

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ БИЦИКЛИЧЕСКИХ СЕСКВИТЕРПАНОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ НЕФТИ КАЛЬДЕРЫ ВУЛКАНА УЗОН (КАМЧАТКА)

© 2023 г. И. В. Коноплева^а, *, В. С. Севастьянов^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: konopleva@geokhi.ru

Поступила в редакцию 01.04.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 02.07.2022 г.

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии изучены состав и относительное содержание бициклических сесквитерпанов состава C_{14} – C_{16} в нефтепроявлениях термальных источников кальдеры влк. Узон. Показано, что в составе нефти преобладают C_{16} гомодриманы, содержание C_{15} дриманов незначительно, C_{14} нордриманы присутствуют в следовых количествах. Обнаружен гомодриман с биологической конфигурацией $8\alpha(H)$. Бициклические сесквитерпаны узонской нефти, вероятно, являются его производными. Выявлено, что с ростом термической зрелости нефти увеличивается относительное содержание C_{15} дриманов. Предложен сесквитерпановый индекс зрелости, который ранее не применялся в органической геохимии.

Ключевые слова: бициклические сесквитерпаны, нефть кальдеры вулкана Узон, гидротермальная нефть, индексы зрелости

DOI: 10.31857/S001675252302005X, EDN: CLQQQA

В современных геохимических исследованиях при оценке перспективности нефтематеринских залежей широко используются биомаркеры – реликтовые молекулы в составе осадков, пород и нефтей, имеющие характерную структуру, унаследованную от биологического источника – исходного материнского вещества нефти. Для определения генезиса и катагенетической зрелости нефтей и органического вещества пород широко применяются биомаркеры группы терпанов, представленные три-, тетра- и пентациклическими структурами. К настоящему времени из группы терпанов наименее изучены бициклические структуры – сесквитерпаны.

Бициклические сесквитерпаны представляют собой алифатические углеводороды состава C_{14} – C_{16} , которые имеют скелет декалина с различным положением метил- и этильных групп. Химическая структура основных бициклических сесквитерпанов нефтей основана на скелете дримана (Каграманова и др., 1976; Воробьева и др., 1978; Alexander et al., 1983, 1984; Noble, 1986).

Близкое строение и особенности стереохимии позволяют предположить генетически единые пути образования сесквитерпанов. Бициклические сесквитерпаны, подобно гопанам, повсеместно встречаются в нефти, независимо от их геологического возраста и природы органического вещества, поэтому предполагается, что они

имеют общий источник. К настоящему времени наиболее обоснованными считаются представления о том, что сесквитерпаны образуются из бактериогпаноидов в результате микробного разложения в процессе диагенеза (Alexander et al., 1984; Puttmann, Villar, 1987). Присутствие дриманов в залежах угля также указывает на то, что их образование происходит уже на ранней стадии созревания органического вещества (Wang et al., 1990).

С повышением температуры на больших глубинах в условиях термолитиза и термокатализа происходит трансформация сесквитерпанов с разрывом C–C связей и перегруппировкой заместителей, в результате меняется их относительное содержание. В недавней работе Yan et al. (2019) изучалась эволюция сесквитерпанов при пиролизе осадков низкой зрелости, где была выявлена закономерность трансформации гомологов дримана с ростом температуры. В катагенетически зрелых нефтях различного геологического возраста (от миоцена до юры) была обнаружена корреляция термической зрелости нефтей с соотношением некоторых дриманов состава C_{15} (Гордадзе и др., 2011; Ву, 2012).

На сегодняшний день проведено крайне мало исследований, посвященных изучению термической эволюции бициклических терпанов. В этой связи представляет интерес изучение трансфор-

мации сесквитерпанов, начиная с ранней стадии генерации нефтей.

Уникальным объектом для таких исследований являются нефтепроявления кальдеры вулкана Узон, представляющие собой молодую нефть. Кальдера вулкана расположена на Камчатке в зоне активного вулканизма и гидротермальная система, функционирующая под осадочным чехлом, приводит к образованию нефти из органического вещества, как полагают, плиоцен-нижнечетвертичных отложений (Bazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009; Конторович и др., 2011). Нефть обнаружена на участках термальных полей вокруг горячих источников. В закопашках, вскрывающих верхний слой осадочных образований, нефть обычно всплывает в воде с температурой 40–95°C (Бескровный и др., 1974).

Настоящая работа продолжает наше предыдущее исследование биомаркеров узонской нефти (Коноплева и др., 2018) и посвящена изучению бициклических сесквитерпанов и определению их геохимической значимости в гидротермальных нефтях.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На территории кальдеры, в пределах Центрального гидротермального поля, были отображены нефтяные пленки с поверхности воды, заполнявшей свежие закопашки. Образцы нефти были деасфальтированы осаждением избытком гексана, затем подвергнуты элюированию гексаном на хроматографической колонке, наполненной силикагелем. Газохроматографический анализ насыщенной фракции проводился на газовом хроматографе Perkin–Elmer, Clarus-500 с использованием капиллярной колонки (30 м, внутренним диаметром 0.32 мм, толщиной неподвижной фазы 0.25 мкм; фаза ES-30). Газ-носитель – гелий.

Газо-хромато-масс-спектрометрический (ГХ-МС) анализ насыщенной фракции был выполнен на газовом хроматографе (Thermo Fisher Scientific Trace), соединенном с ионной ловушкой (Polaris Q). В работе использовали кварцевую капиллярную колонку TR-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм, толщиной неподвижной фазы 0.25 мкм. Газ-носитель: гелий, скорость потока 0.6 мл/мин. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Температура ионного источника 240°C, температура испарителя 320°C, температура интерфейса 290°C. Температурная программа: начало от 45°C, нагрев до 315°C со скоростью 4°C/мин. Режим масс-спектрометра – сканирование в режиме по полному ионному току в диапазоне масс m/z 50–650 а.е.м.

Идентификацию отдельных сесквитерпанов проводили путем сравнения относительных времен удерживания на масс-хроматограммах m/z 123 и масс-хроматограммах подтверждающих ионов

m/z 179, 193, 207, опубликованных в литературе. Определение относительных концентраций сесквитерпанов проводилось сравнением интенсивности отклика базового иона на масс-хроматограмме m/z 123. Стераны и гопаны идентифицировались по характерным осколочным ионам m/z 191 (три-, тетра- и пентациклические терпаны), m/z 217, 218 (стераны).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Масс-хроматограмма по полному ионному току (рис. 1) показывает отсутствие в узонской нефти низкомолекулярных *n*-алканов, относительно высокие концентрации ациклических изопреноидов, гопанов и стеранов, причем в составе последних преобладают изомеры, имеющие стереохимию биологических соединений. Среди стеранов доминирует этилхолестан (C_{29}), что характерно для нефтей континентального генезиса. Состав углеводородов-биомаркеров демонстрирует невысокую степень преобразованности исходного органического вещества, соответствующую самому началу главной фазы нефтеобразования. Содержание бициклических терпанов относительно низкое по сравнению с пентациклическими терпанами – $C_{27}(Tm)$, $C_{29}\alpha\beta$ и $C_{30}\alpha\beta$ гопанами.

Существует десять общепризнанных соединений на основе дримана, порядок элюирования которых на неполярных колонках для газовой хроматографии хорошо установлен и воспроизводим. Сравнение данных ГХ-МС анализа с опубликованными литературными данными (Alexander et al., 1984; Wang et al., 2005; Yang et al., 2009; Cesar, Grice, 2018) позволило идентифицировать в образцах узонских нефтей 11 сесквитерпанов. Пики были идентифицированы как C_{14} нордриманы (пики 1 и 2), C_{15} дриманы (пики 3, 4, 5, 6) и C_{16} гомодриманы (пики 7, 8, 9, 10, 11) (рис. 2). Каждое из этих соединений дает пик на масс-хроматограмме m/z 123 за счет образования фрагментного иона $C_9H_{15}^+$. На рис. 2 также показаны масс-хроматограммы нефти Узон-2 по полному ионному току (TIC) и подтверждающих фрагментных ионов m/z 179, 193, 207.

В составе сесквитерпанов обнаружен $8\alpha(H)$ -гомодриман (рис. 2, пик 11) – соединение биологической конфигурации, которое обычно не встречается в зрелых нефтях. Это соединение представляет собой термодинамически малоустойчивую структуру, которая легко трансформируется в более стабильный “геологический” эпимер с конфигурацией $8\beta(H)$. В структуре $8\alpha(H)$ -гомодримана метильная группа при C-8 находится в аксиальном положении, что приводит к стерическим взаимодействиям с ангулярной метильной группой. Напротив, C-8 метильная группа $8\beta(H)$ -гомодримана ориентирована в менее

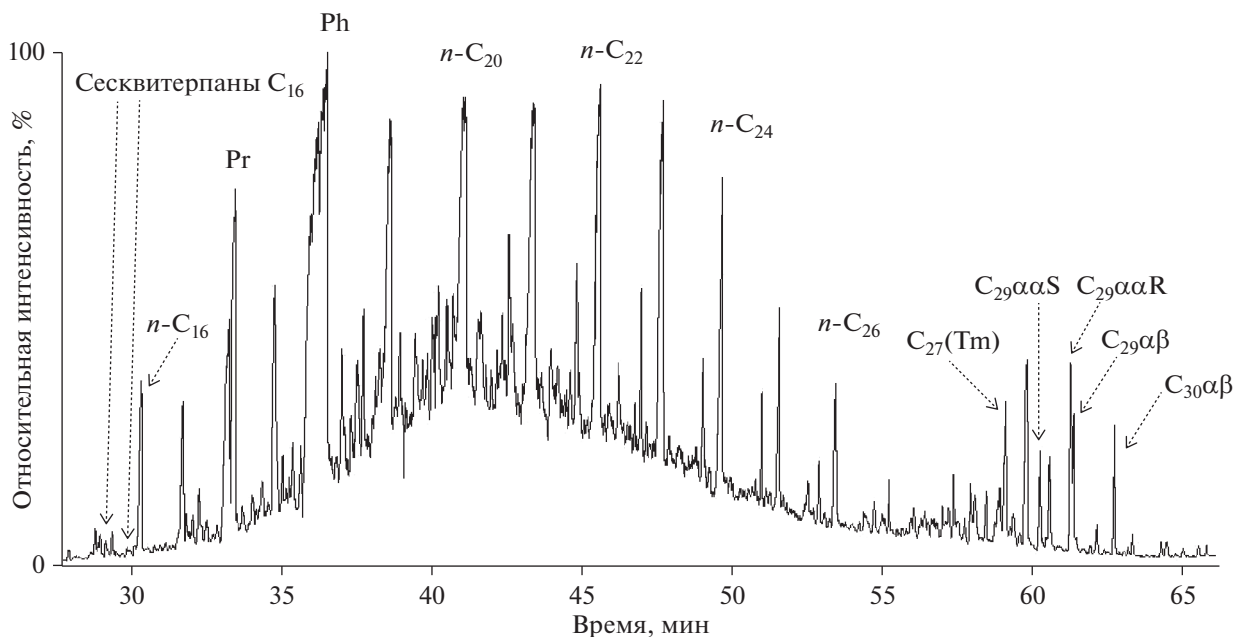


Рис. 1. Масс-хроматограмма по общему ионному току (ТIC) нефти Узон-2. Стераны – $C_{29}\alpha\alpha S$ и $C_{29}\alpha\alpha R$, гопаны – $C_{27}(Tm)$, $C_{29}\alpha\beta$ и $C_{30}\alpha\beta$.

тесной экваториальной позиции, что обуславливает его большую термодинамическую устойчивость. Из пары эписомеров меньшее время хроматографического удерживания характерно для $8\beta(H)$ -гомодримана, так как структурам, имеющим экваториальную ориентацию заместителей, свойственна и более низкая температура кипения (Стуканова и др., 1969). Оба эписомера имеют идентичные масс-спектры, в которых присутствует материнский ион $M^+ 222$, соответствующий молекулярной формуле $C_{16}H_{30}$ (рис. 3).

Стерические взаимодействия чрезвычайно важны в термодинамической устойчивости бициклических и сесквитерпанных структур, обнаруженных в нефтях, обычно имеют пространственную структуру *транс*-сочленения колец. В работе Стукановой с соавторами (1969) установлена связь между строением и термодинамической устойчивостью метил[4.4.0]бициклодеканов (метилдекалинов). Показано, что в равновесных смесях при температурах близких к верхней температурной границе зоны «нефтяного окна» в преобладающих концентрациях присутствуют изомеры с *транс*-сочленением колец. Причина заключается в том, что в стереоизомерах, имеющих *цис*-взаимодействия усиливаются нежелательные стерические взаимодействия близко расположенных заместителей.

В работе Гордадзе с соавторами (2012) показано, что среди сесквитерпанных наименее устойчивыми структурами являются соединения с ангулярной метильной группой и метил-этильными заместителями.

В узонской нефти в составе сесквитерпанных преобладали эписомеры $8(H)$ -гомодримана, в то время как C_{15} дриманы и остальные C_{16} гомодриманы присутствовали в небольших, а C_{14} нордриманы – в следовых количествах.

В геохимических исследованиях при оценке термической зрелости нефтей и органического вещества пород широко используются коэффициент преобладания нечетных *n*-алканов над четными (*Carbon Preference Index*, CPI) и отношение $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18}) = K_i$ (изопреноидный индекс). Также используются параметры на основе стеранов и гомогопанов, такие как $k_1C_{29} = \alpha\alpha 20S/(S + R)$, называемый коэффициентом зрелости, и $kC_{31} = \alpha\beta 22S/(S + R)$. Наряду с этими показателями, для органического вещества осадков невысокой степени преобразованности, было предложено использовать гомодримановый коэффициент: $8\beta(H)$ -гомодриман/ $(8\alpha(H)$ -гомодриман + $8\beta(H)$ -гомодриман) (Noble et al., 1987).

В табл. 1 представлены традиционные геохимические индикаторы зрелости, а также отношения сесквитерпанных узонских нефтепроявлений.

Приведенные данные показывают, что эпимеризация регулярного стерана $C_{29}\alpha\alpha$ в обеих нефтях далека от равновесия, в то время как гомогопановые коэффициенты kC_{31} близки к равновесным значениям. Для сравнения, в зрелых нефтях равновесные коэффициенты k_1C_{29} и kC_{31} составляют 0.52–0.55 и 0.57–0.62, соответственно (Петров, 1984; Peters, Moldowan, 1993). Равновесие эпимеров стеранов достигается только в условиях

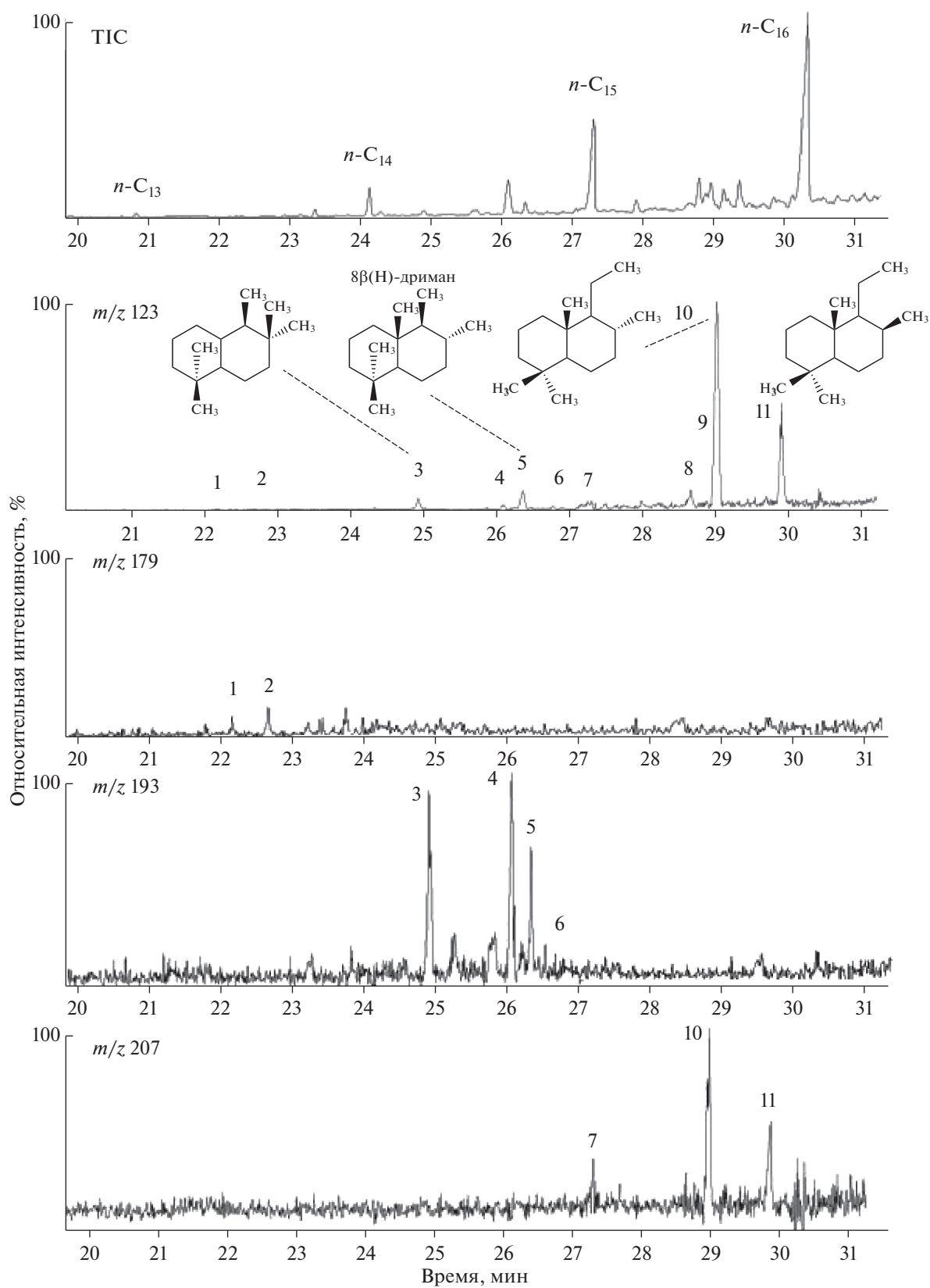


Рис. 2. Масс-хроматограммы по полному ионному току (ТІС) и m/z 123, 179, 193, 207 узонской нефти (Узон-2); пики 1, 2 – нордриманы (C_{14}); 3, 4, 5, 6 – дриманы (C_{15}); 7, 8, 9, – гомодриманы (C_{16}); 10 – 8 β (H)-гомодриман; 11 – 8 α (H)-гомодриман.

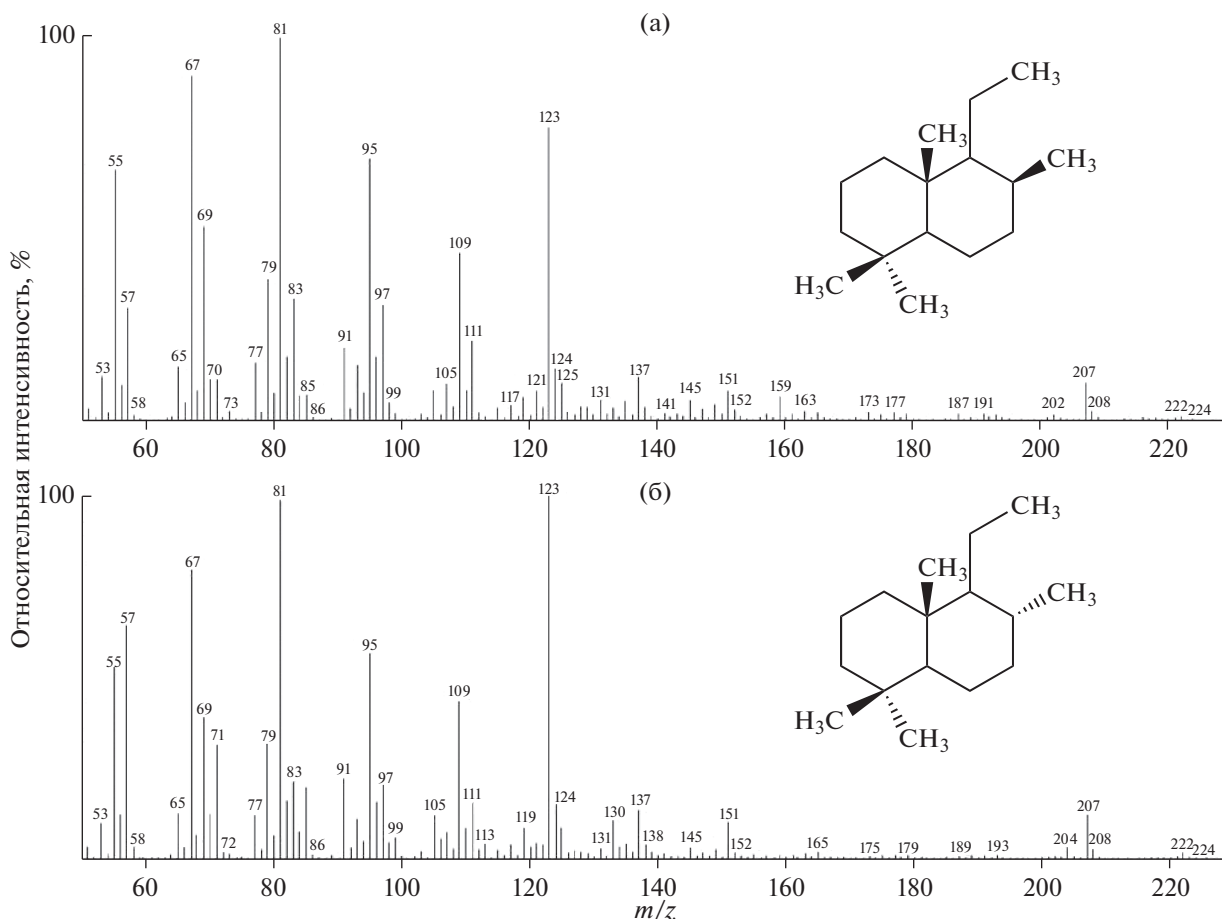


Рис. 3. Масс-спектры: а) 8α(H)-гомодримана, б) 8β(H)-гомодримана.

“нефтяного окна”, а эпимеров гомоганов — до начала главного нефтеобразования.

Заметное различие в значениях изопреноидного индекса и стеранового коэффициента демонстрирует неоднородность свойств образцов узонских нефтей: степень зрелости нефти Узон-2

выше, чем нефти Узон-1. Полученные результаты можно объяснить тем, что осадочные отложения, в которых были сгенерированы эти нефти, могли испытывать разную степень термального воздействия. Отличительной особенностью гидротермальных полей является то, что распределение

Таблица 1. Геохимические индикаторы зрелости и отношения сесквитерпанов узонских нефтей

Образец	Индикаторы зрелости			Сесквитерпаны			
	Алканы*		Стераны	Гопаны			
	СРІ	(Pr + Ph)/(n-C ₁₇ + n-C ₁₈)	k ₁ C ₂₉	kC ₃₁	kC ₁₆	8β(H)-гомодриман/ 8α(H)-гомодриман	Σ(3–9)/(10 + 11)**
Узон-1	0.65	2.20	0.18	0.51	0.72	2.61	0.18
Узон-2	0.77	1.24	0.35	0.57	0.76	3.10	0.31

* Данные получены методом газовой хроматографии;

СРІ — коэффициент преобладания нечетных n-алканов над четными, неч/ч;

(Pr + Ph)/(n-C₁₇ + n-C₁₈) — изопреноидный индекс, K_i;

k₁C₂₉ = αα20S/(S + R); kC₃₁ = αβ22S/(S + R);

kC₁₆ = 8β(H)-гомодриман/[8α(H)-гомодриман + 8β(H)-гомодриман];

** Номера пиков; Σ(3–9) — сумма сесквитерпанов состава C₁₅ и C₁₆ (пики 3–9, см рис. 2); (10 + 11) = 8α(H)-гомодриман + 8β(H)-гомодриман.

тепла на их площадях крайне неравномерно, и в пределах одной термальной площадки наблюдается значительный разброс температуры. Это обусловлено тем, что газогидротермы, выходящие на поверхность из подводных каналов, сформированы на разной глубине (Гаськова, Манштейн, 2013). Такая система создает вариации температур на поверхности и в толще горизонтов, вмещающих гидротермы пород, что способствует возникновению зон с разными термическими условиями преобразования органического вещества.

Значения гомодримановых коэффициентов зрелости kC_{16} узонских нефтей составляют 0.72–0.76. Равновесие реакции превращения $8\alpha(H)$ -гомодримана в геологический эпимер достигается в толще осадков до начала существенного образования нефти (“нефтяного окна”), а равновесное значение коэффициента kC_{16} составляет 0.96 (Noble et al., 1987).

Полученные значения отношения сесквитерпанов: $8\beta(H)$ -гомодриман/ $8\alpha(H)$ -гомодриман и гомодримановых коэффициентов kC_{16} хорошо согласуются с традиционными индикаторами зрелости, что позволяет предположить возможность их применения в качестве подобных показателей для незрелых нефтей.

Биоценоз кальдеры богат разнообразием микробных сообществ, обитающих в ее термальных водах. Исследования показывают, что наиболее существенный вклад в органическое вещество, генерирующее узонские нефтепроявления, вносят прокариоты (Галимов и др., 2015; Юсупова и др., 2021). Эти результаты вполне согласуются с представлением о том, что вероятным источником сесквитерпанов в узонской нефти являются гопаноиды в составе клеточных мембран бактерий, широко представленных на нефтяных площадках кальдеры (Гумеров и др., 2011; Peltek et al., 2020).

В процессе диагенеза микроорганизмы оказывают сильное влияние на преобразование накапливающегося в осадках органического вещества, осуществляя сложные реакции и приближая его состав к составу нефти. В работе (Alexander et al., 1984) было отмечено, что сесквитерпаны образуются в результате диагенетической, а не термокаталитической трансформации, так как обнаружены в осадках с органическим веществом низкой зрелости, в которых не происходило обширных реакций крекинга углерод-углеродных связей.

Гидротермальные нефти отличаются от бассейновых тем, что процессы диагенеза при их образовании происходят “мгновенно” (Симонейт, 1986), поэтому роль микробиологических процессов в деструкции первично захороненного органического вещества, по-видимому, невелика и определяющим фактором в образовании сесквитерпанов таких нефтей является температура.

Увеличение температуры приводит к усилению реакций изомеризации, деметилирования, перераспределения метильных и этильных групп в исходных сесквитерпанах, а их трансформация направлена в сторону образования термодинамически более устойчивых структур. Экспериментальный пиролиз осадков низкой зрелости в интервале температур от 280 до 360°C продемонстрировал, что отношение $8\beta(H)$ -дриман/ $8\beta(H)$ -гомодриман имеет четкую тенденцию к росту с увеличением температуры (Yan et al., 2019). Исследование термодинамической устойчивости изомеров C_{15} дримана зрелых нефтей различного генезиса показало, что наиболее устойчивой структурой является изомер, не содержащий ангулярную метильную группу и характеризующийся наименьшей температурой кипения (пик 3, рис. 2) (Гордадзе и др., 2012).

Увеличение относительного содержания сесквитерпанов состава C_{15} – C_{16} по отношению к сумме эпимеров $8(H)$ -гомодримана с повышением уровня зрелости узонской нефти позволяет предположить, что с ростом температуры происходит трансформация $8\alpha(H)$ -гомодримана в $8\beta(H)$ -гомодриман с последующим преобразованием последнего в другие изомеры (гомодриманы C_{16}) и C_{15} дриманы. Возможно, что C_{14} нордриманы, в свою очередь, являются их производными и при дальнейшем повышении степени зрелости их содержание в нефти также может увеличиваться.

Таким образом, полученные результаты позволяют предполагать, что сесквитерпаны узонской нефти являются производными от одного исходного соединения – $8\alpha(H)$ -гомодримана, и при достижении равновесных условий, когда гомодримановый коэффициент kC_{16} достигает максимальных значений, более информативным индикатором зрелости могло бы служить отношение $(\Sigma C_{15} + \Sigma C_{16} - 8(H)\text{-гомодриман})/8(H)\text{-гомодриман}$ (табл. 1). Это отношение может быть определено как сесквитерпановый индекс зрелости.

Полученные данные показывают, что среди индикаторов зрелости узонской нефти, генерированной из слабопреобразованного органического вещества, наиболее информативными показателями являются изопреноидный индекс, стерановый коэффициент зрелости и сесквитерпановый индекс, которые меняются с большей амплитудой.

На масс-хроматограммах m/z 123 зрелых нефтей, представленных в литературе (Wang et al., 2005; Каширцев и др., 2006; Yang et al., 2009; Ву, Серебрянникова, 2012), относительное содержание суммы изомеров C_{15} дримана существенно превышает содержание $8(H)$ -гомодримана. Сравнительный анализ масс-хроматограмм m/z 123 узонской нефти и зрелых нефтей демонстрирует, что состав и относительное содержание бицикли-

ческих сесквитерпанов тесно связаны с температурной историей созревания нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В составе узонских нефтей идентифицированы бициклические сесквитерпаны состава C_{14} – C_{16} . Нордриманы C_{14} присутствуют в следовых концентрациях, относительное содержание дриманов C_{15} незначительно, преобладают гомодриманы C_{16} .

Вероятным источником сесквитерпанов в узонской нефти являются бактериогепаноиды, в результате преобразования которых образуется структура с биологической конфигурацией – $8\alpha(H)$ -гомодриман.

Полученные результаты позволяют с достаточной уверенностью утверждать, что бициклические сесквитерпаны узонской нефти являются производными от одного исходного соединения – $8\alpha(H)$ -гомодримана, образовываясь в результате его термической трансформации. Первичным продуктом его преобразования является эпимер $8\beta(H)$ -гомодриман, который, с ростом температуры, превращается в другие изомеры (гомодриманы C_{16}) и дриманы C_{15} , с последующей их трансформацией в нордриманы C_{14} .

Относительное содержание бициклических сесквитерпанов в узонских нефтях чувствительно к степени преобразованности органического вещества, что позволяет предположить возможность применения сесквитерпановых индексов, наряду с традиционными показателями, в качестве индикаторов термической зрелости нефтей ранней стадии генерации.

Предложенный подход возможно распространить и на породы с органическим веществом низкой зрелости.

Авторы выражают благодарность вед. инженеру ГЕОХИ РАН С.Г. Наймушину за помощь в проведении ГХ- и ГХ-МС анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН в рамках Госзадания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бескровный Н.С., Богомолов А.И., Гурко Н.Н., Григорьева В.П., Степина Л.Ф., Щелованов Ю.С., Шиманский В.К., Филиппов В.П. (1974) Геохимические особенности состава нефти из кальдеры вулкана Узон на Восточной Камчатке. *Советская геология*. **10**, 56–63.
Воробьева Н.С., Земскова З.К., Петров Ал.А. (1978) Полициклические нафтены состава C_{14} – C_{26} в нефти месторождения Сива. *Нефтехимия*. **18**(6), 855–863.
Ву Ван Хай. (2012) Особенности состава углеводородов в связи с генезисом нефтей и битумов в кристаллических породах на шельфе Вьетнама и севере Хакасии.

Автореф. дис. канд. хим. наук. Томск: ИХН СО РАН, 24 с.

Ву В.Х., Серебренникова О.В. (2012) Состав насыщенных углеводородов битумов Северной Хакасии. *Известия Томского политехнического университета*. **321**(3), 161–165.

Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалева А.И., Кузнецова О.И., Коноплева И.В., Власова Л.Н. (2015) Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке. *Геохимия*. (12), 1059–1069.

Galimov E.M., Sevast'yanov V.S., Karpov G.A., Kamaleeva A.I., Kuznetsova O.V., Konopleva I.V., Vlasova L.N. (2015) Hydrocarbons from volcanic area. Oil seepages in the caldera Uzon, Kamchatka. *Geochem. Int.* **53**(12), 1019–1027.

Гаськова О.Л., Манштейн А.К. (ред.) (2013) Газогидротермы активных вулканов Камчатки и Курильских островов: состав, строение, генезис. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 282 с.

Гордадзе Г.Н., Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н. (2011) Нефтяные полиалкилзамещенные бицикло[4.4.0]декановые сесквитерпаны C_{15} – индикаторы степени созревания нефтей. *Нефтехимия*. **51**(2), 128–133.

Гордадзе Г.Н., Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н. (2012) Термодинамическая устойчивость нефтяных полиалкилзамещенных бицикло[4.4.0]деканов C_{15} при 500 и 600 К. *Нефтехимия*. **52**(1), 3–6.

Гумеров В.М., Марданов А.В., Белецкий А.В., Бонч–Осмоловская Е.А., Равин Н.В. (2011) Молекулярный анализ биоразнообразия микроорганизмов в источнике Заварзина, кальдера Узон, Камчатка. *Микробиология*. **80**(2), 258–265.

Каграманова Г.Р., Пустильникова С.Д., Пекх Т.И., Денисов Ю.В., Петров Ал.А. (1976) Сесквитерпановые углеводороды в нефтях. *Нефтехимия*. **16**(1), 18–22.

Каширцев В.А., Конторович А.Э., Москвин В.И., Данилова В.П., Меленевский В.Н. (2006) Терпаны нефтепроявлений озера Байкал. *Нефтехимия*. **46**(4), 243–250.

Коноплева И.В., Власова Л.Н., Немченко Т.Н. (2018) Исследование генезиса нефтей Восточной Камчатки по углеводородам-биомаркерам. *Геохимия*. (7), 709–717.

Konopleva I.V., Vlasova L.N., Nemchenko T.N. (2018) Genesis of Oils in Eastern Kamchatka: Evidence from Hydrocarbon Biomarkers. *Geochem. Int.* **56**(7), 734–741.

Конторович А.Э., Бортникова С.Б., Карпов Г.А., Каширцев В.А., Костырева Е.А., Фомин А.Н. (2011) Кальдера вулкана Узон – уникальная природная лаборатория современного нафтидогенеза. *Геология и геофизика*. **52**(8), 986–990.

Петров Ал.А. (1984) Углеводороды нефти. М.: Наука, 264 с.

Симонейт Б.Р.Т. (1986) Созревание органического вещества и образование нефти: гидротермальный аспект. *Геохимия*. (2), 236–254.

Стуканова Л.Н., Шаньгина Т.Н., Петров Ал.А. (1969) Стереохимия и относительная термодинамическая устойчивость метилбицикло[4.4.0]деканов. *Нефтехимия*. **9**(2), 196–200.

- Юсупова А.А., Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. (2021) Прокариоты как источник нефтяных углеводородов – биомаркеров. *ДАН. Науки о Земле*. **497**(1), 30-36.
- Alexander R., Kagi R.I., Noble R. (1983) Identification of the bicyclic sesquiterpenes drimane and eudesmane in petroleum. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1**, 226-228.
- Alexander R., Kagi R.I., Noble R., Volkman J.K. (1984) Identification of some bicyclic alkanes in petroleum. *Org. Geochem.* **6**, 63-70.
- Bazhenova O.K., Arefiev O.F., Frolov E.B. (1998) Oil of the volcano Uzon caldera, Kamchatka. *Org. Geochem.* **29**, 421-428.
- Cesar J., Grice K. (2018) Drimane-type compounds in source rocks and fluids from fluvial-deltaic depositional settings in the North-West Shelf of Australia. *Org. Geochem.* **116**, 103-112.
- Noble R.A., (1986) A geochemical study of bicyclic alkanes and diterpenoid hydrocarbons in crude oils, sediments and coals. Ph. D. Thesis. Australia, Perth, University of Western Australia, Department of Organic Chemistry, 365 p.
- Noble R.A., Alexander R., Kagi, R.I. (1987) Configurational isomerization in sedimentary bicyclic alkanes. *Org. Geochem.* **11**, 151-156.
- Peltek S.E., Bryanskaya A.V., Uvarova Y.E., Rozanov A.S., Ivanisenko T.V., Ivanisenko V.A., Lazareva E.V., Saik O.V., Efimov V.M., Zhmodik S.M., Taran O.P., Slynko N.M., Shekhovtsov S.V., Parmon V.N., Dobretsov N.L., Kolchanov N.A. (2020) Young “oil site” of the Uzon Caldera as a habitat for unique microbial life. *BMC Microbiol.* **20**, 349. <https://doi.org/10.1186/s12866-020-02012-1>
- Peters K. E., Moldowan J.M. (1993) *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. NJ (United States): Prentice-Hall, Inc, 363 p.
- Puttmann W., Villar H. (1987) Occurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**(11), 3023-3029.
- Simoneit B.R., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. (2009) Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka. *Appl. Geochem.* **24**(2), 303-309.
- Yan G., Xu Y.H., Liu Y., Tang P.H., Liu W.B. (2019) Evolution and organic geochemical significance of bicyclic sesquiterpanes in pyrolysis simulation experiments on immature organic-rich mudstone. *Pet. Sci.* **16**, 502-512.
- Yang C., Wang Z., Hollebone B.P., Brown C.E., Landriault M. (2009) Characteristics of bicyclic sesquiterpanes in crude oils and petroleum products. *J Chromatogr A.* **1216**, 4475-4484.
- Wang T.G., Simoneit B.R.T., Philp R.P., Yu C.P. (1990) Extended 8 β (H)-drimane and 8,14-secohopane series in a Chinese boghead coal. *Energy & Fuels*, **4**(2), 177-183.
- Wang Z., Yang C., Fingas M., Hollebone B., Peng X., Hansen A.B., Christensen J.H. (2005) Characterization, weathering, and application of sesquiterpanes to source of spilled lighter petroleum products. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 8700-8707.