

ГЕОХИМИЯ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ, АЛКИЛТОЛУОЛОВ И 2-МЕТИЛ-2-(4,8,12-ТРИМЕТИЛТРИДЕЦИЛ)ХРОМАНОВ В ПОРОДАХ НИЖНЕПЕРМСКОЙ СОЛЯНОЙ ТОЛЩИ ВЕРХНЕПЕЧОРСКОГО БАССЕЙНА

© 2021 г. С. Н. Шанина^а*, Н. С. Бурдельная^а, Д. А. Бушнев^а, О. В. Валяева^а, О. О. Игнатович^б

^аИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

^бООО “Полярноуралгеология”, ул. Громова, 75, Сыктывкар, 167000 Россия

*e-mail: shanina@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 03.07.2020 г.

После доработки 09.12.2020 г.

Принята к публикации 19.12.2020 г.

Приведены данные по составу и распределению алкилбензолов, алкилтолуолов и 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)хроманов (МТТХ) в ароматической фракции битумоидов, выделенных из алевро-глинистых и соляных пород нижнепермского возраста Верхнепечорского бассейна калийно-магниевого солей (Якшинское месторождение). Исследования показали широкое распространение алкилбензолов и алкилтолуолов в условиях повышенной солености (стадии садки галита и сильвина) при невысокой зрелости ОБ. Выявленные по разрезу неоднородности молекулярно-массового распределения *n*-алкилбензолов и *n*-алкилтолуолов связаны с доминированием различных биологических предшественников (галофильные археи, празиофиты, планктонные водоросли и т.д.) в ходе накопления соляной толщи Верхнепечорского бассейна. Полученные данные подтвердили, что в гиперсоленых обстановках осадконакопления среди *n*-алкилбензолов наблюдается доминирование гексадецилбензола (C₂₂). В породах Верхнепечорского соленосного бассейна установлено присутствие фитанилбензола и фитанилтолуола. Выявлено, что максимальные содержания фитанилбензола соответствуют повышенным содержаниям фитана и гексадецилбензола, что, возможно, указывает на их единый источник происхождения и позволяет рассматривать данные соединения как индикаторы повышенной солености обстановок осадконакопления. Обнаружение в высоких концентрациях 5,7,8-триметил-МТТХ при незначительных содержаниях монометил-МТТХ и диметил-МТТХ свидетельствует о том, что формирование пласта подстилающей каменной соли шло при поступлении в эвапоритовый бассейн значительных количеств пресных вод.

Ключевые слова: соленосный бассейн, ароматические углеводороды, алкилбензолы, алкилтолуолы, фитанилбензол, 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)хроманы

DOI: 10.31857/S0016752521090053

ВВЕДЕНИЕ

Одними из важнейших и широко распространенных ароматических компонентов ископаемого органического вещества (ОВ) и нефтей являются длинноцепочечные алкилбензолы (АБ) с числом углеродных атомов в молекуле выше C₁₂. В составе ОБ и нефтей встречаются АБ, как с нормальной, так и с изопреноидной алкильной цепью. Среди изоалкилбензолов различают два типа соединений – АБ, у которых алкильный заместитель связан с углеродным скелетом фитана – фитанилбензол и его метил- и диметилзамещенные гомологи (Sinninghe Damsté et al., 1988, 1993; Zhang et al., 2014) и так называемые арилизопреноиды, в основе которых лежит углеродная структура каротиноидов (Остроухов и др., 1982; Sum-

mons, Powell, 1987). Считается, что АБ не синтезируются непосредственно живыми организмами, а образуются при трансформации захороненного ОБ (Остроухов и др., 1983б). Так, предполагается, что образование *n*-алкилбензолов связано с циклизацией и последующим декарбоксилированием жирных кислот (Ellis et al., 1999), т.е. исходным предшественником данных соединений, как и *n*-алканов, являются ненасыщенные жирные кислоты и спирты, что может предопределять их распределение в продуктах трансформации ОБ. Экспериментальные работы (Остроухов, 2018) подтверждают возможное участие свободных жирных кислот и спиртов в образовании *n*-алкилбензолов и *n*-алкилтолуолов при термokatалитических процессах.

В качестве возможных источников фитанилбензола и его гомологов рассматривается группа органических соединений, представленных изопреноидными хинонами, в частности, пластохиноном-4 и фитилпластохиноном, содержащимися в хлоропластах растений и водорослей и активно участвующими в световой фазе фотосинтеза или же образованных в результате прямого биосинтеза специфическими археями (Sinninghe Damsté et al., 1993). Другие исследователи придерживаются мнения о возможности трансформации фитола в алкилбензол с изопреноидной алкильной цепью (Остроухов и др., 1983а; Головки и др., 2000), либо алкилирования бензола фитеном (Гончаров и др., 2000). Основным предшественником арилизопреноидов, как правило, служат фотоавтотрофные бактерии, относящиеся к пурпурным серобактериям и зеленым серобактериям, являющиеся типичными представителями водной микрофлоры (Кондратьева, 1972; De Wit, Caumette, 1999).

Состав и концентрация алкилбензолов в нефтях и ископаемом ОВ контролируются источником ОВ, обстановками осадконакопления, термической эволюцией ОВ и вторичными процессами его изменения (Sinninghe Damsté et al., 1993; Hartgers et al., 1994 и др.).

Алкилтолуолы (АТ) отсутствуют в живых организмах и, как правило, являются продуктами термической деструкции керогена, образующимися в природных условиях при катагенезе, либо при пиролизе в лабораторных условиях. Поэтому довольно сложно обнаружить характерный ряд *n*-АТ, состоящий, как правило, из трёх изомеров, элюирующихся на хроматограмме в последовательности — мета-, пара- и орто-, в незрелом ОВ до градаций ПК₂–ПК₃. Соотношение данных изомеров, наряду с полициклическими углеводородными биомаркерами, является дополнительным показателем зрелости ОВ осадочных пород и нефтей и их последующего термического преобразования (Остроухов, 2013, 2015; Остроухов и др., 2019). Переход орто-изомера, доминирующего в незрелом ОВ и нефтях, а также в продуктах пиролиза керогена, к более термодинамически устойчивому мета-положению метильной группы относительно *n*-алкильного заместителя в ароматическом кольце свидетельствует об установлении равновесного состояния системы (Остроухов, 2015).

В природных условиях основным механизмом их образования является электрофильное метилирование ароматических циклов, протекающее в присутствии кислотных катализаторов, при этом метилирование протекает вероятнее всего на стадии катагенеза, т.е. на стадии формирования нефтей (Смирнов и др., 2018, 2020). Что касается *para*-изомера, то его содержание в ОВ и нефтях с ростом катагенеза изменяется от 3–17% до

22–25% от суммы изомеров и напрямую зависит от термокаталитических процессов (Остроухов, 2013). Для ОВ пород довольно часто наблюдается несоответствие термодинамической стабильности низкомолекулярных АТ с высокомолекулярными. Такое перераспределение изомеров может объясняться миграционными процессами или же тем, что ОВ имеет смешанный характер (Остроухов, 2013, 2015).

Присутствие 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)хроманов обнаружено в нефтях и ОВ пород различных обстановок осадконакопления от перми до плейстоцена (Sinninghe Damsté et al., 1987). Несмотря на структурную близость к токоферолам, достоверный источник данных соединений не установлен. Так же, как и *n*-алкилтолуолы, они не обнаружены в живых организмах. Предполагается, что МТТХ образуются в ходе прямого биосинтеза фотосинтезирующими организмами (Sinninghe Damsté et al., 1993) или же в результате реакции конденсации алкилфенолов с фитолом в раннем диагенезе (Li et al., 1995; Tulipani et al., 2015).

Цель работы заключалась в изучении состава и распределения моноароматических углеводородов — алкилбензолов и алкилтолуолов, а также МТТХ в породах нижнепермской соляной толщи Верхнепечорского соленосного бассейна (Якшинское месторождение). Интерес к изучению ароматических углеводородов в солях Верхнепечорского бассейна связан с уникальными условиями накопления и консервации здесь ОВ, которое проходило при высокой солености (стадии садки галита и сильвина) в условиях мелководных лагун, причем не только за счет аквагенного материала, но и в результате привноса гумусовой компоненты (Шанина и др., 2018). Кроме того, ОВ соляных пород имеет невысокую зрелость, не превышающую градаций катагенеза ПК₃–МК₁.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Верхнепечорский бассейн калийно-магниевых солей расположен в пределах Курьинской депрессии Верхнепечорской впадины Предуральского краевого прогиба. Галогенные отложения охватывают верхнюю часть иреньского горизонта кунгурского яруса нижней перми. Они подстилаются карбонатно-глинистыми и известняковыми отложениями верхнеартинского подъяруса и покрываются мергелями и алевроито-песчаными породами уфимского яруса. Соленосные отложения разделяются на три горизонта (снизу в верх): подстилающая каменная соль (ПдКС), калийно-магниевые соли и покровная каменная соль. Подробное описание Верхнепечорского соленосного бассейна и строение его соляной толщи приведено в работах (Иванов и Воронова, 1968; Раевский и др., 1973; Высоцкий и др., 1988).

Состав ароматической фракции битумоидов проанализирован для 16 образцов (табл.), из которых 7 отобраны по разрезу (скв. 15) и 9 – по площади месторождения (скв. 4, 7, 12, 14, 17 и 22). Из-за низких содержаний битумоидов в каменной соли, в основном, исследовались глинисто-алевритовые прослойки солей. Формирование этих прослоев связано с периодами, когда садка солей прерывалась, и шло осаждение карбонатно-сульфатно-глинистого, галопелитового материала, т.е. с периодами понижения солености бассейна.

Выделение хлороформенного битумоида из пород проводилось методом горячей экстракции хлороформом в аппарате Сокслета. Удаление элементной серы производилось путем добавления губчатой меди в процессе экстракции. Из битумоида методом осаждения 40-кратным объёмом *n*-гексана были выделены асфальтены, полученная мальтеновая фракция была разделена на колонке с оксидом алюминия (14 × 80 мм) на аполярную (50 мл 20%-го раствора хлороформа в *n*-гексане) и полярную (смолы, 50 мл смеси 1/1 этанол–хлороформ). Аполярная фракция была разделена на колонке (5 × 60 мм) с силикагелем на фракции насыщенных углеводородов – 5 мл *n*-гексана и ароматическую – 5 мл бензола.

Анализ ароматической фракции выполнен на хромато-масс-спектрометре Shimadzu 2010 Ultra (колонка HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы – 0.1 мкм). Температура программировалась от 110 до 300°C, со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора 300°C, детектора 250°C. Масс-фрагментограммы для алкилбензолов были получены по основному иону с m/z 92, для алкилтолуолов – по сумме ионов с m/z 105 и 106, фитанилбензола и его метил- и диметилзамещенных гомологов – по сумме ионов с m/z 92, 106 и 120, хроманов – по m/z 121, 135, 149, соединений фенантренового ряда – по сумме ионов с m/z 178 и 192, соединений ряда дибензотиофена по сумме ионов с m/z 184 и 198, моноароматических стеранов – по основному иону с m/z 253, триароматических стеранов – по основному иону с m/z 231. Относительные содержания отдельных классов ароматических углеводородов рассчитывались как отношения сумм площадей пиков каждого типа соединений к сумме площадей пиков всех изучавшихся ароматических углеводородов. Изопреноидные алкилбензолы, алкилтолуолы и хроманы не учитывались в количественной оценке ароматических соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и распределение углеводородов (УВ) насыщенной фракции битумоидов ОБ соленосной толщи Якшинского месторождения детально рассмотрены в работе (Шанина и др., 2018). В ходе исследований были выявлены вариации в мо-

лекулярно-массовом распределении алкановых углеводородов по разрезу соляной толщи (скв. 15). В надсолевой толще и зоне покровной соли максимум приходится на *n*-алканы состава C_{15} – C_{21} , образцы характеризуются высокими концентрациями изопреноидных алканов с доминированием пристана. В калийной залежи отмечается повышение содержаний средне- и высокомолекулярных *n*-алканов. Значения отношения *изо-/n*-алканы низкие, среди изопреноидов доминирует пристан. В зоне ПдКС и вмещающих соли отложениях максимум в распределении приходится на *n*-алканы состава C_{15} – C_{17} с резким снижением концентраций *n*-алканов состава C_{19} – C_{29} . Концентрации ациклических изопреноидов повышены, соотношение *изо-/n*-алканы увеличивается до 2–3. При этом среди изопреноидов доминирует фитан, содержание которого достигает 20–30% от общего содержания алкановых УВ.

n-Алкилбензолы

Среди идентифицированных ароматических углеводородов одними из основных компонентов являются *n*-алкилбензолы (табл.). В образцах четко прослеживается гомологический ряд *n*-алкилбензолов состава от C_{15} до C_{32} , относительное содержание которых возрастает вниз по разрезу скв. 15.

Молекулярно-массовое распределение данного ряда соединений в изученном разрезе неоднородно. В нижней части надсолевой толщи, а также в толще покровной каменной соли и калийной залежи концентрации *n*-АБ невысокие, при этом среди данных соединений, как правило, преобладают низко- и среднемолекулярные гомологи состава C_{17} – C_{24} с максимумом в области C_{17} – C_{18} (рис. 1 обр. 1/15). В образцах из калийной залежи повышено содержание высокомолекулярных *n*-алкилбензолов (C_{25+}) с максимумом при C_{22} (рис. 1 обр. 17/15, 15020). В подстилающей соли (рис. 1 обр. 15064, 11/15) выявлено доминирование среднемолекулярных гомологов с максимумом в области C_{21} – C_{22} .

При сравнении распределения *n*-АБ по площади Якшинского месторождения было установлено, что для одних и тех же горизонтов оно однотипное. В пласте подстилающей соли обычно преобладают среднемолекулярные гомологи (рис. 2 обр. 4/14, 4/17, 1/12), а в калийной залежи и покровной соли содержится значительная доля высокомолекулярных *n*-алкилбензолов (рис. 2 обр. 15040, 22033).

Схожее распределение *n*-АБ было установлено в олигоценовых мергелях бассейна Мюлуз, Франция (Sinninghe Damsté et al., 1993). Бассейн представляет собой толщу эвапоритовых пород (ангидрит, каменная соль и сильвинит), переслаивающихся с мергелями, ОБ которых характеризуется

Таблица 1. Описание образцов и их геохимическая характеристика

№ скв.	№ образца	Характеристика образца	C _{орг} , %	ХБА, %	Макс. <i>n</i> -алканов	Ph, отн. %	Макс. <i>n</i> -АБ	Содержание класса соединения, отн. % на сумму всех АУВ				
								<i>n</i> -АБ	Ф	ДБТ	МАС	ТАС
15	1/15	Мергель серый, надсолевая толща	1.35	0.038	15–17	13	17	15	40	3	32	10
	17/15	Алеврито-глинистая порода с галитом, ПКС	1.17	0.028	15–17, 19–21	13	18	10	41	3	29	18
	15020	Алеврито-глинистая порода с карналлитом, КЗ	1.06	0.021	15–17, 19–23	11	22	24	38	1	23	13
	15040	Алеврито-глинистая порода с сильвином, КЗ	0.63	0.011	15–17, 19–23	4	22	19	60	2	6	13
	15064	Алеврито-глинистая порода с галитом, ПдКС	0.54	0.092	15–17	26	22	36	27	3	16	18
	11/15	Каменная соль, ПдКС	0.07	0.003	20–22	19	22	55	15	2	16	12
	15151	Глинисто-доломитовая порода с галитом, вмещающие соли отложения	1.36	0.185	15–17	29	21	74	5	1	10	10
19	9/19	Каменная соль, ПКС	0.02	0.004	20–22	5	18	29	40	6	21	4
22	22033	Алеврито-глинистая порода с сильвином, КЗ	0.75	0.02	17–19	3	22	29	71	0	0	0
12	1/12	Каменная соль с галопелитом, ПдКС	1.5	0.20	20–22	5	18	33	36	8	18	5
	2/12	Каменная соль, ПдКС	0.2	0.012	17–21	9	17	32	51	8	6	3
	7/12	»	0.06	0.003	19–21	7	17	38	13	3	40	5
17	4/17	Алеврито-глинистая порода с галитом, ПдКС	1.98	0.23	17	27	22	57	19	3	13	9
14	4/14	»	2.13	0.27	18	42	22	66	4	1	16	13
4	04091	Алеврито-глинистая порода с галитом и сильвином, ПдКС	1.65	0.195	15–17	40	22	36	20	2	23	19
7	7/7	Глинисто- алевритовая порода с галитом, ПдКС	1.59	0.031	15–17	31	17	7	18	3	61	12

Примечание. Ph – содержание фитана (в отн. % на сумму *n*- и *изо*-алканов), АУВ – ароматические углеводороды, *n*-АБ – *n*-алкилбензолы, Ф – фенантроны, ДБТ – дибензотиофены, МАС – моноароматические стераны, ТАС – триароматические стераны, ПКС – покровная каменная соль, КЗ – калийная залежь, ПдКС – подстилающая каменная соль.

низкой зрелостью ($R^{\circ} = 0.35–0.45$). Здесь распределение длинноцепочечных *n*-алкилбензолов так же варьирует по разрезу и зависит от обстановок осадконакопления. В мергелях, осаждение которых проходило при высокой солености (садка галита и сильвина), максимумы приходятся на C₁₇ или C₂₂ *n*-алкилбензолы. При уменьшении солености (осаждение карбонатов и гипсов) начинает доминировать C₂₃ *n*-алкилбензол. Полученную разницу в распределении *n*-АБ авторы связывают с доминированием различных биологических продуцентов ОВ в ходе изменения солености вод при осаждении мергелей эвапоритовой толщи.

Среди *n*-алкилбензолов в ароматической фракции вмещающих соль отложений Якшинского месторождения (рис. 1 обр. 15151) резко выделяется *n*-АБ состава C₂₁ (*n*-пентадецилбензол). Подобное распределение ранее было зафиксировано в ангидритах материнских отложений и некоторых нефтях Гватемалы (Connan et al., 1986), а также в нефтях позднего девона Тимано-Печорской нефтегазосной провинции (Бушнев, Валяева, 2015), нефтях Тишанского месторождения (Волгоградская область) (Остроухов, 2009), Талаканского месторождения (Иркутская область) (Иванова, Каширцев, 2010) и в составе некоторых юрских нефтей Западной (Головки и др., 2000) и

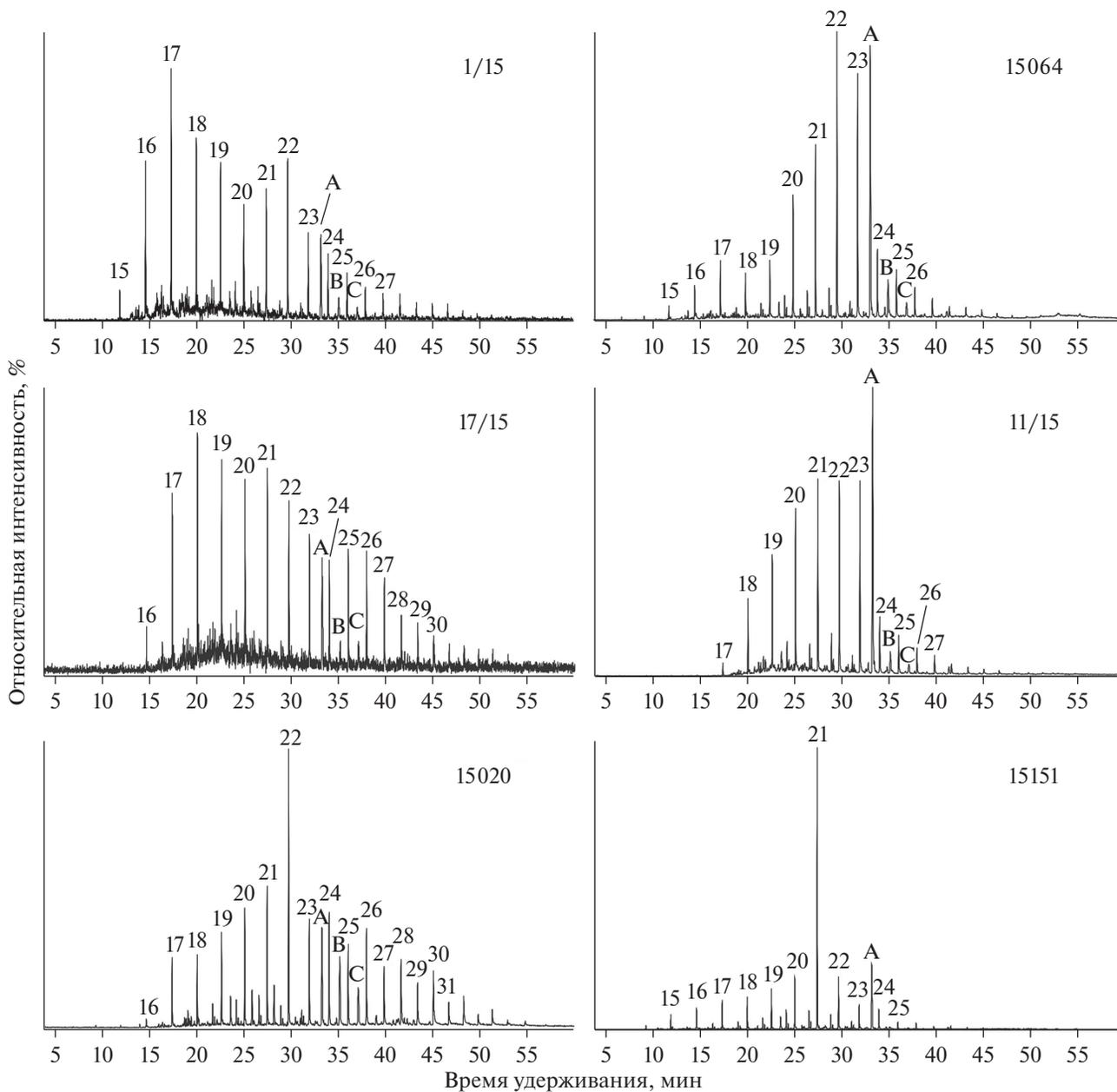


Рис. 1. Распределения длинноцепочечных алкилбензолов в ароматической фракции битумоидов солей и алевроитов по разрезу соляной толщи Якшинского месторождения калийно-магниевых солей (скв. 15), построенные по иону с m/z 92. А – фитанилбензол, В – 1-метил-3-фитанилбензол (3-фитанилтолуол), С – 1,4-диметил-2-фитанилбензол. Расшифровка образцов приведена в табл. 1.

Восточной (Алексеев и др., 2005) Сибири. Предполагается, что возможным источником C_{21} *n*-алкилбензола является генэкозагексаен-3,6,9,12,15,18 морских планктонных водорослей, содержащийся либо в виде полиена, либо в виде жирной кислоты состава $C_{22:6n-3}$ (Lee, Loeblich, 1971; Sinninghe Damsté et al., 2000). Вполне вероятно, что основной вклад в формирование ОБ образца 15151 внесли водоросли, имеющие в своем составе *n*-алкилсодержащие полиеновые липиды, появление которых

объясняется различиями обстановок осадконакопления соленосной и подсоленосной толщ.

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что образование *n*-алкилбензолов, так же, как и *n*-алканов, в соленосной толще Верхнепечорского бассейна проходило за счет трансформации липидов различных биологических источников, что, в свою очередь, привело к вариациям в распределении этих компонентов по стратиграфическому разрезу. Кроме того, полу-

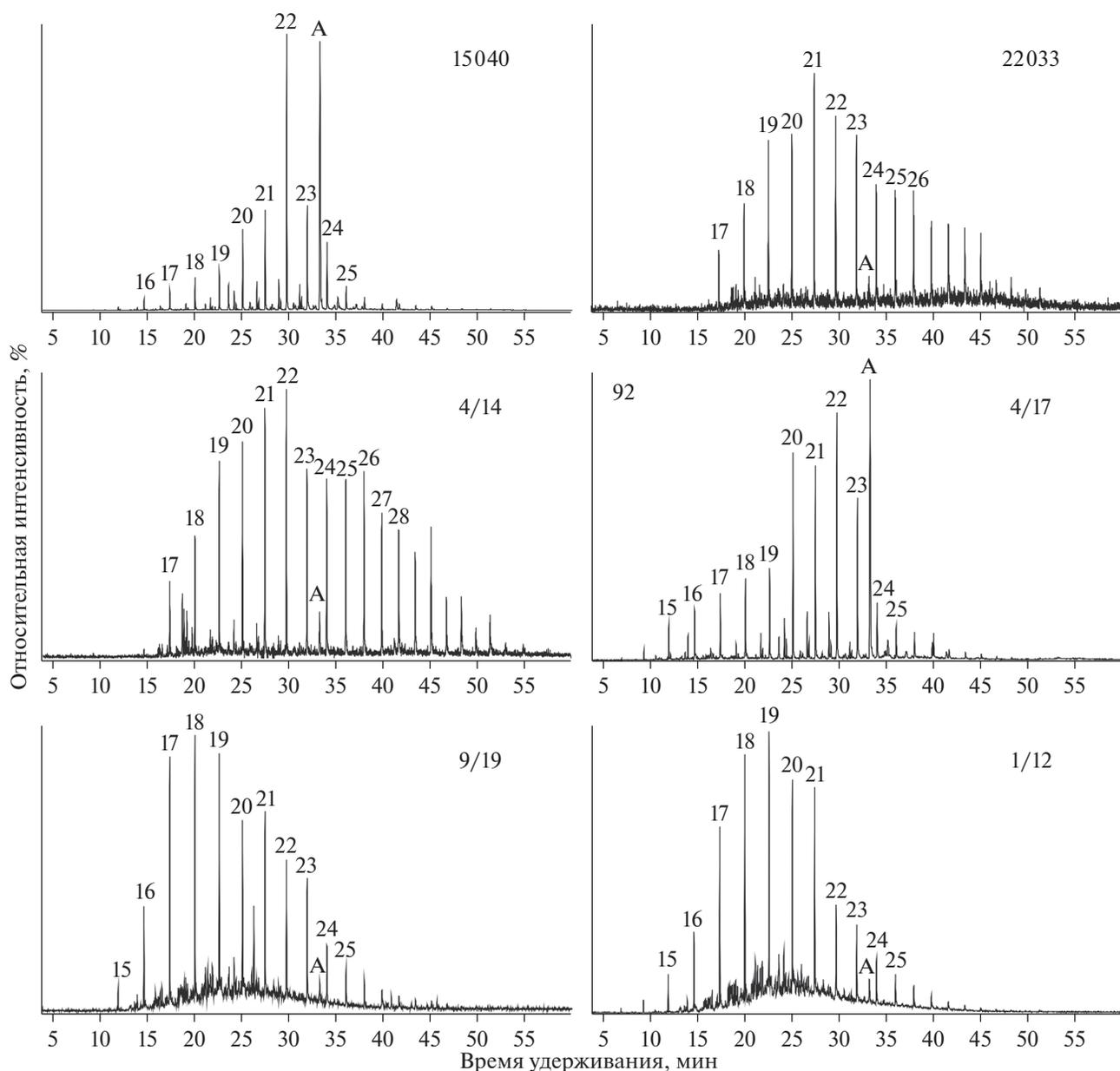


Рис. 2. Распределения длинноцепочечных алкилбензолов в ароматической фракции битумоидов солей и алевритов по площади Якшинского месторождения калийно-магниевых солей, построенные по иону с m/z 92. А – фитанилбензол. Расшифровка образцов приведена в табл. 1.

ченные данные подтвердили, что в условиях повышенной солености (стадии садки галита и сильвина) обычно наблюдается доминирование *n*-гексадецилбензола (*n*-АБ состава C_{22}).

Изопреноидные алкилбензолы

Кроме *n*-алкилбензолов в ароматической фракции битумоидов Верхнепечорского бассейна на масс-фрагментограммах по m/z 92 была выявлена серия соединений в области между C_{23} и C_{26} *n*-АБ, представленная фитанилбензолом и его метил- и диметилзамещенными гомологами (рис. 3).

Идентификация данных соединений проводилась на основе масс-спектральных данных и индексов удерживания, с последующим сравнением с литературными данными (Sinninghe Damsté et al., 1988, 1993). Согласно Sinninghe Damsté с соавторами выявленные пики соответствуют фитанилбензолу (А), 1-метил-3-фитанилбензолу (3-фитанилтолуол) (В) и 1,4-диметил-2-фитанилбензолу (С). В образцах пласта ПдКС пик А обычно находится на уровне или выше пика гексадецилбензола, а в покровной соли и калийной залежи – значительно ниже.

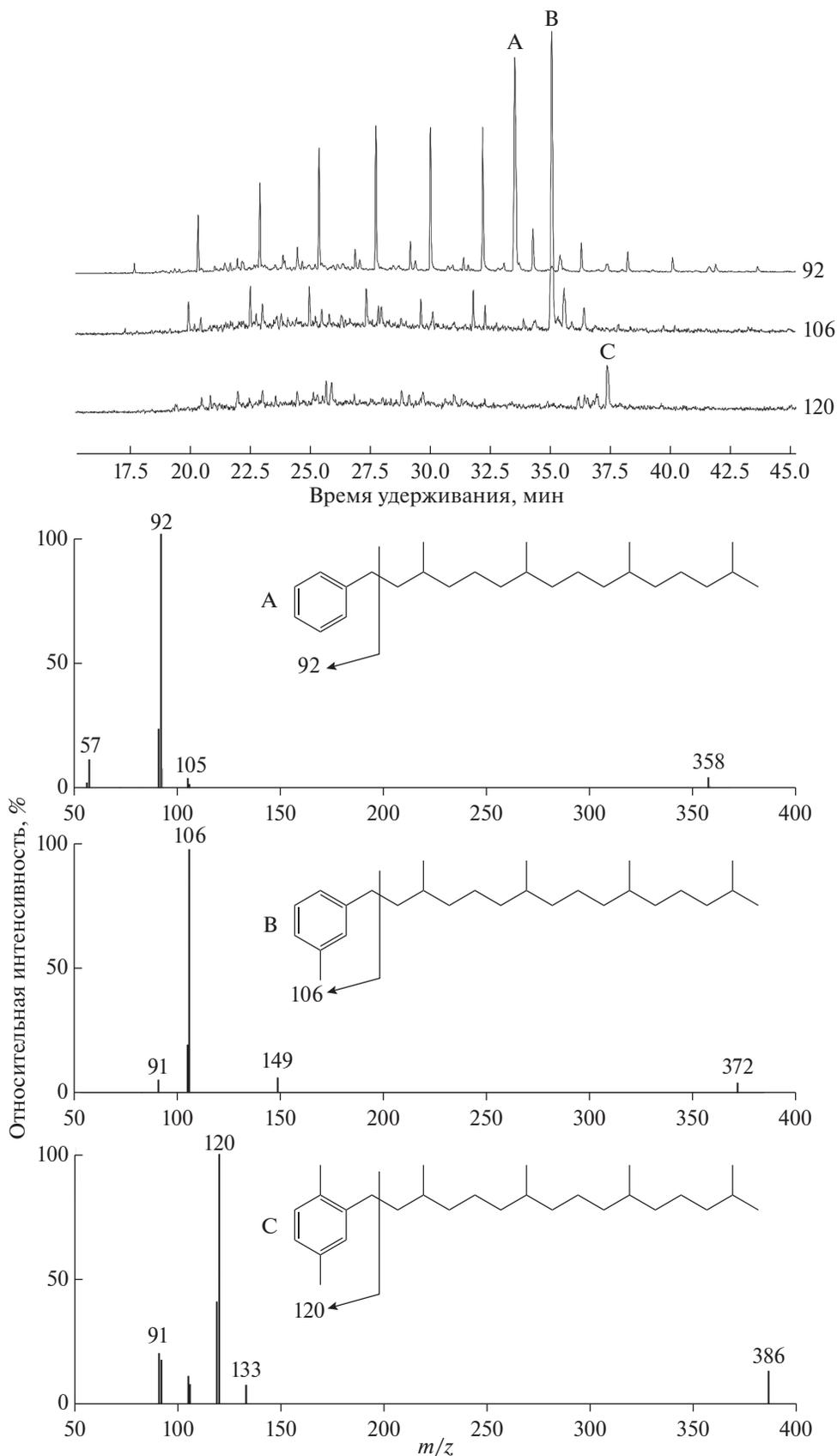


Рис. 3. Масс-спектры идентифицированных фитанилбензола (А), 1-метил-3-фитанилбензола (3-фитанилтолуола) (В) и 1,4-диметил-2-фитанилбензола (С) и масс-фрагментограммы по m/z 92 + 106 + 120, показывающие распределение изопреноидных алкилбензолов в образце 11/15.

Выявлено, что для образцов с высокими содержаниями фитанилбензола характерны высокие содержания фитана (табл. 1, рис. 1–3). В подобных образцах молекулярно-массовое распределение алкановых УВ существенно отличается от распределения *n*-АБ. Самые низкие содержания фитанилбензола установлены в образцах каменной соли (обр. 1/12, 2/12, 7/12, 9/19, 38/15) и в алеврито-глинистых породах с сильвином в калийной залежи (обр. 15040, 22033). Эти же образцы характеризуются низкими содержаниями фитана (табл.), а молекулярно-массовое распределение в них алкановых УВ схоже с распределением *n*-АБ. На основании этих фактов можно предполагать, что фитан и фитанилбензол, а также возможно и *n*-алкилбензол состава C_{22} в образцах Верхнепечорского соленосного бассейна имеют единый источник происхождения.

Ранее фитанилбензол и его гомологи были обнаружены в вышеупомянутых мергелях бассейна Мюлуз (Sinninghe Damsté et al., 1993). Авторами высказано предположение о том, что основным источником фитанилбензола и его метилированных гомологов могут являться галофильные археи (Sinninghe Damsté et al., 1988; Zhang et al., 2014). Также ими было отмечено, что довольно часто высокое содержание фитанилбензола в образце соответствует повышенному содержанию гексадецилбензола, мета- и орто-*n*-алкилтолуолов, а также фитанилтолуолов.

Алкилтолуолы

В образцах Верхнепечорского бассейна содержатся *n*-АТ гомологического ряда C_{15} – C_{29} , их распределение в разрезе соляной толще (скв. 15) выглядит следующим образом. В пробах алевритов из нижней части надсолевой толщи, зоны ПКС и калийной залежи *n*-алкилтолуолы представлены всеми тремя (*мета*-, *пара*- и *орто*-) изомерами состава C_{15} – C_{29} (рис. 4). Повышенные содержания обычно характерны для гомологов состава C_{17} – C_{19} . При этом в образцах из зоны ПКС и калийной залежи в области C_{15} – C_{19} содержание *орто*-изомера выше, чем *мета*-изомера, а в области C_{22} – C_{25} – несколько ниже. В мергеле из надсолевой толщи распределение изомеров *n*-АТ меняется с точностью до наоборот (рис. 4 обр. 1/15). И лишь в образце 22033 (скв. 22, калийная залежь) наблюдается картина, типичная для незрелого ОВ, с доминированием *орто*-изомера.

Присутствие всех трех изомеров *n*-алкилтолуолов установлено и в битумоидах каменной соли по всему разрезу соляной толщи (рис. 4 обр. 2/12). В ряду *n*-АТ обычно преобладают среднемолекулярные гомологи. Отличительная особенность этих образцов – преобладание *мета*- над *орто*-

изомером, причем наиболее выраженное в области C_{16} – C_{20} .

Несколько необычным распределением *n*-АТ характеризуются образцы алевритовых прослоев пласта подстилающей каменной соли и вмещающих соли отложений. Здесь присутствуют гомологические ряды только двух изомеров – *мета*- и *орто*-, а *пара*-изомер полностью отсутствует. В большинстве случаев содержание *орто*-изомера несколько выше, а в гомологическом ряду наблюдается резкое снижение *n*-АТ выше C_{25} (рис. 4, обр. 15151). Доминирование 2- и 3-*n*-алкилтолуолов с практически полным отсутствием 4-*n*-алкилтолуолов ранее было отмечено в мергелях бассейна Мюлуз (Sinninghe Damsté et al., 1993). По мнению авторов, выявленные изменения в распределении алкилтолуолов, так же, как и алкилбензолов, не являются результатом термического преобразования керогена, а связаны непосредственно с трансформацией липидных компонентов в процессе диагенеза.

На масс-хроматограммах по m/z 106 в изученных образцах было установлено присутствие пика в области C_{24} – C_{25} (рис. 4). При сравнении масс-спектральных данных с литературными (Sinninghe Damsté et al., 1988, 1993) данный пик был идентифицирован как 1-метил-3-фитанилбензол (3-фитанилтолуол) (В). Содержание этого компонента варьирует по разрезу соляной толщи и, так же, как и для фитанилбензола, максимальные концентрации 3-фитанилтолуола установлены в пробах алевритов пласта ПдКС и вмещающих отложений. По мнению авторов (Sinninghe Damsté et al., 1993) основным источником фитанилтолуола, так же как и фитанилбензола, в гиперсоленых условиях являлись галофильные археи. Однако, исследования ОВ аргиллитов на границе пермь-триас (Grotheer et al., 2017) позволили предположить, что источником фитанилтолуола и фитанилбензола могли являться и специфические микроорганизмы, способные существовать в стрессовых условиях, вызванных любыми локальными кризисными событиями того времени (глобальное потепление, повышение уровня моря, развитие гипоксии и т.д.).

2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)хроманы

В образцах из пласта ПдКС, характеризующихся высокими содержаниями фитана, фитанилбензола и присутствием только двух изомеров алкилтолуолов (обр. 15064, 4/14, 4/17, 15151, 04091), обнаружено преобладание 5,7,8-триметил-МТТХ относительно моно- (8-метил-МТТХ) и диметилзамещенных (5,8-диметил- и 7,8-диметил-МТТХ) хроманов. Наличие 5,7,8-триметил-МТТХ четко идентифицируется по характерному масс-спектру, где основной ион соответствует m/z 149, молекулярный ион – $M = 414$ (рис. 5). Преобладание

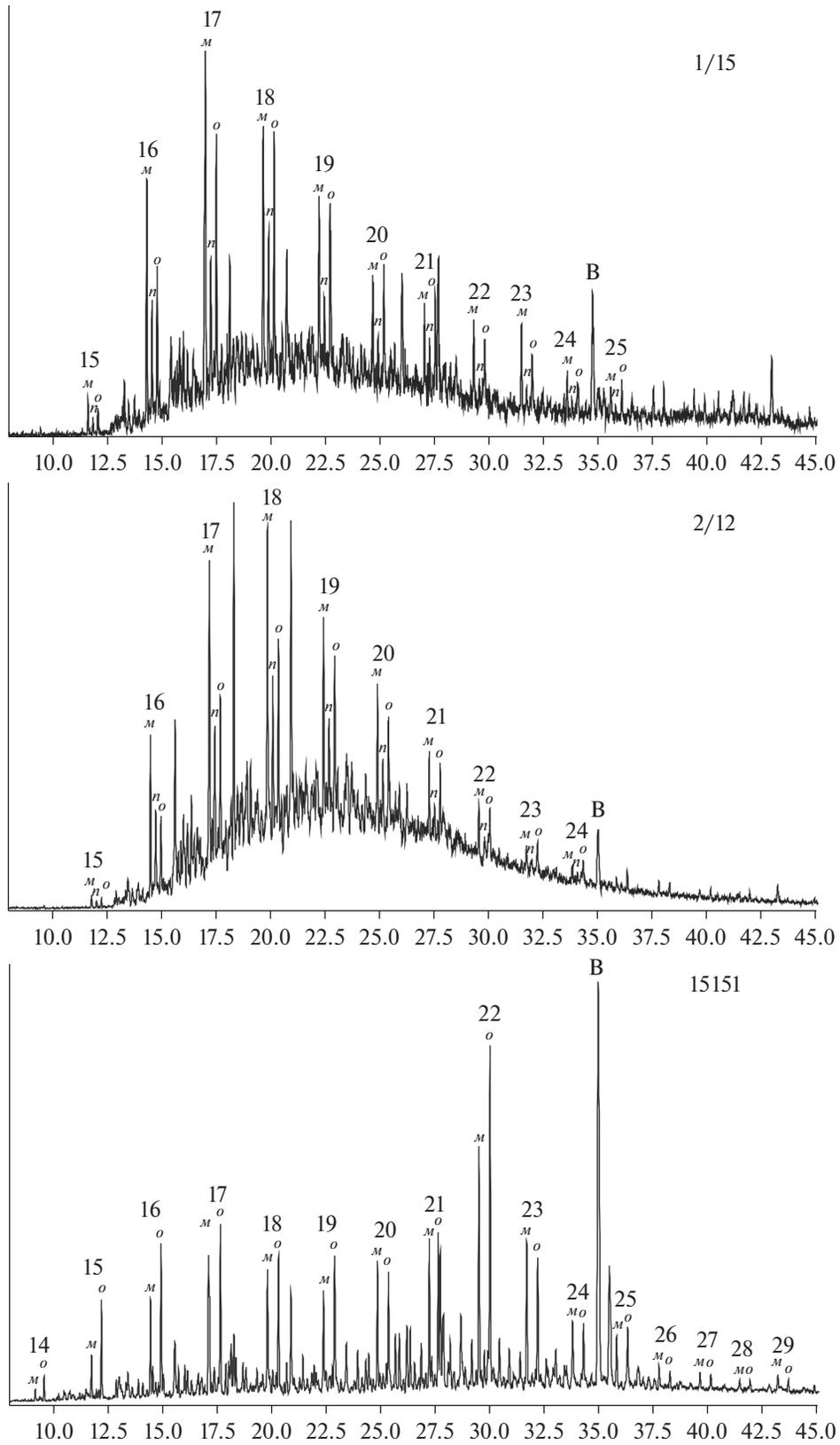


Рис. 4. Распределения алкилтолуолов в ароматической фракции битумоидов солей и алевроитов по разрезу соляной толщи Якшинского месторождения калийно-магниевого солей, построенные по сумме ионов с m/z 105 + 106. В – 1-метил-3-фитанилбензол (3-фитанилтолуол). Расшифровка образцов приведена в табл. 1.

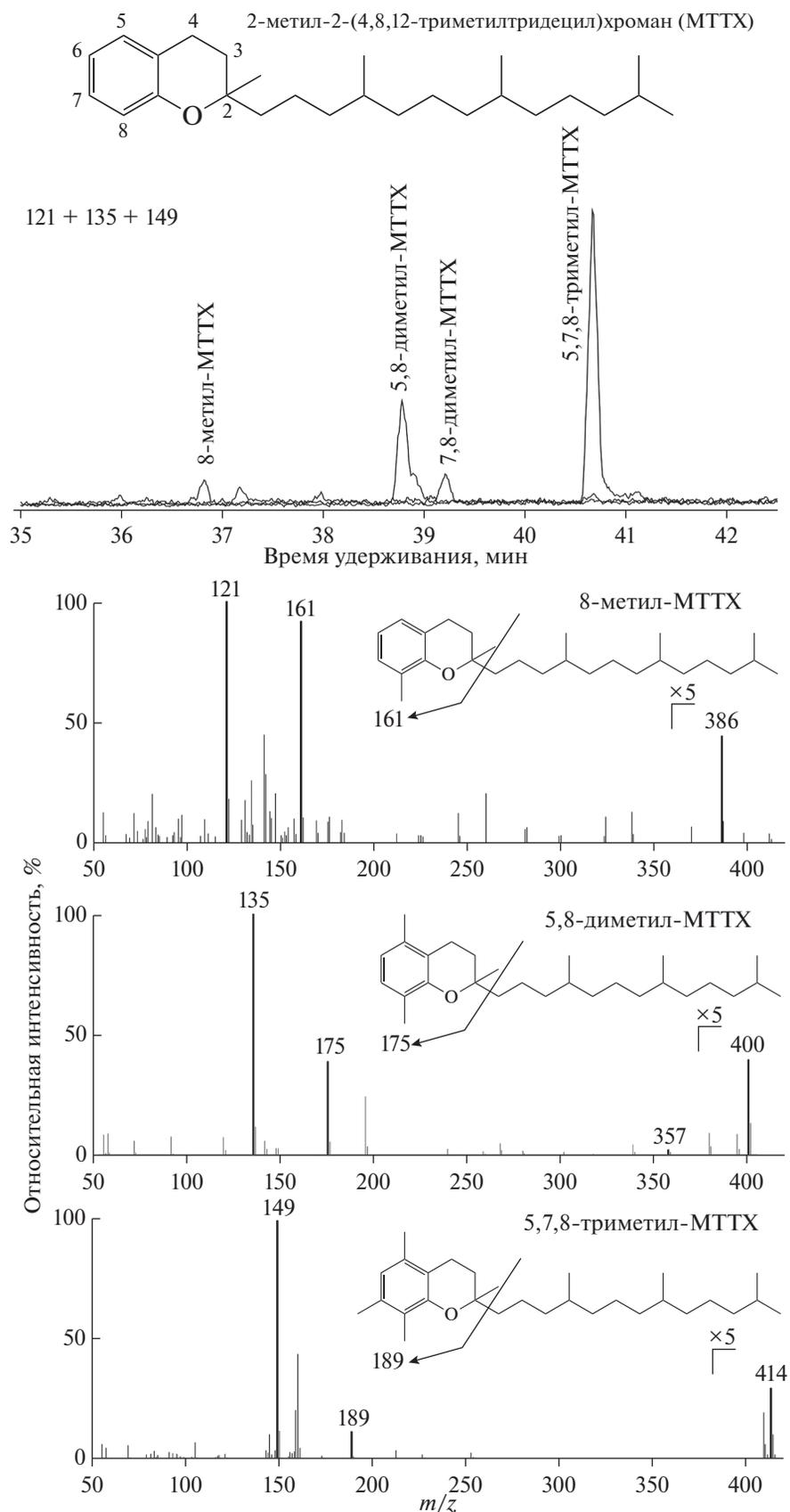


Рис. 5. Масс-фрагментограммы по m/z 121 + 135 + 149, показывающие распределение МТТХ и масс-спектры идентифицированных 8-метил-МТТХ, 5,8-диметил-МТТХ, 7,8-диметил-МТТХ и 5,7,8-триметил-МТТХ в образце 15064.

данного компонента установлено также в составе незрелого ОВ юрских сланцев Сысольского сланцевого района, формирование которого протекало в условиях сероводородного заражения морских вод палеобассейна (Бушнев и др., 2000), а также в составе ОВ бурых углей, отлагавшихся в озерных условиях (Испания) (De Las Heras, 1991). Согласно (Sinninghe Damsté et al., 1987) доминирование 5,7,8-триметил-МТТХ характерно для ОВ, накапливающегося в морских обстановках с нормальной солёностью.

В значительно меньших концентрациях в вышеописанных образцах были идентифицированы моно- и диметилзамещенные хроманы – 8-метил-МТТХ, 5,8-диметил-МТТХ и 7,8-диметил-МТТХ (рис. 5). Их высокие содержания часто связывают с обстановками повышенной солёности (Sinninghe Damsté et al., 1987), что противоречит полученным нами данным. Однако исследования мергелей бассейна Мюлуз показали, что низкие содержания моно- и диметил-МТТХ при резко повышенных концентрациях триметил-МТТХ “обычны” для прослоев мергелей из стратиграфических интервалов стадий садки галита и сильвина (Sinninghe Damsté et al., 1993). Значительные содержания 5,7,8-триметил-МТТХ в подобных образцах авторы связывают с очень высокими скоростями седиментации в ходе резкого концентрационного расслоения рассолов в результате привноса в бассейн больших объемов пресных вод.

Ранее, при исследовании физико-химических условий формирования солей Верхнепечорского бассейна, было сделано предположение, что началу формирования соленосной толщи Верхнепечорского бассейна предшествовал размыв более древних залежей калийных солей свежими морскими или континентальными водами (Галамай и др., 2013). В связи с чем, полученные данные по распределению МТТХ свидетельствуют в пользу того, что садка солей пласта ПдКС Верхнепечорского бассейна шла при поступлении значительных количеств пресных вод.

Источником 5,7,8-триметил-МТТХ возможно являлись празинофиты, широкое распространение цист которых установлено во флюидных включениях в галите и в алевритовых прослоях (до 20%) подстилающей соли Верхнепечорского бассейна (Galamay et al., 2018). Ранее было высказано мнение, что основная роль в образовании триметил-МТТХ в ароматической фракции разреза Нордвиг (Анабарский залив) может принадлежать хлорофиллу празинофитов (Каширцев и др., 2018).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено распределение алкилбензолов, алкилтолуолов и 2-метил-2-(4,8,12-триметилтриде-

цил)хроманов в ароматической фракции битумоидов соляных и алеврито-глинистых пород по разрезу и площади Верхнепечорского бассейна калийно-магниево-солей (Якшинское месторождение). Исследования показали широкое распространение *n*-алкилбензолов и *n*-алкилтолуолов в условиях повышенной солёности при низкой зрелости ОВ. Они были обнаружены не только в битумоидах алеврито-глинистых пород, но и непосредственно в битумоидах каменной соли.

Показано, что в зоне подстилающей каменной соли обычно преобладают среднемолекулярные *n*-АБ, а в калийной залежи и толще покровной соли нередко содержится значительная доля высокомолекулярных гомологов. Результаты исследований подтвердили, что в условиях повышенной солёности (стадии садки галита и сильвина) обычно наблюдается доминирование *n*-АБ состава C_{22} . Выявленная неоднородность молекулярно-массового распределения *n*-алкилбензолов связана с изменениями в составе их биологических предшественников по разрезу соляной толщи.

В битумоидах пород Верхнепечорского соленосного бассейна обнаружено присутствие фитанилбензола, максимальные содержания которого характерны для алевритов пласта подстилающей каменной соли. Установлено, что высокое содержание фитанилбензола соответствует повышенному содержанию в образцах фитана и *n*-гексадецилбензола, что может указывать на их единый источник происхождения. Скорее всего эти соединения являются индикаторами повышенной солёности обстановок осадконакопления при низкой зрелости ОВ.

В ходе проведенных исследований выявлены различия в распределении изомеров *n*-алкилтолуолов по изученному стратиграфическому разрезу Верхнепечорского соленосного бассейна. В ароматической фракции из битумоидов каменной соли присутствуют все три изомера *n*-АТ с выраженным преобладанием *meta*- над *ortho*-изомером. В алевритах зоны покровной соли и калийной залежи в гомологическом ряду также идентифицированы все три изомера *n*-алкилтолуолов, однако их соотношение у отдельных гомологов значительно варьирует. В алевритовых породах подстилающей каменной соли присутствуют гомологические ряды только двух изомеров – *meta*- и *ortho*-, а *para*-изомер полностью отсутствует. На наш взгляд установленные изменения в распределении *n*-АТ (так же, как и *n*-АБ) связаны с доминированием различных биологических продуцентов на различных этапах накопления соляной толщи Верхнепечорского бассейна.

Обнаружение в алевритовых прослоях подстилающей каменной соли преобладания 5,7,8-триметил-МТТХ относительно других метилпроизводных МТТХ свидетельствует о том, что садка

подстилающих солей Якшинского месторождения шла при поступлении значительных количеств континентальных вод в эвапоритовый бассейн, а их возможным источником могли являться празинофиты.

Аналитические исследования проводились на оборудовании ЦКП “Геонаука”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев А.Г., Иванова И.К., Чалая О.Н., Каширцев В.А. (2005) Алкилбензолы в континентальных нефтях Восточной Сибири. *Наука и образование*. (4), 48-52.
- Бушнев Д.А., Валяева О.В. (2015) *n*-алкилбензолы и 1-*n*-алкилнафталины в ряде нефтей позднедевонского возраста Тимано-Печорской провинции. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. (10), 17-20.
- Бушнев Д.А., Лыуров С.В., Бурдельная Н.С. (2000) Свободные и серосвязанные биомаркеры битумоидов горючих сланцев Сысольского месторождения. *Лито-генез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона* (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 104). Сыктывкар, 86-96.
- Высоцкий Э.А., Гарецкий Р.Г., Кислик В.З. (1988) Калиеносные бассейны мира. Минск: Наука и Техника, 387 с.
- Галамай А.Р., Шанина С.Н., Игнатович О.О. (2013) Состав минералообразующих рассолов Верхнепечорского солеродного бассейна на стадии кристаллизации галита. *Записки РМО*. (4), 32-46.
- Головко А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С. (2000) Геохимическая характеристика нефтей Западной Сибири по составу алкилбензолов. *Геохимия*. (3), 282-293.
- Golovko A.K., Kontorovich A.E., Pevneva G.S. (2000) Geochemical characterization of oils of the West Siberia by the composition of alkylbenzenes. *Geochem. Int.* **38**(3), 246-257.
- Гончаров И.В., Носова С.В., Вяткина Н.В. (2000) О механизме образования длинноцепочечных алкилбензолов и алкилнафталинов. *Материалы IV Межд. конференции “Химия нефти и газа”*. Томск, 166-169.
- Иванов А.А., Воронова М.Л. (1968) Геология Верхнепечорского соленосного бассейна и его калиеносность. *Тр. ВСЕГЕИ*. **161**, 3-79.
- Иванова И.К., Каширцев В.А. (2010) Особенности распределения моноалкилбензолов состава $C_{12}H_{18}-C_{27}H_{48}$ в венд-кембрийских нефтях Сибирской платформы. *Геология и геофизика*. **51**(11), 1539-1544.
- Каширцев В.А., Никитенко Б.Л., Пещевская Е.Б., Фурсенко Е.А. (2018) Биогеохимия и микрофоссилии верхней юры и нижнего мела Анабарского залива моря Лаптевых. *Геология и геофизика*. **59**(4), 481-501.
- Кондратьева Е.Н. (1972) Фотосинтезирующие бактерии и бактериальный фотосинтез. М.: Изд-во Моск. ун-та, 76 с.
- Остроухов С.Б. (2009) К вопросу происхождения *n*-алкилбензола состава C_{21} в нефтях. *Химия нефти и газа: Материалы VII Межд. конференции*. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 189-190.
- Остроухов С.Б. (2013) Алкилтолуолы состава $C_{12}-C_{30}$ в комплексе геохимических исследований флюидов Северного Каспия. *Вопросы геологии и обустройства месторождений нефти и газа*. Сборник статей филиала ООО ЛУКОЙЛ-Инжиниринг Волгоград НИПИморнефть, Вып. 72, 132-142.
- Остроухов С.Б. (2015) Высокомолекулярные нефтяные алкилтолуолы: оценка термодинамической преобразованности. *Нефтехимия*. **55**(3), 206-212.
- Остроухов С.Б. (2018) Генезис высокомолекулярных нефтяных алкилтолуолов. *Нефтехимия*. **58**(1), 11-16.
- Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Забродина М.Н., Петров Ал.А. (1983а) Нефтяные алкилбензолы состава $C_{12}-C_{30}$ с изопренановыми цепями регулярного строения. *Нефтехимия*. **23**(4), 740-748.
- Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Пустильникова С.Д., Забродина М.Н., Петров Ал.А. (1983б) Высокомолекулярные алкилбензолы с нормальной алкильной цепью. *Нефтехимия*. **23**(1), 20-30.
- Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Макушина В.М., Забродина М.Н., Петров Ал.А. (1982) Моноциклические ароматические углеводороды с изопреноидной цепью. *Нефтехимия*. **22**(6), 723-728.
- Остроухов С.Б., Цыганкова В.А., Попова П.Ф., Крук П.Н. (2019) К вопросу о генезисе нефтегазонасыщенных подсоловых нижнеартинских отложений Западного Прикаспия. *Недра Поволжья и Прикаспия*. (100), 49-61.
- Раевский В.И., Фивег М.П., Герасимова В.В., Горбов А.Ф., Джиноридзе Н.М. (1973) *Месторождения калийных солей СССР. Методы их поисков и разведки*. Л.: Недра, 344 с.
- Смирнов М.Б., Борисов Р.С., Ванюкова Н.А. (2020) Новая реакция при формировании состава нефтей: метилирование ароматических циклов. *Геохимия*. **65**(5), 452-463.
- Smirnov M.B., Borisov R.S., Vanyukova N.A. (2000) A New Reaction Involved in Forming the Composition of Oils: Methylation of Aromatic Cycles. *Geochem. Int.* **58**(5), 520-530.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Полудеткина Е.Н. (2018) Выявление генетической неоднородности нефтей Татарстана на основании данных о составе алкилзамещенных ароматических соединений. *Геология и геофизика*. **59**(9), 1418-1430.
- Шанина С.Н., Галамай А.Р., Игнатович О.О., Бурдельная Н.С., Валяева О.В. (2018) Органическое вещество соленосных отложений южной части Якшинского месторождения калийно-магниевого солей. *Геохимия*. (7), 693-708.
- Shanina S.N., Galamay A.R., Ignatovich O.O., Burdelnaya N.S., Valyaeva O.V. (2018) Organic Matter of the Salt Sequence in the Southern Part of the Yakshinskoe Potassium-Magnesium Salt Deposit. *Geochem. Int.* **56**(7), 719-734.
- Connan J., Bouroulec J., Dessort D. and Albrecht P. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabka palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. In *Advances in Organic Geochemistry 1985* (Edited by Leythaeuser D. and Rullkötter J.). *Org. Geochem.* (1986) **10**, 29-50.
- De Las Heras F.X., Grimalt J.O., Albaiges J. (1991) Novel C-ring cleaved triterpenoid-derived aromatic hydrocarbons in Tertiary brown coals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **55**(11), 3379-3385.

- De Wit R., Caumette P. (1999) An overview of the brown-coloured isorenieratene-containing green sulphur bacteria (Chlorobiaceae). *Microbial biogeochem.*, 908-910.
- Ellis L., Fisher S.J., Singh R.K., Alexander R., Kagi R.I. (1999) Identification of alkenylbenzenes in pyrolyzates using GC-MS and GC-FTIR techniques: evidence for kerosene aromatic moieties with various binding sites. *Org. Geochem.* **30**, 651-665.
- Galamay A.R., Shanina S.N., Ilyina N.V. (2018) Fossil Prasinophytes in fluid inclusions of halite from the Lower Permian evaporite deposits (Upper Pechora Basin, Russia). *Abstract 10th European Paleobotany & Palinology Conference*. University College Dublin, 201.
- Grotheer H., Métayer P. Le, Piggott M.J., Lindeboom E.J., Holman A.I., Twitchett R.J., Grice K. (2017) Occurrence and significance of phytanylrenes across the Permian-Triassic boundary interval. *Org. Geochem.* **104**, 42-52.
- Hartgers W.A., Sinninghe Damsté J.S., de Leeuw J.W. (1994) Geochemical significance of alkylbenzene distributions in flash pyrolysates of kerogens, coals, and asphaltenes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**(7), 1759-1775.
- Lee R.F. and Loeblich, A.R. (1971) Distribution of 21:6 hydrocarbon and its relationship to 22:6 fatty acid in algae. *Phytochem.* **10**(3), 593-602.
- Li M., Larter S.R., Taylor P., Jones D.M., Bowler B., Bjorøy M. (1995) Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols. *Org. Geochem.* **23**, 159-167.
- Sinninghe Damsté J.S., Hopmans E.C., Pancost R.D., Schouten S., Geenevasen J.A.J. (2000) Newly discovered non-isoprenoid dialkyldiglyceroltetraether lipids in sediments. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1683-1684.
- Sinninghe Damsté J.S., Keely B.J., Betts S.E., Bass M., Maxwell J.R., de Leeuw J.W. (1993) Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse basin: a molecular sedimentary record of paleosalinity. *Org. Geochem.* **20**, 1201-1215.
- Sinninghe Damsté J.S., Kock-van Dalen A.C., de Leeuw J.W. (1988) Identification of long-chain isoprenoid alkylbenzenes in sediments and crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **52**(11), 2671-2677.
- Sinninghe Damsté J.S., Kock-van Dalen A.C., de Leeuw J.W., Schenck P.A., Sheng Guoying, Brassell S.C. (1987) The identification of mono-, di- and trimethyl 2-methyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)chromans and their occurrence in the geosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**(9), 2393-2400.
- Summons R.E., Powell T.G. (1987) Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**(3), 557-566.
- Tulipani S., Grice K., Greenwood P.F., Schwark L., Boettcher M.E., Summons R.E., Foster C.B. (2015). Molecular proxies as indicators of freshwater incursion driven salinity stratification. *Chem. Geol.* **409**, 61-68.
- Zhang S., Huang H., Su, J., Liu M., Zhang H. (2014) Geochemistry of alkylbenzenes in the Paleozoic oils from the Tarim Basin, NW China. *Org. Geochem.* **77**, 126-139.