

ГЕОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

УДК 550.4:552.578+551.762/763

ГОПАНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В БИТУМОИДАХ МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ
ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЕНИСЕЙ-ХАТАНГСКОГО РЕГИОНАЛЬНОГО ПРОГИБА

Н.С. Ким¹, А.П. Родченко^{1,2}

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Новосибирский государственный университет, 690090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Методом хромато-масс-спектрометрии исследованы особенности распределения гопановых углеводородов в органическом веществе юрско-нижнемеловых аргиллитов из скважин, расположенных в западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба. Впервые идентифицирована серия 25-норгопанов, которые обычно обнаруживают в нефтидах и связывают их происхождение с процессами биodeградации. Рассматриваются другие гипотезы возможного образования 25-норгопанов. На основе изучения закономерностей распределения редко встречающихся перегруппированных гопанов введены новые биомаркерные параметры, позволяющие повысить достоверность определения условий осадконакопления содержащегося в породах органического вещества и степени его термической преобразованности.

Органическое вещество, мезозойские отложения, углеводороды-биомаркеры, 25-норгопаны, перегруппированные гопаны, Западно-Сибирский бассейн, Енисей-Хатангский региональный прогиб.

HOPANE HYDROCARBONS IN BITUMENS OF MESOZOIC DEPOSITS
OF THE WESTERN YENISEI-KHATANGA REGIONAL TROUGH

N.S. Kim and A.P. Rodchenko

We performed a chromato-mass-spectrometric study of the distribution of hopane hydrocarbons in the organic matter of Jurassic–Lower Cretaceous mudstones from wells drilled in the western Yenisei–Khatanga regional trough. A series of 25-norhopanes has been first identified; these hydrocarbons, often found in naphthides, are commonly related to biodegradation processes. We consider other hypotheses of formation of 25-norhopanes. Based on the examined distribution of rare rearranged hopanes, new biomarker parameters have been introduced, which ensure a more reliable estimation of the conditions of accumulation of organic matter in rocks and of its thermal maturity.

Organic matter, Mesozoic deposits, biomarker hydrocarbons, 25-norhopanes, rearranged hopanes, West Siberian Basin, Yenisei–Khatanga regional trough

ВВЕДЕНИЕ

Гопаны — это пентациклические тритерпаны, которые обычно содержат 27—35 атомов углерода в нафтеновой структуре, состоящей из четырех шестичленных колец и одного пятичленного кольца и называемой циклопентанопергидрохризен. Гопаны присутствуют во всех современных осадках, нефтях и рассеянном органическом веществе пород, так как их гопаноидные предшественники являются важными компонентами мембран бактерий. Гопаны являются одним из основных классов биомаркеров (углеводородов-биомаркеров, биофоссилий), т. е. молекул, синтезированных древними организмами и сохранивших в ископаемом органическом веществе, а также в генерированных им углеводородах структурные особенности биологических молекул исходного органического вещества [Тиссо, Вельте, 1981; Уриссон и др., 1984; Петров, 1984; Peters et al., 2005].

В настоящей работе кроме традиционно идентифицируемых на масс-хроматограммах по m/z 191 гопанов состава C_{27} , C_{29} , C_{30} и гомогопанов C_{31} — C_{35} в исследованных насыщенных фракциях битумоидов были обнаружены необычные и редко встречающиеся гопановые углеводороды: серия диагопанов C_{29} — C_{30} , а также другие перегруппированные гопаны состава C_{30} ; 28,30-бисноргопан C_{28} ; серия 25-норгопанов C_{27} — C_{30} .

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследования послужила коллекция (84 образца) аргиллитов и алевролитов юрско-раннемелового возраста из скважин западной части Енисей-Хатангского регионально-го прогиба (рис. 1). Рассмотренные скважины Нанадянская-310, Паютская-1, Пеляткинская-15, Ушаковская-1, Турковская-2 приурочены к одному тектоническому элементу — Мессояхской наклонной гряде [Конторович, 2011]. Изученная коллекция образцов кернового материала была отобрана одним из авторов в 2006—2009 гг.

Аналитическое изучение рассеянного органического вещества пород проведено по схеме, разработанной в ИНГГ СО РАН, которая включает определение концентраций органического углерода в породе ($C_{орг}$); пиролизических характеристик органического вещества (ОВ) пород; выхода хлороформных экстрактов (битумоидов, ХБА) из дробленых пород и их группового состава.

Особое внимание было уделено изучению насыщенной фракции битумоидов на молекулярном уровне методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Содержание $C_{орг}$ (% на породу) определено с помощью экспресс-анализатора АН-7529 методом сжигания в токе кислорода при температуре 1000—1100 °С проб, обработанных 10 %-й соляной кислотой. Пиролизические характеристики (S_1 , S_2 , T_{max}) определялись экспрессным методом в варианте «Рок-Эвал» на приборе Source Rock Analyzer (SR Analyzer, Humble Instruments). Экстракция битумоидов из раздробленных до 0.25 мм пород хлороформом была выполнена при комнатной температуре с применением центрифуги. Извлеченные из пород хлороформные битумоиды очищались от элементарной серы ртутью и разделялись на насыщенные и ароматические углеводороды, бензолные и спиртобензолные смолы, асфальтены.

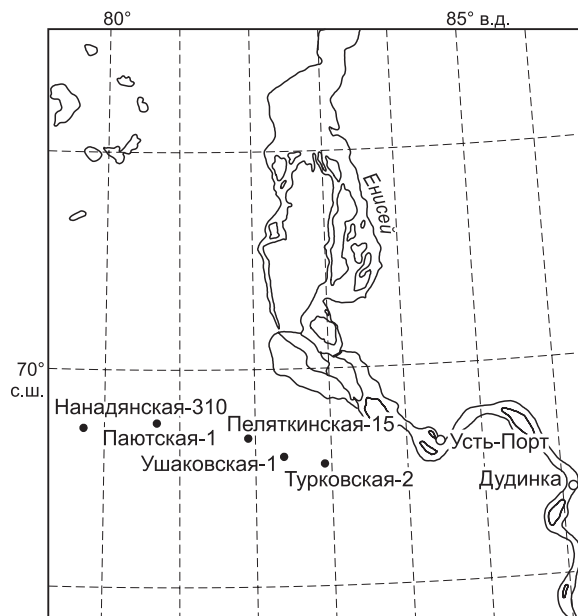
Насыщенная фракция битумоидов исследовалась на хромато-масс-спектрометрической системе, включающей газовый хроматограф 6890 с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N и компьютерной системой (ChemStation) регистрации и обработки информации HPG 1034. Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, импрегнированной фазой HP-5MS. Скорость потока газа-носителя (гелий) 1 мл/мин. Температура испарителя 320 °С; программирование подъема температуры от 100 до 300 °С со скоростью 4 °С/мин с последующей изотермой в течение 30 мин. Ионизирующее напряжение источника 70 эВ, температура источника 220 °С. Идентификация углеводородов осуществлялась путем сравнения с уже известными соединениями из библиотеки Национального института стандартов NIST-05, а также с опубликованными данными.

Определение отражательной способности витринита R_{vt}^0 проведено А.Н. Фоминым (ИНГГ СО РАН) в полированных шлифовках образцов зерна на микроскопе-спектрофотометре МСФП-2 при длине волны 546 нм в иммерсионной среде.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Среди изученных аргиллитов и алевролитов содержание нерастворимого остатка в породах в среднем по 84 образцам составляет 83 %, изменяясь от 75 до 94 % на породу. На рис. 2 приведены графики зависимости содержания органического углерода в породах от глубины по каждой из рассмотренных скважин. Среднее значение концентрации органического углерода по 29 образцам из меловых отложений ниже (0.84 % на породу), чем среднее значение $C_{орг}$ для 55 изученных проб юрских пород (2.10 % на породу). Концентрации органиче-

Рис. 1. Схема расположения скважин Енисей-Хатангского регионально-го прогиба с изученным керновым материалом.



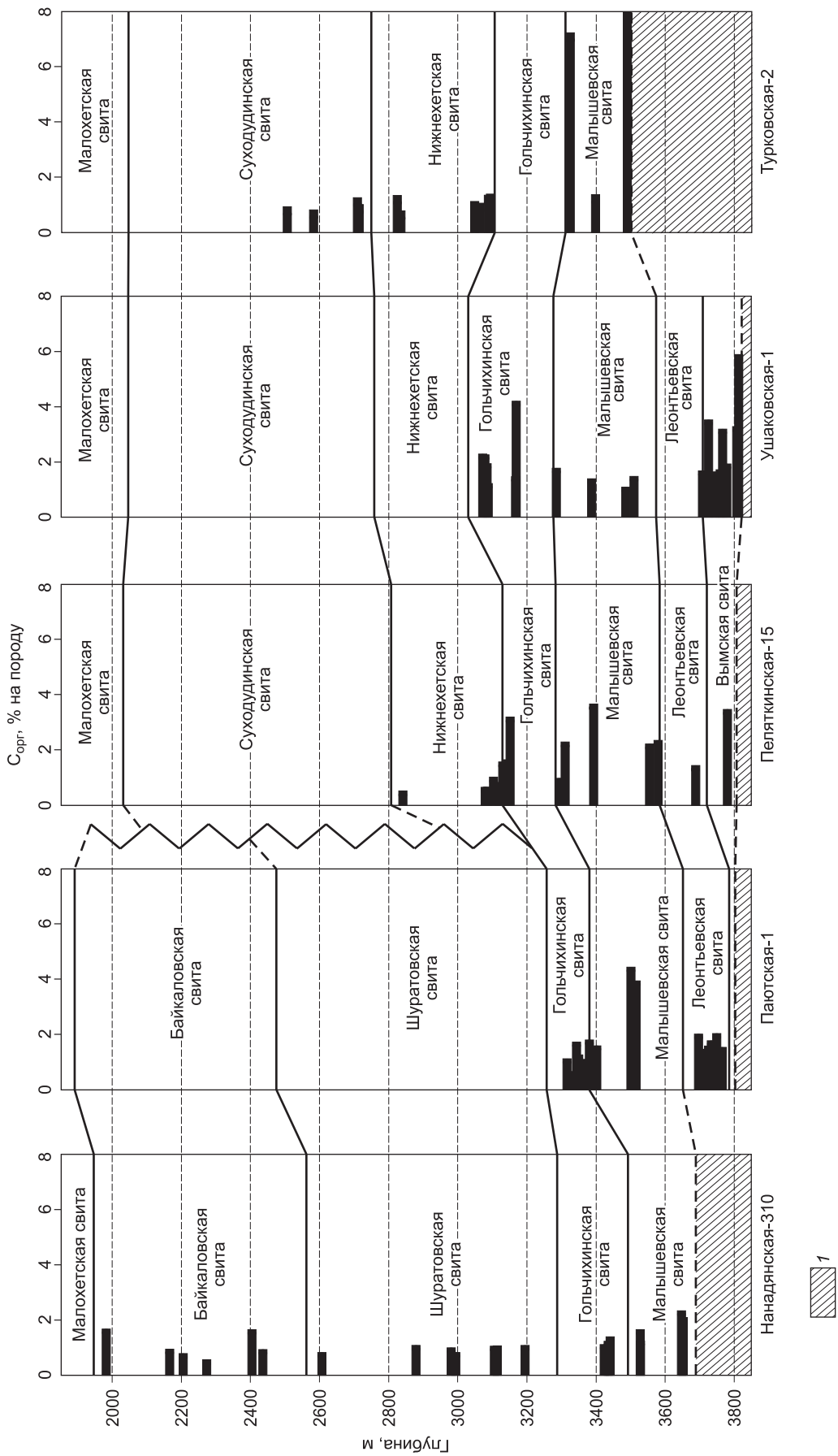


Рис. 2. Изменение содержания органического углерода с глубиной.

1 — отложения не вскрыты.

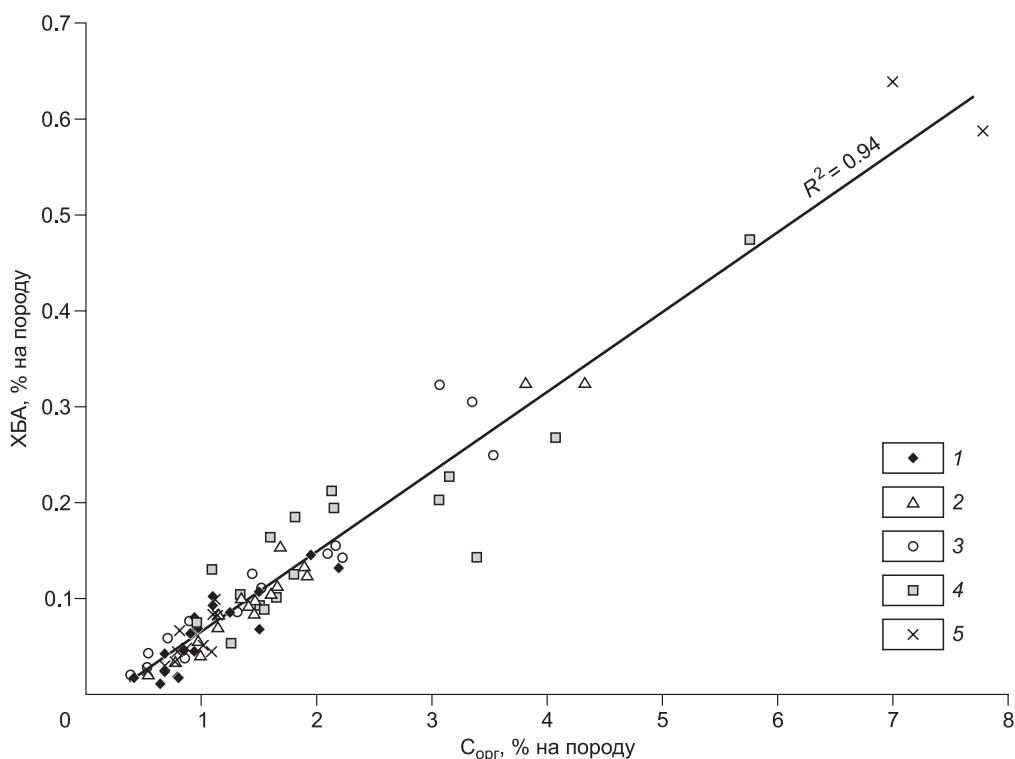


Рис. 3. Диаграмма зависимости содержания битумоида от концентрации органического углерода в породах.

1—5 — скважины: 1 — Нанадянская-310, 2 — Паютская-1, 3 — Пеляткинская-15, 4 — Ушаковская-1, 5 — Турковская-2.

ского углерода достигают максимальных значений 7.00 и 7.78 % на породу в углистых аргиллитах малышевской свиты из скв. Турковская-2.

В исследованных породах с увеличением содержания органического углерода закономерно возрастают и концентрации хлороформенных битумоидов (ХБА) (рис. 3).

Ранее авторами [Ким, Родченко, 2013] для мезозойских отложений Енисей-Хатангского регионального прогиба на основе данных пиролиза, изотопного состава нерастворимого органического вещества пород и распределения стандартного, обычно использующегося набора биомаркерных параметров (распределение нормальных алканов, гомологов стеранов C_{27} , C_{28} и C_{29} , отношение низкомолекулярных C_{19} — C_{20} и среднемолекулярных C_{23} — C_{26} трицикланов, отношение гомогпанов C_{35}/C_{34} и пристана к фитану и др.) были определены тип исходного органического вещества, условия его преобразования в диагенезе и степень зрелости. Значительная примесь аквагенного (планктонно-бактериогенного) органического вещества была выявлена в образцах гольчихинской свиты в скважинах Пеляткинская-15, Ушаковская-1, а также в низах нижнехетской свиты в скважинах Пеляткинская-15 и Турковская-2. Было установлено, что все изученные образцы как с террагенным, связанным с липидами высшей наземной растительности, так и аквагенным типом органического вещества образовывались при интенсивных окислительных преобразованиях в диагенезе, обусловленных мелководно-морскими условиями осадконакопления.

Автохтонность битумоидов. Результаты проведенного исследования позволяют предполагать, что изученные в настоящей работе битумоиды являются автохтонными (сингенетичными). Ранее В.А. Успенским [1975] отмечалось, что в условиях присутствия аллохтонных, вторичных битумоидов (эпибитумоидов) в низких концентрациях, не поддающихся выявлению по внешним признакам как элемент неоднородности, не существует абсолютных критериев их выделения. Наличие аллохтонных битумоидов можно диагностировать по отклонению величин некоторого набора параметров, относящихся к разным видам характеристик, от некой средней для данной совокупности нормы. Для каждой скважины были рассмотрены изменения с глубиной содержания битумоидного коэффициента β (рассчитанного в % на органическое вещество пород), пиролитических параметров PI (индекс продуктивности, равный $S_1/(S_1 + S_2)$) и T_{max} , а также различные биомаркерные показатели зрелости органического вещества. На рис. 4 в качестве примера приведены диаграммы зависимости различных геохимических показате-

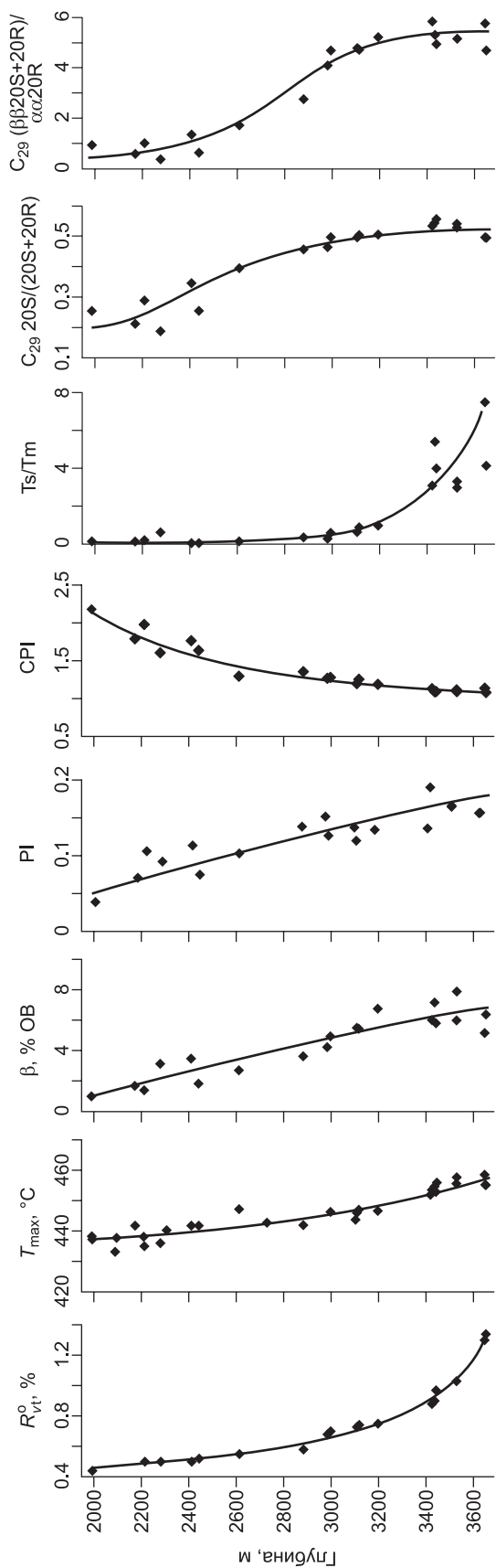


Рис. 4. Изменение геохимических показателей с глубиной в скв. Нанадянская-310.

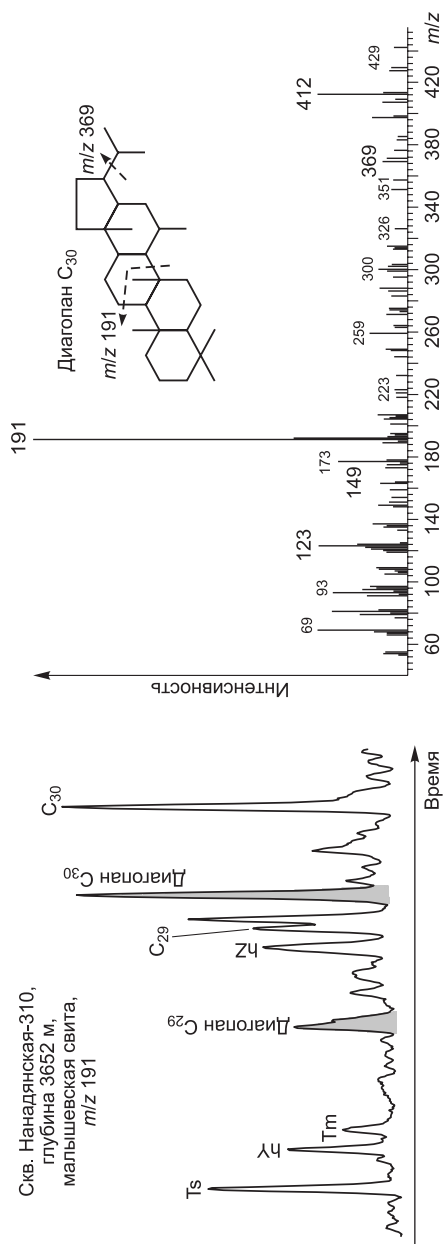


Рис. 5. Масс-фрагментограмма битумоида по m/z 191 и масс-спектр диагопана C_{30} .

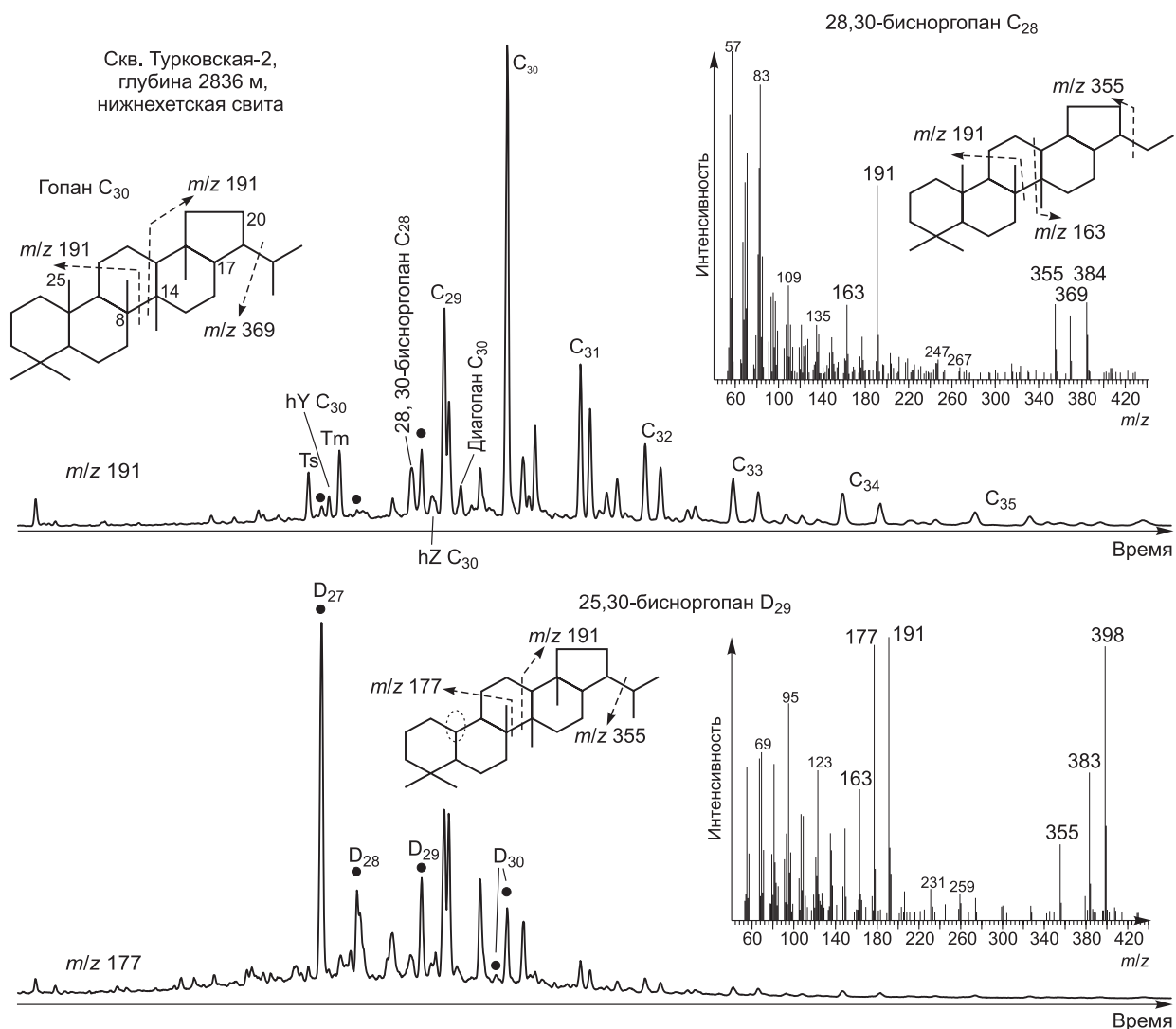


Рис. 6. Масс-фрагментограммы по m/z 191 и 177 и масс-спектры 28,30-бисноргопана C_{28} и 25,30-бисноргопана C_{29} .

Ts — триснорнеогопан, Tm — трисноргопан; hY C_{30} , hZ C_{30} — перегруппированные гопаны состава C_{30} ; C_n — серия $\alpha\beta$ -гопанов; D_n — серия 25-норгопанов.

лей от глубины в скв. Нанадянская-310. Величины рассмотренных нами параметров зависят помимо возможности присутствия в ОВ примеси перемещенных, вторичных битуминозных веществ от: концентрации органического вещества, типа ОВ, степени катагенеза. Разрез скв. Нанадянская-310 является наиболее показательным, так как органическое вещество пород содержится в наиболее узком интервале значений ($C_{орг} = 0.42—2.19\%$ на породу), относится к одному типу (гумусовому или террагенному) и образцы керна отобраны равномерно из большого интервала глубин (от 1986 до 3651 м). То, что приведенные на рис. 4 геохимические параметры закономерно возрастают с глубиной залегания пород (индекс нечетности нормальных алканов CPI убывает), т. е. зависят только от катагенеза ОВ пород, косвенно подтверждает автохтонный характер изучаемых битумоидов. Кроме того, для проб пород, содержащих аллохтонные битумоиды, типичны бимодальный характер пирогамм в зоне S_2 и в большинстве случаев проявление эффекта Эспиталье, выражающегося в аномально низких значениях T_{max} [Peters, 1986; Лопатин, Емец, 1987]. Данные пиролитических исследований пород коллекции позволяют считать, что изученные в настоящей работе образцы не содержат примеси аллохтонных компонентов.

Гопановые углеводороды в исследованных 84 образцах содержатся в количестве 57—89 % на сумму терпанов (в среднем 79 %). Максимум распределения углеводородов гопанового ряда приходит-

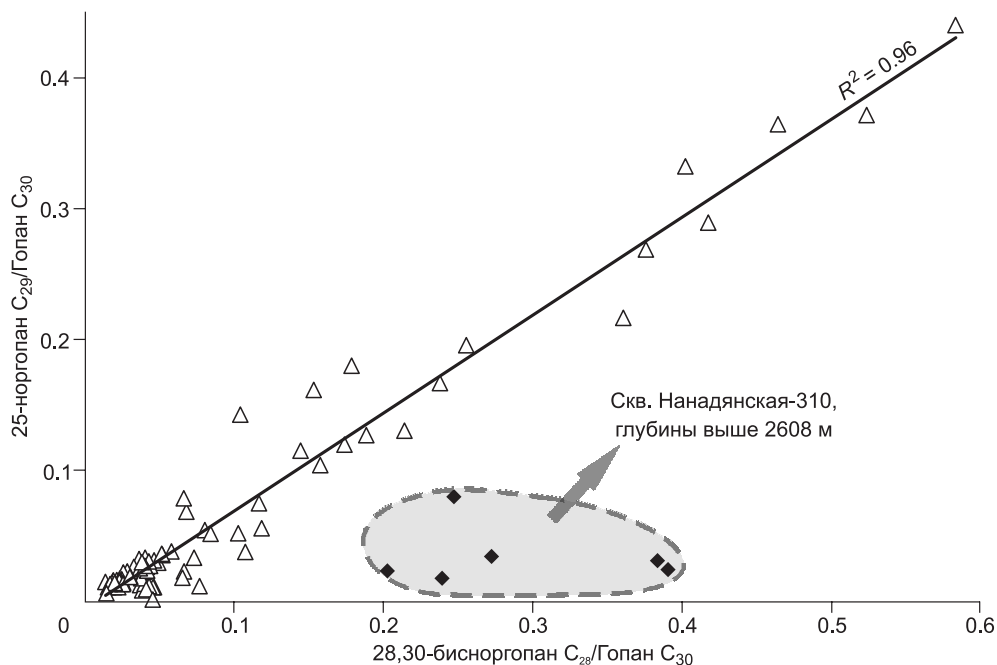


Рис. 7. Взаимосвязь между содержанием 25-норгопана состава C_{29} и 28,30-бисноргопана C_{28} .

ся на $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -гопан состава C_{30} . Его содержание изменяется от 27 до 50 % на сумму всех идентифицированных гопановых углеводородов. Более низкие концентрации $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -гопана состава C_{30} (9—26 % на сумму гопанов) выявлены в образцах с площадей Ушаковская (вымская свита), Паютская (леонтьевская свита) и Нанадянская (малышевская свита). В этих образцах в повышенных концентрациях (12—32 % на сумму гопанов) зафиксирован гопан с перегруппированной структурой $17\alpha(H)$ - 15α -метил-27-норгопан — диагопан C_{30} (рис. 5). Значения отношения диагопана C_{30} к гопану C_{30} в первой группе образцов варьируют от 0.03 до 0.41, во второй — от 0.53 до 3.46. Во всех образцах изученной коллекции помимо диагопана состава C_{30} был обнаружен его низкомолекулярный гомолог — диагопан C_{29} .

Среди гопановых углеводородов-битумоидов из юрско-меловых отложений Енисей-Хатангского регионального прогиба также были идентифицированы редко встречающиеся перегруппированные гопаны состава C_{30} (обозначены hY и hZ на рис. 5). Первый рано элюирующийся перегруппированный гопан hY состава C_{30} фиксируется на масс-хроматограммах по m/z 191 между трисноргопанами Ts и Tm, тогда как второй перегруппированный гопан hZ выходит перед $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -30-норгопаном (адиантаном C_{29}). Значение отношения концентраций перегруппированного гопана hY состава C_{30} к $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -гопану состава C_{30} равно 0.01—1.36. Содержание перегруппированного гопана hZ состава C_{30} ниже, значение отношения hZ/C_{30} составляет 0.02—0.69.

В изученных битумоидах с органическим веществом террагенного типа был идентифицирован 28,30-бисноргопан состава C_{28} , для которого характерна высокая интенсивность иона m/z 355 (рис. 6) [Nytoft et al., 2000]. Совместно с 28,30-бисноргопаном C_{28} в битумоидах выявлено присутствие серии 25-норгопанов (также называемых 10-десметилгопаны). Серия идентифицированных в настоящем исследовании 25-норгопанов, включающая в себя углеводороды состава C_{27} — C_{30} , хорошо видна на масс-хроматограммах по m/z 177 (см. рис. 6). Спектры этих углеводородов идентичны и совпадают с соответствующими спектрами, опубликованными в литературе [Philp, 1985]. Несмотря на присутствие 25-норгопанов распределение нормальных алканов не имеет никаких признаков биodeградации, и по всем битуминологическим и пиролитическим характеристикам органическое вещество пород является автохтонным. Среди 25-норгопанов, определяемых в настоящей работе, преобладает 25-норгопан C_{29} , содержание других членов гомологического ряда ниже. За исключением пород из скв. Нанадянская-310, залегающих выше глубин 2608 м, при увеличении концентрации 28,30-бисноргопана увеличивается и содержание 25-норгопанов (рис. 7).

Для гомогопанов изученных битумоидов характерно уменьшение концентраций с увеличением молекулярного веса. Значение отношения гомогопанов C_{35}/C_{34} изменяется от 0.29 до 0.51.

ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ГОПАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Диагопаны. Считается, что диагопан продуцируется бактериями в осадках, содержащих глины и отлагающихся в окислительных и субокислительных условиях [Moldowan et al., 1991; Peters et al., 2005]. О захоронении органического вещества исследуемых юрско-меловых битумоидов при достаточно интенсивных окислительных преобразованиях в диагенезе также свидетельствуют значения отношения гомопапанов C_{35}/C_{34} , меньшие единицы. На рис. 8 приведены диаграммы зависимости отношения диагопан C_{30} /гопан C_{30} от биомаркерного параметра зрелости органического вещества отношения трисноргопанов состава C_{27} (Ts/Tm) и от пиролитического параметра катагенеза T_{max} , показывающие, что перегруппированные углеводороды из серии 17α -диагопанов термодинамически более стабильны, чем соответствующие углеводороды из серии 17α -гопанов. Из этого следует, что отношение диагопан C_{30} /гопан C_{30} можно использовать для диагностики степени окисленности органического вещества при осадконакоплении только для отложений с органическим веществом, находящимся на одном уровне термической преобразованности.

Необычные перегруппированные гопапы состава C_{30} . Ранее Дж.М. Трендел с соавторами [Trendel et al., 1993] обнаружили необычную серию пентациклических тритерпеноидов состава C_{27} — C_{35} в некоторых биодеградированных нефтях, экстрагированных из песчаников (Конго, Центральная Африка), которые были определены как $C(14a)$ -гомо-26-нор- 17α -гопаны. Эти молекулы содержат углеродное кольцо C с семью атомами углерода. Изучение битумоидов из юрско-меловых отложений Енисей-Хатангского регионального прогиба выявило наличие только гомолога состава C_{30} (hZ). Последний был идентифицирован совместно с диагопанами C_{29} и C_{30} в нефтях Северного моря [Nytoft, Bojesen-Koefoed, 2001]. Происхождение углеводорода-биомаркера hZ и его гомологов до сих пор остается неизвестным [Peters et al., 2005]. Дж.М. Трендел считает маловероятным, что эти углеводороды синтезируются бактериями [Trendel et al., 1993]. Он предполагает, что перегруппированные углеводороды серии hZ образуются вследствие окисления метильной группы при $C-8$ до спирта либо в водной толще, либо на стадии раннего диагенеза, с последующей перегруппировкой и миграцией углерода между $C-8$ и $C-14$. Полученное в результате расширенное C -кольцо с семью атомами углерода существенно повышает термическую и биологическую устойчивость этих углеводородов по сравнению с обычными 17α -гопанами.

Структура другого рано элюирующегося перегруппированного гопана hY C_{30} точно до сих пор не установлена, однако Х.П. Нитофтом с соавторами было высказано предположение, что она соответствует 9,15-диметил-25,27-бисноргопану [Nytoft et al., 2007]. Источник этого углеводорода-биомаркера и механизм его образования еще неизвестны. Первое упоминание об этом углеводороде встречается в публикации Н. Телнаеса с соавторами, обнаружившими неизвестную новую серию рано элюирующихся перегруппированных гопанов состава C_{29} — C_{31} совместно с серией диагопанов C_{29} — C_{32} в нефтях бассейна Досео (Чад, Центральная Африка), образовавшихся в озерных пресноводных условиях из органического вещества терригенных пород [Telnaes et al., 1992]. Этими же авторами в 1996 г. опубликована работа, содержащая сведения о факте идентификации серии рано элюирующихся гопанов состава C_{27} , C_{29} — C_{35} совместно с диагопанами в аргиллитах и мергелях тоарского возраста в Северной Италии [Farrimond, Telnaes, 1996]. Перегруппированный гопан hY C_{30} был обнаружен в нефтях северо-западного побережья Австралии. В работе [George et al., 1997] были исследованы флюидные включения в минералах и экстракты из нефтенасыщенных песчаников из скв. Джабиру-1А (Тиморское море, побережье Австралии). С. Джорджем с соавторами был сделан вывод, что их источником являлось органическое вещество среднерхнеюрских аргиллитов, захоронившееся в окислительных—субокислительных условиях [George et al., 1997]. Перегруппированный гопан состава C_{30} был идентифицирован в озерных нефтях Таримской платформы (северо-запад Китая), органическое вещество которых происходит от высшей наземной растительности нефтепроизводящих триасово-юрских аргиллитов с прослоями углей [Zhu, 2001]. Китайские исследователи предположили, что значительные количества перегруппированных гопанов hY C_{27} и C_{29} — C_{35} , также обнаруженных ими в юрских озерных нефтях Сичуанского бассейна (юго-восток Китая) [Zhu et al., 2007], связаны с катагенно зрелым органическим веществом нефтегазопроизводивших пород терригенного состава, формировавшихся в субокислительных обстановках в диагенезе.

Позднее перегруппированные гопапы hZ и hY состава C_{30} были идентифицированы в нефтях оз. Байкал, имеющих возраст не древнее меловой эпохи и генетически связанных с живым веществом озерных организмов и высшей наземной растительности [Каширцев и др., 2006; Конторович и др., 2007]. Авторы указывают на присутствие диагопана C_{30} наряду с другими биомаркерными показателями, свидетельствующими об окислительных условиях в диагенезе. Также рано элюирующиеся перегруппированные гопапы определены С. Мркич с соавторами в отложениях верхнего миоцена в юго-восточной части Паннонского бассейна (Банатская депрессия) [Mrkic et al., 2011]. Эти исследователи отмечают, что перегруппированные гопапы типичны для органического вещества, сформированного в окислительной обстановке (наличие диагопанов) в пресной или слабосоленой воде в озерных и дельтовых обста-

новках, и обнаружены как в карбонатных, так и в терригенных отложениях. Содержание перегруппированных гопанов не зависит от типа органического вещества, однако связано с параметрами термической преобразованности органического вещества [Mrkic et al., 2011].

Проведенные нами исследования подтверждают зависимость содержания перегруппированных гопанов состава C_{30} от степени зрелости органического вещества пород (рис. 9). Ранее П. Фарримонд и

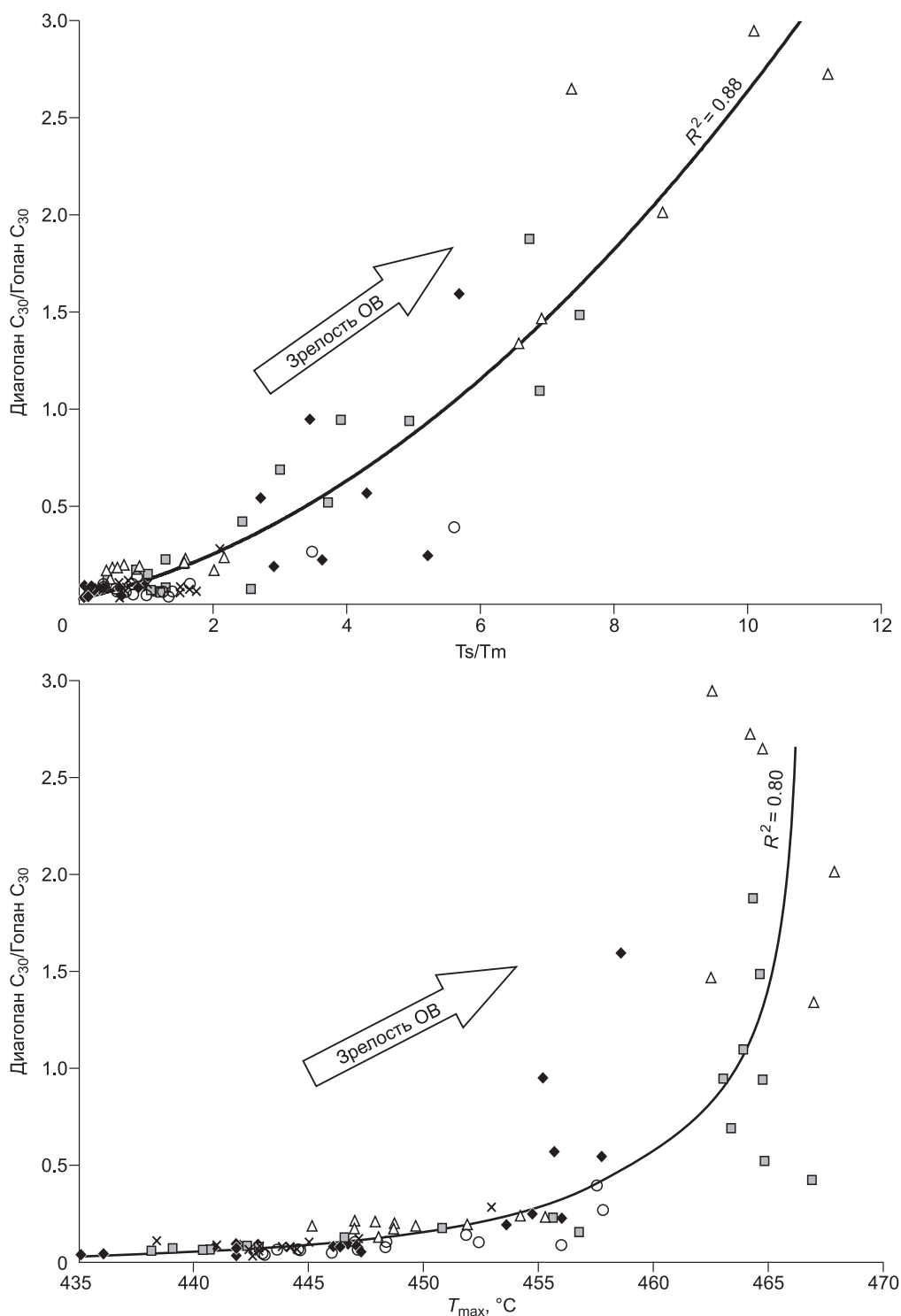


Рис. 8. Диаграмма зависимости значений отношения диагопан C_{30} /гопан C_{30} от отношения T_s/T_m и T_{max} .

Усл. обозн. см. на рис. 3.

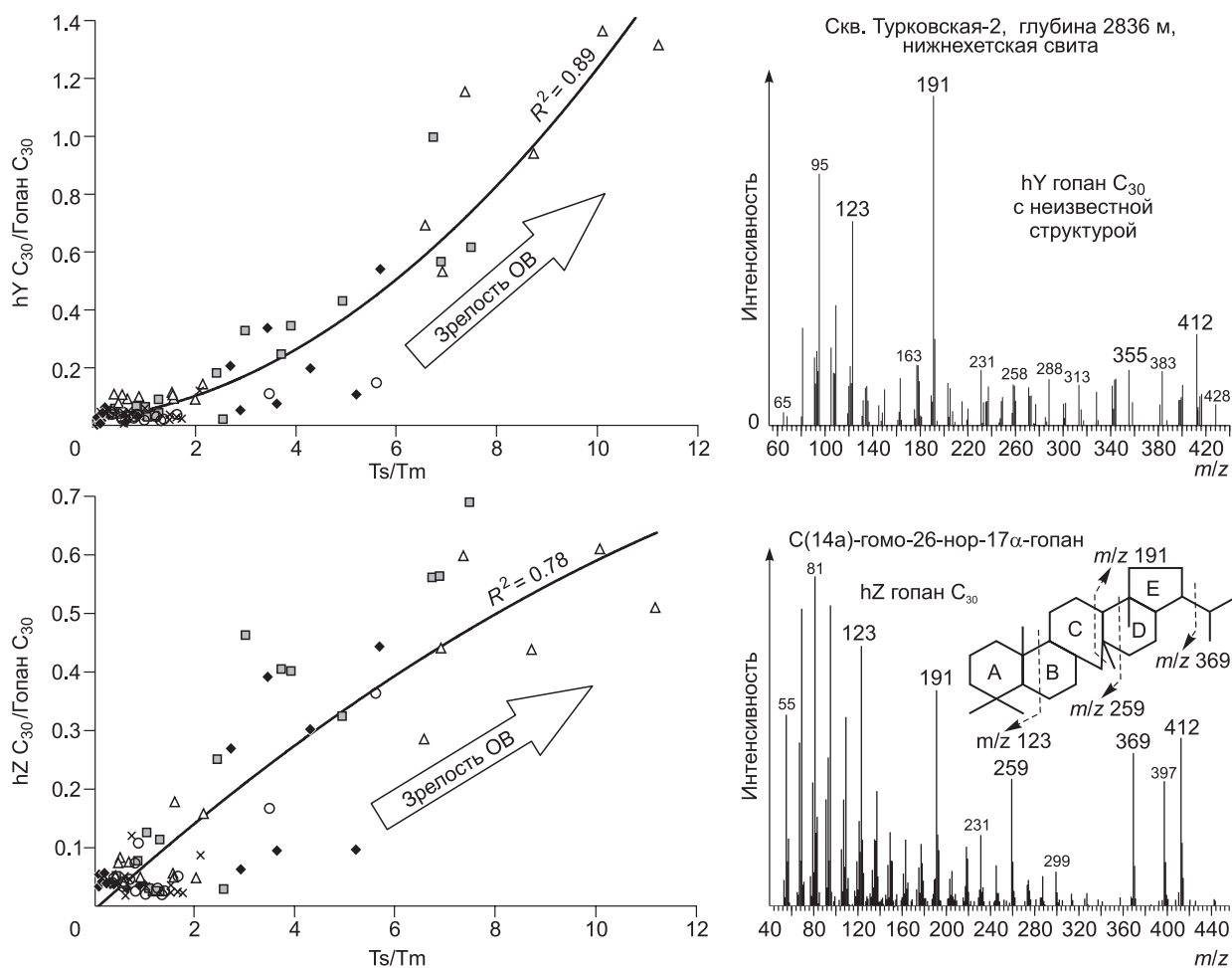


Рис. 9. Диаграммы зависимости значений отношения перегруппированных гопанов $hY C_{30}$ и $hZ C_{30}$ к гопану C_{30} от отношения Ts/Tm и масс-спектры перегруппированных гопанов.

Усл. обозн. см. на рис. 3.

Н. Телнаес [Farrimond, Telnaes, 1996] обращали внимание на существование прямой зависимости между содержанием перегруппированных $hY C_{30}$ и диагопана C_{30} в породах, объясняя этот факт происхождением этих углеводородов из одних и тех же предшественников. На исследованной нами выборке эта зависимость подтверждается (коэффициент детерминации составляет 0.98). Однако мы полагаем, что эта зависимость не прямая, а косвенная, так как показано, что содержание обоих углеводородов зависит от степени зрелости органического вещества. Таким образом, из анализа литературных и полученных нами данных следует, что необычные перегруппированные гопаны встречаются вместе с диагопанами в ОВ, образовывавшемся при окислительных и субокислительных условиях осадконакопления. Новые биомаркерные параметры $hY C_{30}/\text{гопан } C_{30}$ и $hZ C_{30}/\text{гопан } C_{30}$ можно использовать наряду с общепринятыми биомаркерными показателями (CPI, Ts/Tm , стерановые коэффициенты) для уточнения оценки преобразованности органического вещества пород и нефтей.

28-норгопаны. Ранее Х.П. Нитофт с соавторами обнаружили полную серию 28-норгопанов (C_{26} и $C_{28}-C_{34}$) в нефтях и органическом веществе пород в Западной Гренландии и в Северном море [Nytoft et al., 2000]. Они полагают, что 28,30-бисноргопан имеет других особенных предшественников, в отличие от остальных гомологов в ряду. Появление этого биомаркера обычно связывают с существованием специфичных бактерий на ранних стадиях преобразования ОВ [Peters et al., 2005]. Однако такие организмы до сих пор не найдены и происхождение 28,30-бисноргопанов остается под вопросом.

25-норгопаны. В настоящей работе впервые идентифицирована в битумоидах из аргиллитов юрско-мелового возраста Енисей-Хатангского регионального прогиба серия 25-норгопанов. Обычно 25-норгопаны обнаруживают в нефтях и связывают их происхождение с процессами биodeградации [Ре-

ters et al., 2005]. Даже при присутствии неизменных нормальных алканов в нефти при наличии 25-норгопанов геохимическая интерпретация зачастую сводится к предположению, что было несколько этапов заполнения резервуара, т. е. была подпитка новой порцией небиодegradированных нефтидов. Впервые факт обнаружения 25-норгопанов в органическом веществе пород (совместно с 28,30-бисноргопаном и 25,28,30-трисноргопаном, как и в нашем случае) был опубликован в 1985 г. [Noble et al., 1985]. Однако авторы предположили, что обнаруженные в девонских сланцах Западной Австралии 25-норгопаны являются вторичными по отношению к породе и были привнесены в нее при переотложении более древних образований, содержащих биодegradированное органическое вещество [Noble et al., 1985]. Чуть позднее вышла публикация с сообщением об обнаружении 25-норгопанов в миоценовых сланцах на месторождении Мидвей-Сансет (Калифорния) [Curiale et al., 1985]. В этих образцах отсутствовали нормальные алканы и был идентифицирован 28,30-бисноргопан. Авторы объяснили наличие 25-норгопанов в автохтонных битумоидах пород микробальной деградацией органического вещества на ранних стадиях диагенеза [Curiale et al., 1985]. На настоящий момент существует целый ряд публикаций, сообщающих о несомненном обнаружении 25-норгопанов в органическом веществе пород [Blanc, Connan, 1992; Chosson et al., 1992; Bao, 1997; Cao et al., 2008]. Для геологических объектов, расположенных на территории России, такие данные приводятся впервые. Происхождение 25-норгопанов не выяснено. Выдвигаются три гипотезы относительно возможных путей их происхождения: 1) микробальное деметилирование гопанов в 25-норгопаны путем отрыва метильной группы у атома C-10; 2) относительное обогащение, т. е. 25-норгопаны (или их предшественники) синтезируются микробными микроорганизмами наряду с гопанами, но в дальнейшем в результате вторичных процессов, например биодegradации, происходит относительное обогащение 25-норгопанами по сравнению с менее устойчивыми гопанами; 3) микробное происхождение из гопанов в диагенезе (однако 25-норгопаны в микроорганизмах до сих пор не обнаружены и их не смогли получить в результате биодegradации в лабораторных условиях) [Blanc, Connan, 1992; Chosson et al., 1992; Peters et al., 2005; Cao et al., 2008]. Первая гипотеза подтверждается тем фактом, что распределение гомологов из серии 25-норгопанов зачастую коррелируется с распределением $\alpha\beta$ -гопанов — при максимальных содержаниях гопана состава C₃₀, среди 25-норгопанов в максимальных концентрациях присутствует 25-норгопан состава C₂₉ и т.д. [Peters et al., 2005; Wang et al., 2013]. На исследованном в настоящей работе объекте зависимость между содержанием гомологов 25-норгопанов и $\alpha\beta$ -гопанов не выявлена. Можно предполагать, что 25-норгопаны происходят из бактерий, существующих при определенных специфических условиях во время диагенеза осадков.

П. Чоуссон с соавторами в результате анализа банка данных по биомаркерам обнаружили более 60 автохтонных битумоидов, содержащих 25-норгопаны, в породах из таких регионов, как Габон и Конго (Центральная Африка), Северное море (Англия и Норвегия) [Chosson et al., 1992]. Ими отмечено, что

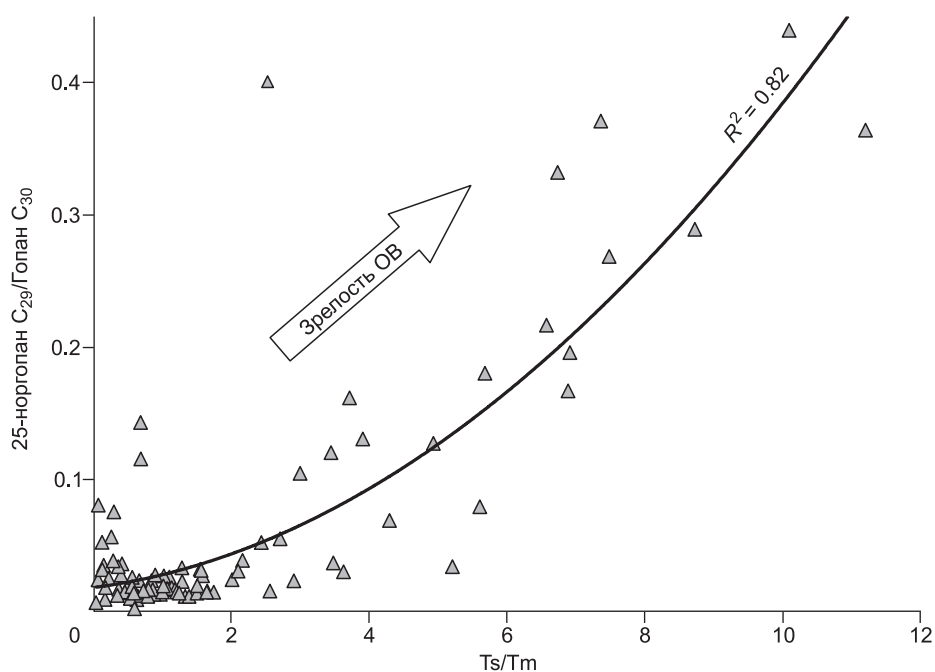


Рис. 10. Диаграмма зависимости значений отношения 25-норгопана состава C₂₉ к гопану C₃₀ от отношения Ts/Tm.

обычно 25-норгопаны присутствуют в незначительных количествах, осложняющих их идентификацию (за исключением глинистых известняков Пуэнт-Нуар, Конго, с незрелым органическим веществом, в которых в значительных концентрациях содержатся 25,28,30-трисноргопан, 28,30-бисноргопан и 25-норгопаны состава C_{28} и C_{29}). В результате обобщения П. Чоуссоном с коллегами был сделан вывод, что 25-норгопаны встречаются в глинистых породах, образовавшихся при окислительных условиях и значительном вкладе обломочного материала [Chosson et al., 1992]. Дж. Чао с соавторами зафиксировали высокие концентрации 25-норгопанов в Китае (бассейн Цайдам) в отложениях, сформировавшихся в анаэробных лагунных обстановках [Cao et al., 2008].

Из диаграммы, представленной на рис. 10, видно, что с увеличением катагенеза органического вещества отложений возрастают значения отношения концентраций 25-норгопана состава C_{29} к гопану состава C_{30} , что свидетельствует о большей термодинамической стабильности 25-норгопанов по сравнению с гопанами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на геологическом объекте, расположенном на территории России, впервые зафиксирован факт присутствия 25-норгопанов в органическом веществе пород. Ввиду того, что литературные данные о типах обстановок, в которых встречается серия 25-норгопанов в битумоидах пород, весьма немногочисленны и противоречивы, требуются дальнейшие тщательные, системные исследования. Рассмотренные необычные и редко встречающиеся гопановые углеводороды могут быть использованы для проведения генетической корреляции между органическим веществом пород и нефтидами. Предложено использовать отношение содержаний рано элюирующихся перегруппированных гопанов состава C_{30} к гопану C_{30} в качестве показателей термической преобразованности органического вещества.

В дальнейшем планируется расширить район исследования для подтверждения выявленных закономерностей распределения гопановых углеводородов на более представительной коллекции битумоидов пород, а также идентифицировать редко встречающиеся гопаны в нефтях Енисей-Хатангского регионального прогиба.

Авторы работы выражают глубокую признательность учителю, наставнику академику А.Э. Конторовичу за внимание, проявленное к работе, и благодарят сотрудников ИНГГ СО РАН за содействие в выполнении аналитических работ.

Работа выполнена в рамках фундаментальных исследований по программам РАН и при поддержке гранта НШ-402.2014.5.

ЛИТЕРАТУРА

Каширцев В.А., Конторович А.Э., Москвин В.И., Данилова В.П. Терпаны нефтепроявлений озера Байкал // Нефтехимия, 2006, т. 46, № 4, с. 243—250.

Ким Н.С., Родченко А.П. Органическая геохимия и нефтегазогенерационный потенциал юрских и меловых отложений Енисей-Хатангского регионального прогиба // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (8), с. 1236—1252.

Конторович А.Э., Каширцев В.А., Москвин В.И., Бурштейн Л.М., Земская Т.И., Костырева Е.А., Калмычков Г.В., Хлыстов О.М. Нефтегазоносность отложений озера Байкал // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (12), с. 1346—1356.

Конторович В.А. Тектоника и нефтегазоносность западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (8), с. 1027—1050.

Лопатин Н.В., Емец Т.П. Пиролиз в нефтегазовой геохимии. М., Наука, 1987, 144 с.

Меленевский В.Н. Методические рекомендации по применению пиролитического метода в органической геохимии. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1985, 41 с.

Петров А.А. Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 263 с.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 502 с.

Уриссон Г., Альбрехт П., Ромер М. Микробное происхождение горючих ископаемых // В мире науки, 1984, № 10, с. 18—26.

Успенский В.А. Методы битуминологических исследований. Задачи исследований и пути их разработки. Л., Недра, 1975, 320 с.

Bao J.P. 25-Norhopane series in the unbiodegraded oil and the source rocks // Chin. Sci. Bull., 1997, v. 42, p. 1388—1391.

Blanc P., Connan J. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study // Org. Geochem., 1992, v. 18, p. 813—828.

Cao J., Hu K., Wang K., Bian L., Liu Y., Yang S., Wang L., Chen Y. Possible origin of 25-norhopanes in Jurassic organic-poor mudstones from the northern Qaidam Basin (NW China) // Org. Geochem., 2008, v. 39, p. 1058—1065.

Chosson P., Connan J., Dessort D., Lanau C. In Vitro biodegradation of steranes and terpanes: A clue to understanding geological situation // Biological markers in sediments and petroleum. Prentice-Hall, New Jersey, 1992, p. 320—349.

Curiale J.A., Cameron D., Davis D.V. Biological marker distribution and significance in oils and rocks of the Monterey Formation, California // Geochim. Cosmochim. Acta, 1985, v. 49, p. 271—288.

Farrimond P., Telnaes N. Three series of rearranged hopanes in Toarcian sediments (northern Italy) // Org. Geochem., 1996, v. 25, p. 165—177.

George S.C., Greenwood P.F., Logan G.A., Quezada R.A., Pang L.S.K., Lisk M., Krieger F.W., Eadington P.J. Comparison of palaeo oil charges with currently reservoir hydrocarbons using molecular and isotopic analyses of oil-bearing fluid inclusions: Jabiru oil field, Timor Sea // APPEA J., 1997, v. 37, p. 490—504.

Moldowan J.M., Fago F.J., Carlson R.M., Young D.C., Duyne G.V., Clardy J., Schoell M., Pillinger C.T., Watt D.S. Rearranged hopanes in sediments and petroleum // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, v. 55, p. 3333—3353.

Mrkic S., Stojanovic K., Kostic A., Nytoft H.P., Sajnovic A. Organic geochemistry of Miocene source rocks from the Banat Depression (SE Pannonian Basin, Serbia) // Org. Geochem., 2011, v. 42, p. 655—677.

Noble R., Alexander R., Kagi R.I. The occurrence of bisnorhopane, trisnorhopane and 25-norhopanes as free hydrocarbons in some Australian shales // Org. Geochem., 1985, v. 8, p. 171—176.

Nytoft H.P., Bojesen-Koefoed J.A. 17 α ,21 β (H)-hopanes: natural and synthetic // Org. Geochem., 2001, v. 32, p. 841—856.

Nytoft H.P., Bojesen-Koefoed J.A., Christiansen F.G. C₂₆ and C₂₈₋₃₄ 28-norhopanes in sediments and petroleum // Org. Geochem., 2000, v. 31, p. 25—39.

Nytoft H.P., Lund K., Corleone Jorgensen T.K., Thomsen J.V., Wendel Sorensen S., Lutnaes B.F., Kildahl-Andersen G., Johansen J.E. Identification of an early-eluting hopane series. Synthesis from hop-17(21)-enes and detection of intermediates in sediments // The 23rd International Meeting on Organic Geochemistry, Torquay, England, 9th—14th September 2007. Book of Abstracts, 23rd IMOG, Torquay, 2007, p. 1017—1018.

Peters K.E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis // AAPG Bull., 1986, v. 70, p. 318—329.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. 2nd ed. New York, Cambridge University Press, 2005, 1155 p.

Philp R.P. Fossil fuel biomarkers. Application and spectra. Amsterdam, Elsevier, 1985, v. 23, 294 p.

Telnaes N., Isaksen G.H., Farrimond P. Unusual triterpane distributions in lacustrine oils // Org. Geochem., 1992, v. 18, p. 785—789.

Trendel J.M., Graff R., Wehrung P., Albrecht P., Dessort D., Connan J. C(14a)-Homo-26-nor-17 α -hopanes, a novel and unexpected series of molecular fossils in biodegraded petroleum // J. Chem. Soc. (London), Chemical Communications, 1993, p. 461—463.

Wang G., Wang T.-G., Simoneit B.R.T., Zhang L. Investigation of hydrocarbon biodegradation from a downhole profile in Bohai Bay Basin: Implications for the origin of 25-norhopanes // Org. Geochem., 2013, v. 55, p. 72—84.

Zhu Y. Geochemical characteristics of different kinds of crude oils in the Tarim basin, northwest China // Chin. J. Geochem., 2001, v. 20, p. 73—87.

Zhu Y., Hao F., Zou H., Cai X., Luo Y. Jurassic oils in the central Sichuan basin, southwest China: Unusual biomarker distribution and possible origin // Org. Geochem., 2007, v. 38, p. 1884—1896.

*Рекомендована к печати 30 июня 2015 г.
А.Э. Конторовичем*

*Поступила в редакцию
1 апреля 2015 г.*