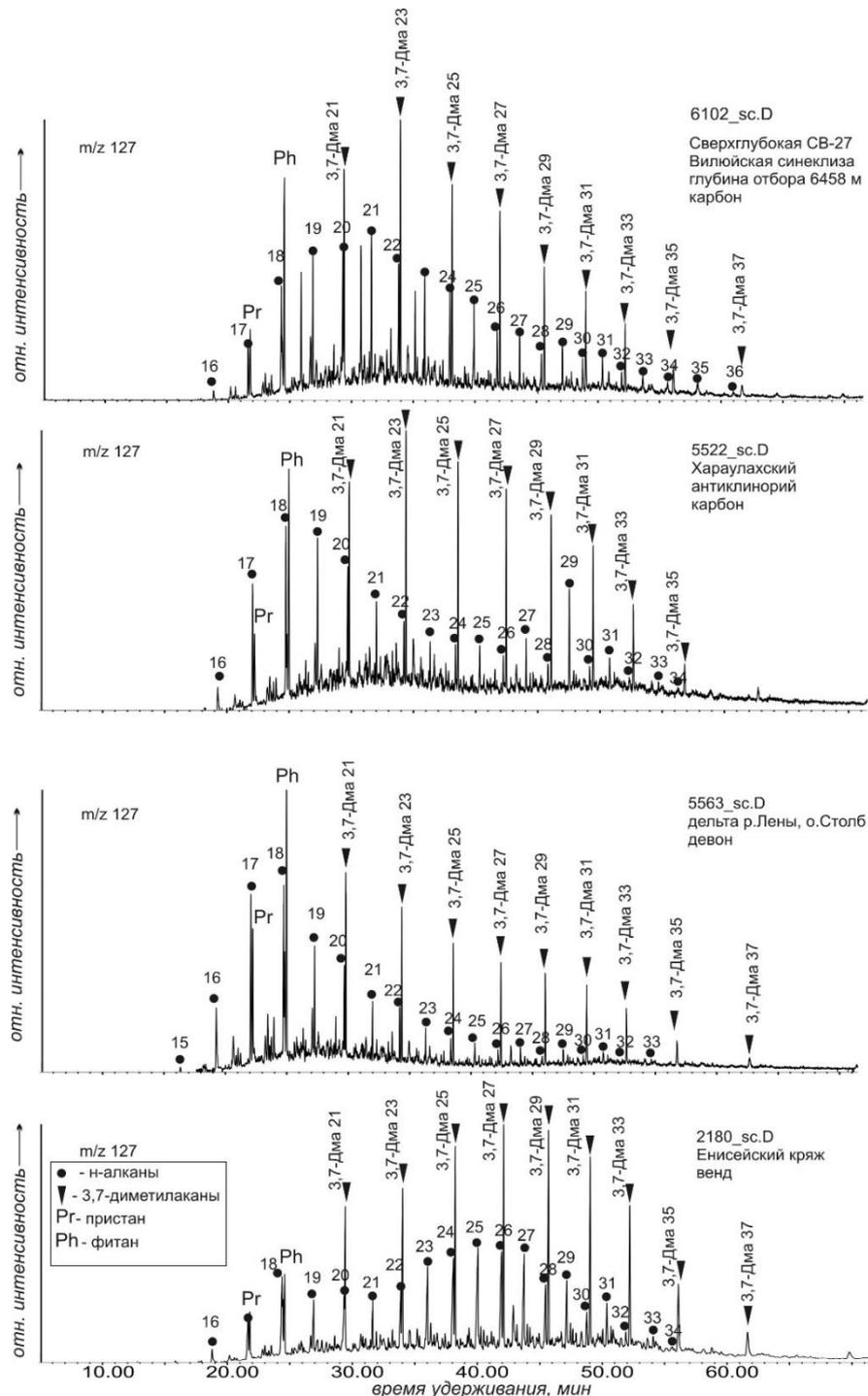


Рис.7 Масс-хроматограммы по иону  $m/z$  127 фракций алифатических УВ органического вещества докембрийских пород Енисейского кряжа, палеозойских отложений севера Верхоянской складчатой области и сверхглубокой скважины СВ-27.

Как следует из приведенных результатов, степень изученности геохимии необычных биометок (ВДМА) находится на начальной стадии и дальнейшее ее развитие зависит от специальных исследований главным образом в сфере биогеохимии. Несмотря на то, что в процессе нафтидогенеза высокомолекулярным диметилалканам отводится более чем скромная роль, фундаментальность решения вопроса их происхождения и эволюции не вызывает сомнений

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При обобщении всех полученных материалов естественно на первое место выходит вопрос о происхождении высокомолекулярных диметилалканов и их вероятных предшественников.

Хорошо известно, что низкомолекулярные разветвленные цепочечные углеводороды с одним или двумя заместителями являются широко распространенными соединениями в составе нефтей. Они не обладают определенной «биологической» специфичностью и, строго говоря, не являются молекулами-биометками, поскольку могут образовываться в результате ряда простых химических процессов. В легких дистиллятах нефтей разветвленные изомеры алканов представлены достаточно широко: в парафинистых нефтях преобладают метил-замещенные структуры, а в нафтеновых – дизамещенные. В нонанах (C<sub>9</sub>) обнаружено высокое содержание двух углеводородов: 2,3- и 2,6-диметилгептанов. Предполагается, что они принадлежат к соединениям реликтового типа. Среди изомеров декана (C<sub>10</sub>) отмечено заметное преобладание изопреноидного углеводорода 2,6-диметилоктана, 2-метил-3-этилгептана и 2,3-диметилоктана, присутствие которых в нефтях обусловлено их образованием из реликтовых предшественников путем отрыва алифатических цепей от стеранов (Петров, 1984).

Совершенно другая картина наблюдается в составе и распространении высокомолекулярных 3,4-, 3,5-, 3,6-, 3,7-диметилалканов. Мы уже отмечали, что эти изоалканы не обнаружены в нефтях Восточной и Западной Сибири. В опубликованной литературе нам пока не известны какие-либо сведения о ВДМА в составе других нефтей. Что касается высокоуглеродистых пород, то 3,7-диметилалканы, идентифицированы в продуктах пиролиза сланцев ряда юрских бассейнов (Riboulleau et al., 2001; Boussafir et al., 1995).

При пиролизе Мессельских сланцев (эоцен, Германия) был получен 13,16-диметилотактозан (Chappe et al., 1980). Близкие по структуре соединения 12,17-

диметилгексакозаны (C30) обнаружены в современных осадках Черного моря (Vella and Holzer, 1990). Предполагается, что предшественниками этих соединений могли быть тетраэфирные липиды архей (рис.8 А, В). Широкий спектр тетра- и диэфирных разновидностей мембранных липидов обнаружен в ряду микроорганизмов *Thermotogales* (Sinninghe Damste et al., 2007).

Предшественниками высокомолекулярных 3,4-, 3,5-, 3,6- и 3,7 -диметилалканов могли быть диэфирные липиды «холодных» эубактерий, которые эволюционировали из термофильных видов архей (Schouten et al., 2000). Встроенные в состав липидных цепей мембран эубактерий циклопропановые структуры (Чудецкий, 2004), вполне могли определять положение метильных заместителей при раскрытии колец (рис. 8 С).

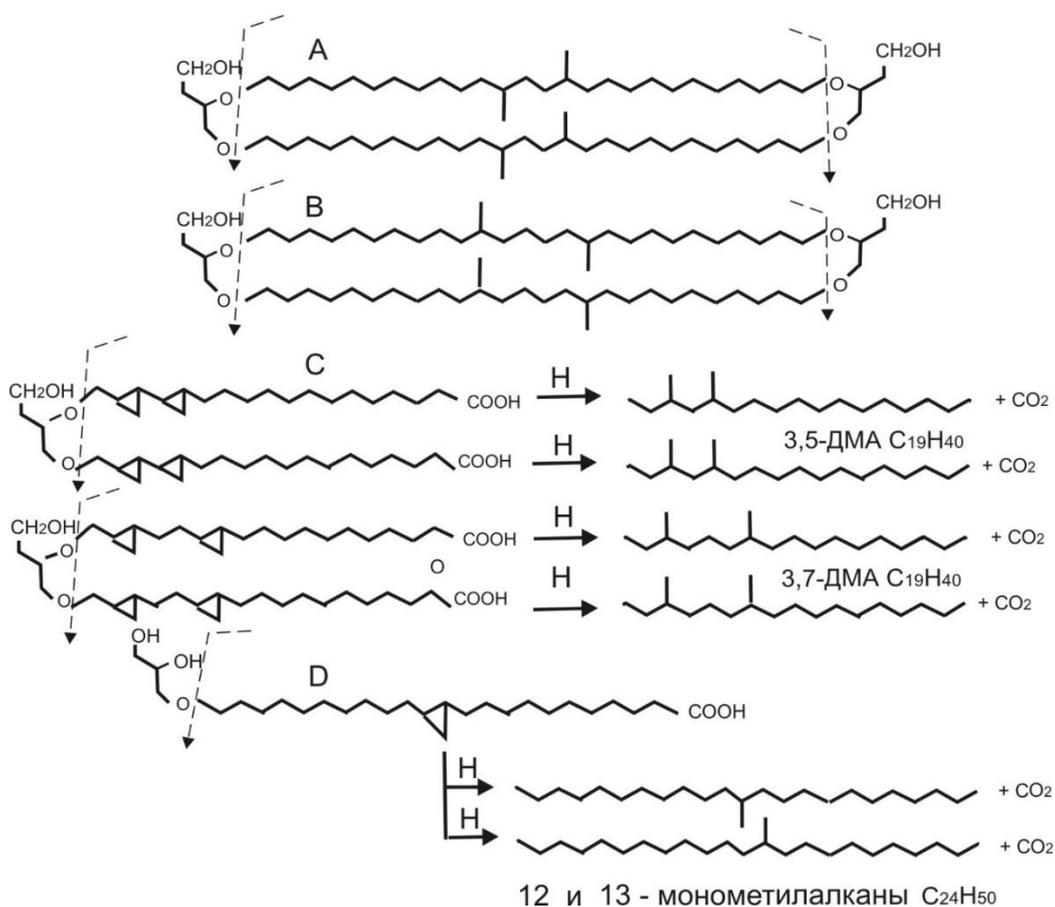


Рис.8 Структуры тетра- и диэфирных липидов архей и эубактерий – возможных предшественников высокомолекулярных диметилалканов и вероятные пути их образования (пояснение в тексте).

Особенности строения липидов мембран эубактерий позволяют предложить возможную схему происхождения уникальных 12 и 13-монометилалканов в венд-кембрийских нефтях древних платформ (Петров, 1984; Конторович и др., 2009б). Идея

Ал.А.Петрова о том, что предшественницей для подобных изоалканов могла быть ныне неизвестная карбоновая кислота, близкая по строению лактобацилловой, т.е. с циклопропановым кольцом между C<sub>13</sub> и C<sub>14</sub> (с учетом декарбоксилирования), в настоящее время выглядит вполне реальной (рис. 8 D).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микробиальное происхождение высокомолекулярных диметилалканов, по всей видимости, является наиболее вероятным путем их появления в составе ископаемого органического вещества. Предшественниками (прекурсорами) ВДМА могли быть тетра- и диэфирные липиды архей и эубактерий.

Несмотря на достаточно широкое распространение высокомолекулярных диметилалканов в современных и слабо преобразованных отложениях, их роль в процессе нефтидогенеза весьма незначительна. Все это связано с особенностями образования и последующей эволюции этих УВ в процессе развития осадочных бассейнов. В частности, их раннее образование сопровождалось захватом (окклюдированием) асфальтенами, о чем свидетельствует исчезновение ВДМА составе растворимого органического вещества на глубинах более 2,5 км и градациях преобразования ОВ выше начального мезокатагенеза. Отсюда отсутствие высокомолекулярных диметилалканов в составе регулярных нефтей.

В апокатагенезе ВДМА вновь появляются в составе битумоидов вместе с «незрелыми» углеводородами. Диметилалканы, которые идентифицированы в органическом веществе больших глубин (сверхглубокая скважина СВ-27, и породы складчатых областей), где асфальтены подверглись термальному разрушению, по-видимому, генетически не связаны с традиционным керогеном. Здесь ВДМА, как и другие «незрелые» углеводороды, являются продуктами разрушения «эпиасфальтенового керогена» (Конторович и др., 2020) в составе которого они прошли без существенных изменений через всю «главную зону нефтеобразования».

Исследования выполнены при реализации проекта ФНИ № 0331-2019-0022 «Органическая геохимия и история геологического развития доминантных нефтегазовых систем верхнего протерозоя и фанерозоя Сибири», а также при поддержке проектов РФ 18-17-00038, и РФФИ 18-05-70035.

## ЛИТЕРАТУРА

**Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С.** Органическое вещество и условия накопления Кашпирских горючих сланцев // Геохимия, 2008, № 10, с. 1037-1050.  
**Дзюба О.С., Костырева Е.А., Меленевский В.Н., Рогов М.А.** Условия накопления органического вещества в средне – верхнеюрских отложениях Саратовского и

Ульяновского Поволжья. «Юрская система России: проблемы стратиграфии и палеогеографии», Материалы первого Всероссийского совещания 21-22 ноября, 2005, Москва: ГИН РАН, 2005, с.88-92.

**Каширцев В.А., Советов Ю.К., Костырева Е.А., Меленевский В.Н., Кучкина А.Ю.** Новый гомологический ряд молекул-биометок из вендских отложений Бирюсинского Присянья // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (6), с. 698-702.

**Каширцев В.А., Долженко К.В., Фомин А.Н., Конторович А.Э., Шевченко Н.П.** Углеводородный состав битумоидов террагенного органического вещества больших глубин (зоны апокатагенеза) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (6), с. 869-879.

**Каширцев В.А.** Углеводороды, окклюдированные асфальтенами // Геология и геофизика, 2018, т. 59 (8) с. 1211-1219.

**Каширцев В.А., Никитенко Б.Л., Пещевицкая Е.Б., Фурсенко Е.А.** Биогеохимия и микрофоссилии верхней юры и нижнего мела Анабарского залива моря Лаптевых // Геология и геофизика, 2018, т. 59 (4) с. 481—501.

**Каширцев В.А., Никитенко Б.Л., Пещевицкая Е.Б., Фурсенко Е.А., Шевченко Н.П.** Органическая геохимия и микрофоссилии верхней юры и нижнего мела низовьев р. Оленек (северо-восточное обрамление Сибирской платформы, Арктическая Сибирь) // Геология и геофизика. – 2020. – Т. 61. – № 12. – С. 1716-1734.

**Конторович А.Э., Дзюба О.С., Костырева Е.А., Меленевский В.Н.** Геохимия углеводородов-биомаркеров средневожских отложений Ульяновского Поволжья в связи с обстановками накопления органического вещества. «Юрская система России», проблемы стратиграфии и палеогеографии: Третье Всероссийское совещание: научные материалы, В.А.Захаров (отв. ред.), Саратов, Издательский центр «Наука», 2009, с.104-105.

**Конторович А.Э., Каширцев В.А., Данилова В.П., Костырева Е.А., Ким Н.С., Меленевский В.Н., Москвин В.И., Парфенова Т.М., Тимошина И.Д., Фомин А.Н., Фурсенко Е.А.** Молекулы - биомаркеры в ископаемом органическом веществе и нафтидах докембрийских и фанерозойских пород Сибири. ВНИГРИ, СПб., 2009б, 108 с.

**Конторович А.Э., Долженко К.В., Фомин А.Н.** Закономерности преобразования террагенного органического вещества в мезо- и апокатагенезе // Геология и геофизика, 2020, т. 61 (8) с. 1093-1108.

**Павлова О.Н., Букин С.В., Костырева Е.А., Москвин В.И., Манаков А.Ю., Морозов И.В., Галачьянц Ю.П., Хабуев А.В., Земская Т.И.** Экспериментальное преобразование органического вещества микробным сообществом из донных осадков Академического хребта (озеро Байкал) // Геология и геофизика, т.60 (8), с. 1171-1184.

**Лебедев А.Т.** Масс-спектрометрия в органической химии. М., Бином, Лаб. знаний, 2003, 493 с.

**Никитенко Б.Л.** Стратиграфия, палеобиогеография и биофации юры Сибири по микрофауне (фораминиферы и остракоды). Новосибирск, Параллель, 2009, 680 с.

**Никитенко Б.Л., Князев В.Г., Пещевицкая Е.Б., Глинских Л.А., Кутыгин Р.В., Алифинов А.С.** Высокорастворяющая стратиграфия верхней юры побережья моря Лаптевых // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (4), с. 845-872.

**Петров А.А.** Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 264 с.

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

**Семенов А.А., Карцев В.Г.** Основы химии природных соединений. Научное партнерство, МБФНП, 2009, т.1, 624 с.

**Чудецкий М.Ю.** Индикаторы бактериального участия в процессах формирования скоплений углеводородов. Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук: 25.00.12, ИПНГ РАН, Москва, 2004, 22 с.

**Boussafir, M., Gelin, F., Lallier-Verge`s, E., Derenne, S., Bertrand, P., Largeau, C.,** Electron microscopy and pyrolysis of kerogen from the Kimmeridge Clay Formation, UK: source

organisms, preservation processes, and origin of the microcycles // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, v. 59, p. 3731–3747.

**Chappe, B., Michaelis, W. and Albrecht, P.** Molecular fossils of archaebacteria as selective degradation products of kerogen // In: *Advances in Organic Geochemistry 1979* (A. G. Douglas and J. R. Maxwell, eds.), Pergamon Press, Oxford, 1980, p. 265-274.

**Derenne, S., Largeau, C., Berkloff, C.** First example of an algaenan yielding an aromatic-rich pyrolysate. Possible geochemical implications on marine kerogen formation // *Organic Geochemistry*, 1996, v. 24, p. 617–627.

**Flaviano, C., Le Berre, F., Derenne, S., Largeau, C., Connan, J.** First indication of the formation of kerogen amorphous fraction by selective preservation. Role of non-hydrolysable macromolecular constituents of Eubacterial cell wall // In *Advances in Organic Geochemistry 1993*. Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry*, 1994, v. 22, p. 759–771.

**Kontorovich A. E., Bortnikova S, Karpov G. A., Kashirtsev V.A., Kostyreva E.A., A.N. Fomin** Uzon volcano caldera (Kamchatka): A unique natural laboratory of the present-day naphthide genesis // *Russian Geology and Geophysics*, 2011, v. 52 (8) p. 768-772.

**Riboulleau A., Derenne S, Largeau C., F.Baudin** Origin of contrasting features and preservation pathways in kerogens from the Kashpir oil shales (Upper Jurassic, Russian Platform) // *Organic Geochemistry*, 2001, v. 32, p. 647–665.

**Riboulleau A., Baudin F., Deconinck J.-F.** Depositional conditions and organic matter preservation pathways in an epicontinental environment: the Upper Jurassic Kashpir Oil Shales (Volga Basin, Russia) // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2003, v. 197, p. 171–197.

**Schouten, S., Hopmans, E. C., Pancost, R. D. and Sinninghe Damste, J. S.** Widespread occurrence of structurally diverse tetraether membrane lipids: evidence for the ubiquitous presence of low-temperature relatives of hyperthermophiles. *Proceedings // Science, USA*, 2000, v. 97, p. 14421-14426.

**Sinninghe-Damste J.S., Rijpstra W.I., Hopmans E.C., Schouten S., Balk M., Stams A.J.** Structural characterization of diabolic acid-based tetraester, tetraether and mixed ether/ester, membrane-spanning lipids of bacteria from the order Thermotogales // *Archives of Microbiology*. – 2007. - V. 188. - P. 629–641.

**Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z., Tao T.G., Peng Liu** The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers // *Org. Geochem.*, 2016, v. 91, p. 3–15.

**Volkman J.K., Zhang Z., Xie X., Qin J., Borjigin T.** Biomarker evidence for *Botryococcus* and a methanecycle in Eocene Huadian oil shale, NE China // *Org. Geochem.*, 2015, v. 78, p. 121–134.

**Vella, A. J. and Holzer, G.** Ether-derived alkanes from sedimentary organic matter. // *Geochemistry*, 1990, v. 15, p. 209-214.