

## УГЛЕВОДОРОДЫ БИТУМНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОДАХ НА СЕВЕРЕ ХАКАСИИ

Изучен состав углеводородов трех образцов природных битумов (вязкого и твердых), залегающих в толщах базальтов на севере Хакасии. Во всех битумах идентифицированы алканы, алкилциклогексаны, прегнаны, стераны, сескви-, три- и пентациклические терпаны, алкилбензолы, би-, три-, и тетрациклические конденсированные ароматические структуры. В твердых битумах, наряду с ними, пентациклические арены, а также полифенилы (до пяти фенильных колец), фенилзамещенные нафталин, фенантрен, пирен и трифенилен. На состав твердых битумов оказали влияние процессы пиролиза при контакте с расплавленной магмой, а вязкого битума, заполнившего трещины в базальтах после их застывания, – специфические условия накопления исходного органического вещества и биодеградация.

**Ключевые слова:** природные битумы; базальты; углеводороды.

Скопления битумов в магматических породах встречаются не часто. Имеются сведения о наличии пиробитумов в гранитах докембрия и базальтах карбона юго-восточной Норвегии [1], вязких и твердых битумов – в базальтах Минусинской впадины (Хакасия) [2–4], где количество содержащих битум миндалин достигает иногда 15% объема породы [3].

Вопрос о происхождении битумов в магматических породах до сих пор остается дискуссионным. Существуют «пирогенная» (за счет метаморфизма нефтей), «ювенильная» (за счет абиогенного углевода) и «экстракционная», или «миграционная» (за счет углеводородных возгонов из вмещающих пород), гипотезы их происхождения. Все эти гипотезы по отношению к битумам Хакасии рассмотрены в [4] и предпочтение отдано возгонно-миграционному происхождению этих битумов. Аналогичной точки зрения придерживаются также авторы [2]. Однако отсутствие сведений о молекулярном составе битумов не позволило авторам определить специфические признаки толщ, которые могли генерировать нефтиды. В то же время предварительные результаты исследования состава аренов и некоторых классов насыщенных УВ битумов из урочища Сохочул [5, 6] свидетельствуют о перспективности использования данных о составе УВ для решения вопросов, связанных с генезисом битумов севера Хакасии.

В настоящей работе методом хромато-масс-спектрометрии исследован молекулярный состав насыщенных и ароматических углеводородов (УВ) трех образцов битумов севера Хакасии: вязкого битума из трещиноватых базальтов (ВБ) и твердого битума из эффузивных миндалекаменных базальтов (ТБ<sub>сх</sub>) обнажения в долине р. Сохочул, а также твердого битума из докеритовой интрузии в районе высоты Красная Горка (ТБ<sub>крг</sub>).

**Методы исследования.** Выделение концентрата УВ из битумов проводили методом адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия IV степени активности. В качестве подвижной фазы использовали гексан. Детальный анализ компонентного состава осуществляли с помощью хромато-масс-спектрометра высокого разрешения «Finnigan DFS». Разделение проводили на капиллярной хроматографической колонке VF-5ms (VARIAN) (длина колонки 60 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм). Индивидуальные соединения идентифицировали по полным масс-спектрам, для этого использовали данные, имеющиеся в литературе, спектро-структурные корреляции программы X-Calibur, а также компьютер-

ную библиотеку масс-спектров NIST, насчитывающую более 163 тыс. наименований.

**Результаты исследований и обсуждение.** Растворимая в горячем хлороформе часть твердых битумов характеризуется низким содержанием общей серы (0,01–0,12% мас.). Вязкий битум – сернистый (содержание серы 0,72% мас.). В составе УВ всех битумов преобладают насыщенные структуры: 95,4% от суммы УВ в вязком битуме, 94,1 и 95,2% в твердых битумах ТБ<sub>сх</sub> и ТБ<sub>крг</sub> соответственно (табл. 1).

Таблица 1  
Содержание групп углеводородов в битумах

Битум	Содержание, % отн				Ароматические УВ
	Насыщенные УВ				
	Алканы	Циклогексаны	Терпаны	Стераны	
ВБ	2,3	0,1	41,6	51,9	4,1
ТБ <sub>крг</sub>	28,4	0,6	26,6	38,5	5,9
ТБ <sub>сх</sub>	87,4	2,5	0,9	0,4	8,8

**Состав насыщенных углеводородов.** Среди насыщенных УВ всех исследованных битумов идентифицированы структурные группы алканов, алкилциклогексанов, стеранов, включая прегнаны, би- (сесквитерпаны), три-, тетра- и пентациклических терпанов (табл. 1).

**Алканы.** Установлено, что содержание алканов растет в ряду ВБ – ТБ<sub>крг</sub> – ТБ<sub>сх</sub> и в битуме ТБ<sub>сх</sub> они резко доминируют над остальными группами УВ (рис. 1). В битуме ВБ присутствует ряд n-алканов от C<sub>11</sub> до C<sub>17</sub> с максимумом, приходящимся на C<sub>13</sub>, высокомолекулярные гомологи отсутствуют. В твердых битумах идентифицированы n-алканы от C<sub>11</sub> до C<sub>34</sub>–C<sub>36</sub>. В образце битума ТБ<sub>крг</sub> распределение n-алканов бимодально с основным максимумом, приходящимся на C<sub>16</sub>, и дополнительным – на C<sub>29</sub>. Для n-алканов битума ТБ<sub>сх</sub> максимум отмечен в области C<sub>17</sub>–C<sub>19</sub>.

Среди изопреноидных алканов преобладает фитан (Ph), пристан (Pr) и норпристан присутствуют в меньшей концентрации. Относительное содержание среди алканов изопреноидных структур (Ki) резко снижается при переходе от вязкого к твердым битумам. Минимальным содержанием изопреноидных алканов отличается битум ТБ<sub>сх</sub>.

**Циклогексаны.** Содержание алкилзамещенных циклогексанов меняется пропорционально изменению содержания алканов. Ими обогащен битум ТБ<sub>сх</sub>, в котором они представлены C<sub>12</sub>–C<sub>32</sub> гомологами. В вязком битуме присутствуют только низкомолекулярные C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub> соединения, а в ТБ<sub>крг</sub> – C<sub>12</sub>–C<sub>15</sub> алкилциклогексаны.

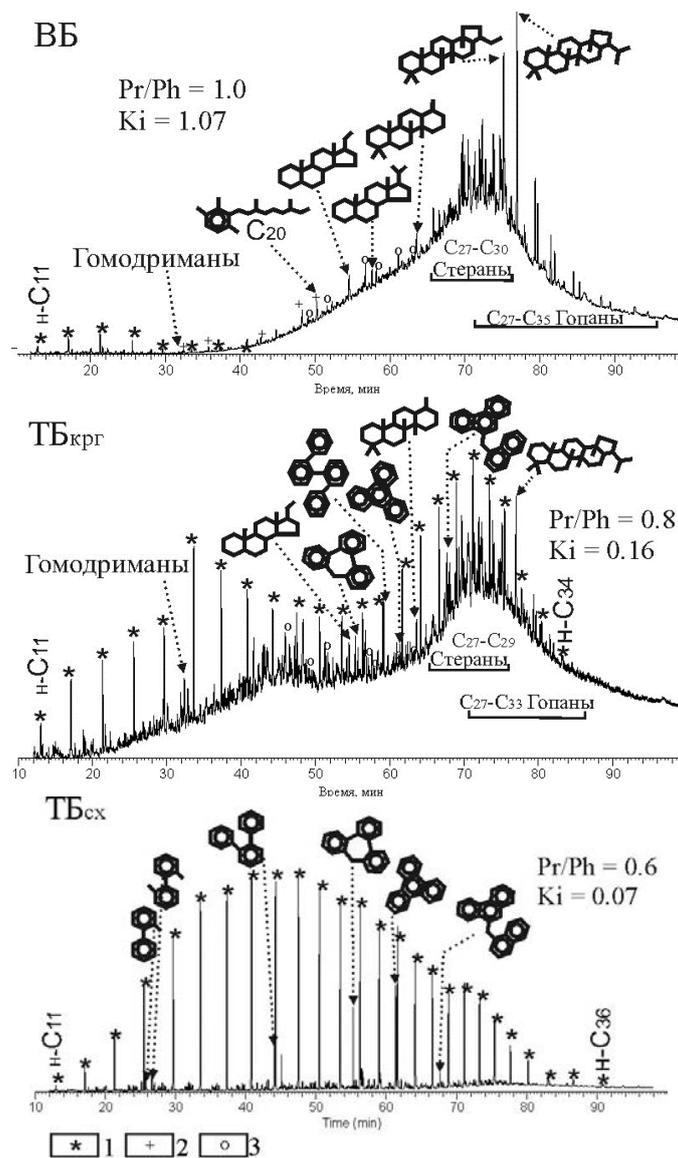


Рис. 1. Масс-хроматограммы по полному ионному току битумов Хакасии:  
1 – n-алканы; 2 – арилизопреноиды; 3 – алкилциклогексаны

**Стераны и прегнаны** доминируют среди насыщенных УВ в ВБ и ТБ<sub>крг</sub>. Прегнаны в них представлены C<sub>21</sub> и C<sub>22</sub> гомологами, в ТБ<sub>крг</sub> также C<sub>19</sub>. Во всех битумах преобладают регулярные изомеры C<sub>27</sub>–C<sub>29</sub> стеранов. В битумах ВБ и ТБ<sub>сх</sub> стеранов изостроения больше, чем α-стеранов, в ТБ<sub>крг</sub> они присутствуют в близких концентрациях. Содержание C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> и C<sub>29</sub> стеранов, характеризующее вклад в исходное органическое вещество отдельных видов биопродуцентов [7], в ВБ и ТБ<sub>сх</sub> незначительно увеличивается с ростом молекулярной массы (отношение C<sub>27</sub> к C<sub>29</sub> составляет 0,69 и 0,74). В ТБ<sub>крг</sub> концентрация изомеров C<sub>27</sub> стеранов существенно ниже остальных (C<sub>27</sub>/C<sub>29</sub> = 0,32). Соотношение C<sub>27</sub>:C<sub>28</sub>:C<sub>29</sub> составляет для вязкого битума 27:33:40, для ТБ<sub>крг</sub> – 14:42:44, ТБ<sub>сх</sub> – 28:33:39.

Среди C<sub>27</sub>–C<sub>29</sub> диастеранов в битумах ВБ и ТБ<sub>сх</sub>, как и среди стеранов, содержание отдельных групп гомологов различается незначительно (26–37% отн. и 31–36% отн. соответственно), а битум ТБ<sub>крг</sub> отличается низкой концентрацией изомеров C<sub>27</sub> (12% отн.) и повышенной долей диастеранов C<sub>28</sub>. Это свидетельствует

о возможной иной природе исходного органического вещества битума ТБ<sub>крг</sub>, источником которого могли служить преимущественно диатомовые водоросли и динофлагелляты, а в исходный органический материал битумов ВБ и ТБ<sub>сх</sub>, наряду с наземной флорой, вносил вклад фитопланктон.

**Бициклические терпаны (сесквитерпаны).** Все битумы характеризуются высоким содержанием в смеси сесквитерпанов 8β(Н)-гомодримана. Нордриманы (C<sub>14</sub>) в заметной концентрации присутствуют в ВБ и ТБ<sub>сх</sub>, в ТБ<sub>крг</sub> зафиксированы только следы этих соединений. Среди C<sub>15</sub> дриманов в вязком битуме доминирует 8β(Н)-дриман, в твердых битумах преобладают его изомеры, а в битуме ТБ<sub>крг</sub> 8β(Н)-дриман присутствует в очень низкой концентрации, чем существенно отличается этот битум от остальных.

**Три- и тетрациклические терпаны.** Во всех битумах идентифицированы трициклические терпаны состава C<sub>19</sub>–C<sub>26</sub>, в вязком битуме также C<sub>28</sub>–C<sub>30</sub> трицикланы. В битумах ВБ и ТБ<sub>сх</sub> среди них преобладает гомолог C<sub>23</sub>, в ТБ<sub>крг</sub> более высока концентрация соеди-

Относительное содержание групп ароматических углеводородов в битумах

Битум	Содержание, % отн.				
	Моноарены	Биарены	Триарены	Тетраарены	Пентаарены
ВБ	31,3	19,3	36,9	12,5	0,0
ТБ <sub>крг</sub>	9,5	25,1	4,9	58,8	1,7
ТБ <sub>сх</sub>	5,4	14,5	9,4	69,6	1,1

нений с меньшей молекулярной массой ( $C_{19}$  и  $C_{21}$ ). Тетрациклические терпаны представлены единственным  $C_{24}$  соединением, содержание которого довольно высоко в битумах ВБ и ТБ<sub>крг</sub> (см. рис. 1).

**Пентациклические терпаны.** Насыщенные УВ пентациклического строения в исследованных битумах представлены  $C_{27}$   $17\alpha(H)$  и  $18\alpha(H)$  гопанами,  $17\alpha(H), 21\beta(H)$  гопанами  $C_{29}-C_{35}$ ,  $17\beta(H), 21\alpha(H)$  гопанами  $C_{29}-C_{31}$ , диагопаном  $C_{30}$  и гаммацераном. Во всех битумах среди них доминирует  $C_{30}$ -гопан. В меньшей концентрации присутствует норгопан. Содержание гомоганов снижается с увеличением молекулярной массы. Они преобладают над трисноргопанами в битумах ВБ и ТБ<sub>сх</sub>, для ТБ<sub>крг</sub> характерно обратное соотношение. ТБ<sub>крг</sub> отличается также от остальных более высоким содержанием гаммацерана (повышенная соленость в бассейне седиментации исходного органического вещества [7]). Показатели термической преобразованности органического вещества ( $Ts/Tm$  и  $C_{29}Ts/C_{29}$ ) указывают на низкую термическую преобразованность вязкого битума (0,9 и 0,2) и более высокую преобразованность твердых битумов (1,4–1,5 и 0,34–0,78).

Таким образом, отдельные разновидности битумов Хакасии различаются составом насыщенных УВ. Выявленные особенности состава могут быть обусловлены протеканием процессов биодegradации, приводящих к снижению содержания *n*-алканов и увеличению содержания полициклических структур. Соотношение изопреноидных и нормальных алканов, а также состав гопанов свидетельствуют о существенной микробиальной переработке вязкого битума и более высокой термической преобразованности твердых битумов, а данные о составе стеранов указывают на специфический источник исходного органического вещества битума из района Красной Горки, отличающийся от источника и условий накопления органического вещества сохочульских битумов.

**Состав ароматических углеводородов.** Содержание ароматических УВ в битумах не превышает 8%, но их состав, мало зависимый от влияния вторичных факторов гипергенеза, может способствовать более четкому пониманию основных процессов, с которыми связано битумообразование.

**Моноарены.** Содержание моноаренов в смеси ароматических УВ изменяется от 5,4–9,5% в твердых битумах до 31,3% в вязком битуме (табл. 2). Среди моноаренов идентифицированы гомологические ряды алкилбензолов, имеющих одну неразветвленную алифатическую цепь длиной от  $C_4$  до  $C_{27}$ , их изомеров, содержащих дополнительную метильную группу и преобладающих в составе моноаренов твердых битумов, а также диметил- и триметилалкилбензолов. В вязком битуме доминируют (76% от суммы моноаренов) арилизопреноиды – триметилалкилбензолы с алкильной цепью изопреноидного строения длиной  $C_4-C_{17}$ . Эти соединения идентифицированы только в вязком битуме. Биологические предшественники арилизопреноидов – ароматические каротиноиды – присутствуют в зеленых серных бактериях (*Chlorobiaceae*), для метаболизма которых требуются свет и  $H_2S$  [8]. Следовательно, исходное органическое вещество вязкого битума накапливалось в фотической зоне эвксинного бассейна.

**Биарены.** Биарены в исследованных битумах представлены нафталином (Н), бифенилом и их метилзамещенными гомологами. Биарены являются представительной группой соединений в ТБ<sub>крг</sub> (25,1% от суммы аренов), в сохочульских битумах их относительное содержание составляет 14,5–19,3%. В вязком битуме и ТБ<sub>крг</sub> преобладают нафталины, в битуме ТБ<sub>сх</sub> – бифенилы.

Гомологи нафталина в битуме ТБ<sub>сх</sub> содержат в молекулах от одного до трех (в битумах ВБ и ТБ<sub>крг</sub> до четырех) метильных заместителей. Их содержание падает с увеличением числа метильных заместителей в молекулах. Гомологи бифенила включают изомеры с одним и двумя метильными заместителями. В вязком битуме среди бифенилов преобладает незамещенный бифенил, в твердых – доминируют метилзамещенные.

**Триарены.** Трициклические ароматические УВ представляют основную группу аренов вязкого битума (36,9% суммы всех идентифицированных аренов), в котором они представлены фенантренами с преобладанием ди- и триметилзамещенных и флуоренами. В твердых битумах относительное содержание триаренов ниже (4,9–9,4%), но наряду с фенантренами и флуоренами в них присутствуют терфенилы, а в ТБ<sub>сх</sub> еще и небольшое количество фенилнафталинов. Терфенилы являются основной группой триароматических УВ ТБ<sub>сх</sub>. Среди фенантренов в твердых битумах преобладает незамещенный фенантрен, доминирующий среди триаренов ТБ<sub>крг</sub>, и с увеличением молекулярной массы алкилзамещенных гомологов их содержание снижается. Содержание флуоренов во всех исследованных битумах невелико. Терфенилы, присутствующие только в твердых битумах, представлены орто-, мета- и параизомерами с преобладанием ортоизомера. Содержание метилзамещенных гомологов мета- и параизомеров мало, а ортоизомера в битуме ТБ<sub>крг</sub> превышает содержание незамещенного.

**Тетраарены.** Тетраарены являются основными представителями ароматических УВ битума ТБ<sub>сх</sub> (58,8% суммы аренов). В ТБ<sub>крг</sub> их концентрация несколько ниже (69,6%), а вязкий битум характеризуется минимальным содержанием тетрааренов (12,5%).

Все исследованные битумы содержат флуорантены, пирены и трифенилены. В твердых битумах, наряду с ними, присутствуют кватерфенил, фенилфенантрен и бинафталин. В вязком битуме и ТБ<sub>сх</sub> среди тетрааренов доминируют трифенилены.

В битуме ТБ<sub>крг</sub> основным соединением является кватерфенил (рис. 2). Это соединение, наряду с нафталином, терфенилами и фенилнафталином, флуорантеном и трифениленом, образуется при пиролизе бензола, а также смеси нафталина и бензола [9–12].

Образование трибензоциклогептана, присутствующего в твердых битумах в высокой концентрации (рис. 1), может быть следствием дегидроциклизации метилзамещенного ортотерфенила, как и трифенилена – продукта циклизации ортотерфенила при пиролизе [10].

**Пентаарены.** В составе пентааренов твердых битумов идентифицированы бензофлуорантены, бензопирены, фенилпирен, фенилтрифенилен и квинквифенил. Вязкий битум пентациклических аренов не содержит. В битуме ТБ<sub>крт</sub> преобладает квинквифенил, бензфлуорантены и фенилпирен присутствуют в низких концентрациях. В битуме ТБ<sub>сх</sub> доминируют бензпирены, а концентрация квинквифенила в смеси пентааренов невелика.

**Полифенилы.** Полифенилы, входящие в состав би-, три-, тетра- и пенациклических ароматических УВ, представляют интерес как соединения, образующиеся при пиролизе таких простых молекул, как бензол и нафталин, присутствующих практически во всех осадочных породах.

Соотношение содержания отдельных видов полифенилов позволяет более полно представить условия, в которых находилось органическое вещество в недрах.

Анализ состава этих соединений, присутствующих в битумах ТБ<sub>крт</sub> и ТБ<sub>сх</sub>, показывает различие в распределении в них отдельных структур (рис. 2).

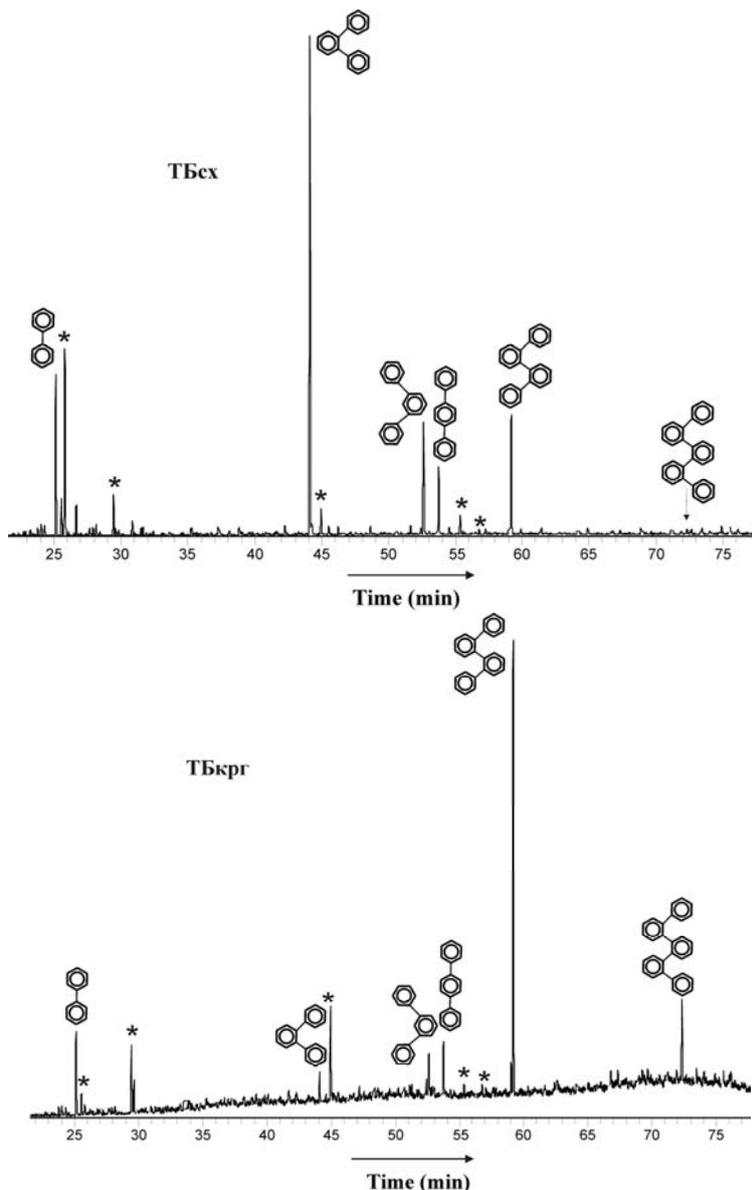


Рис. 2. Фрагменты масс-хроматограмм ( $m/z$  154+168+230+244+306+382) полифенилов твердых битумов (\* метилзамещенные структуры)

В битуме из миндалекаменных базальтов (ТБ<sub>сх</sub>) среди полиафенилов преобладают о-терфенил и бифенил, м- и п-терфенилы, а также кватер- и квинквифенилы находятся в подчиненном количестве. Это указывает на относительно невысокую температуру пиролиза и кратковременность ее воздействия на органическое вещество.

В битуме ТБ<sub>сх</sub>, наоборот, преобладают кватер- и квинквифенилы, а содержание терфенилов возрастает в ряду о- < м- < п-изомер.

Такое распределение полифенилов в битуме из долеритовой интрузии свидетельствует о более высоких температурах и длительности пиролиза органического

вещества по сравнению с битумом из миндалекаменных базальтов.

Таким образом, на основании результатов исследования состава УВ битумов, присутствующих в магматических породах на севере Хакасии, можно заключить, что битум в трещиноватых базальтах не подвергался жесткому термическому воздействию и сформировал залежь в уже застывшей базальтовой магме.

Улеводородный флюид заполнил трещины в базальтах, видимо, в результате перетока из расформированной залежи нефти в осадочных породах.

Нефтематеринскими породами, генерировавшими эту нефть (впоследствии биodeградированный вязкий битум), служили отложения, накапливавшиеся в фотической зоне эвксинного бассейна.

Битумы, залегающие в пределах долеритовой интрузии и в миндалекаменных базальтах, испытывали

воздействие очень высоких температур. Это свидетельствует о том, что органических материал находился в контакте с жидкой магмой, определившем особенности состава ароматических УВ битумов. Длительность воздействия экстремальных температур в случае битума в долеритовой интрузии была существенно больше, чем в миндалекаменных базальтах.

Можно предположить, что битумы входили в состав ксенолитов, захваченных магматическим расплавом, где подвергались контактовому метаморфизму.

Время остывания расплава при излиянии его на поверхность было меньше и, как следствие, преобразование органического материала в миндалекаменных базальтах остановилось раньше и в битуме образовались преимущественно промежуточные продукты пиролиза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Hanken N.M., Hansen M.D., Nielsen J.K. et al.* General contributions to petroleum geoscience // 33rd International Geological Congress. Oslo, 2008. P. 124–128.
2. *Баженов В.А., Макаренко Н.А., Родыгин С.А.* Битумопроявления в вулканогенных породах Хакасии // Вопросы геологии Сибири / под ред. А.И. Гончаренко. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1992. Вып. I. С. 155–160.
3. *Парначёв В.П.* Геология и полезные ископаемые Северной Хакасии. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1998. С. 97.
4. *Федосеев Г.С., Фадеева В.П., Меленевский В.Н.* Жильный пиробитум в долеритах кузьменского комплекса (Минусинский межгорный прогиб) // Геология и геофизика. 2001. Т. 42, № 7. С. 1110–1117.
5. *Серебренникова О.В., Васильев Б.Д., Туров Ю.П. и др.* Нефтепроявление «Сохочул» в Северной Хакасии // Известия Томского политехнического университета. 2002. Т. 305. С. 78–82.
6. *Серебренникова О.В., Васильев Б.Д., Туров Ю.П., Филиппова Т.Ю.* Нафтиды в базальтах нижнего девона Северо-Минусинской впадины // Доклады Академии наук. 2003. Т. 390, № 4. С. 525–527.
7. *Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.* The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History. Cambridge : University Press, 2005. Vol. 2.
8. *Summons R.E., Powell T.G.* Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulfur bacteria // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. № 51. P. 557–566.
9. *Jacobelli C., Perez G., Polcaro C., Possagno E. et al.* Formation of isomeric terphenyls and triphenylene by pyrolysis of benzene // *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 1983. Vol. 5. P. 237–243.
10. *Perez G., Cristalli A.* Pyrolysis of benzene–naphthalene mixture // *Chemosphere*. 1991. Vol. 22. P. 279–284.
11. *Mimura K.* Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons from benzene by impact shock: Its reaction mechanism and cosmochemical significance // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. Vol. 59. P. 579–591.
12. *Masonjones M.C., Mukherjee J., Sarofim A.F. et al.* High Temperature Pyrolysis of o-terphenyl: Evidence for Kinetic Control in the Benzene Polymerization Pathway and Importance of Arene Aggregation / Condensation Reactions in the Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. 1996. Vol. 8. P. 229–242.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 13 июня 2012 г.