

УДК 543.621, 547.7

DOI: 10.15372/ChUR2021289

Состав и распределение углеводородов и гетероорганических соединений нефтей Ненецкого автономного округа

Н. А. КРАСНОЯРОВА, О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА, Н. А. ВОЛКОВА

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: natalex@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Представлены данные об особенностях состава нефтей четырех месторождений, расположенных на побережье Баренцева моря в Ненецком автономном округе. В составе углеводородов нефтей, исследованных методом хромато-масс-спектрометрии, идентифицированы стераны, гопаны, нормальные и изопреноидные алканы, нафталины, фенантрены, флуорены, бифенилы, сесквитерпаны, стераны, гопаны, дибензотиофены и дибензофураны, ретен и кадален. Методом спектрофотометрии определено содержание металлопорфиринов и периленов. Показано, что только в нефти Тобойского месторождения содержание циклогексанов значительно превышает долю ациклических соединений, также ее состав характеризуется максимальным содержанием бициклических терпанов (нордриманов, дриманов и гомодриманов). Совместное присутствие ванадил- и никельпорфиринов, характеризующее условия накопления исходного органического вещества, указывает на морское происхождение при отсутствии сероводородного заражения придонных вод для нефтей Перевозного и Торавейского месторождений. Дибензофураны отмечены только в торавейской нефти, а дибензотиофены – во всех исследованных образцах нефтей.

Ключевые слова: нефть, углеводороды, гетероорганические соединения

ВВЕДЕНИЕ

В ближайшие десятилетия Арктический регион России будет основным резервом нефтегазодобывающей промышленности страны [1, 2]. С учетом постепенного сокращения запасов традиционной легкой сырой нефти и неминуемым падением добычи в “старых” нефтегазодобывающих регионах страны на месторождениях с высоким процентом выработанности запасов все большее внимание приобретают районы, где процесс производства хотя и сопряжен со значительными трудностями, но имеются невыработанные месторождения. Ненецкий автономный округ (НАО) расположен за Северным полярным кругом и является единственным регионом России, в котором находятся значительные подготовленные, но до недавнего времени не

осваиваемые запасы углеводородов. Это резко контрастирует с другими регионами нефтедобычи, где разведанные запасы нефти в значительной мере выработаны. Так, выработанность разведанных запасов месторождений НАО составляет всего 10 % [3, 4], что позволяет рассматривать этот регион как один из самых перспективных для российской нефтегазодобывающей отрасли. Для данной территории характерна совокупность следующих факторов: сложное геологическое строение, суровые климатические условия, наличие многолетнемерзлых пород, непосредственная близость береговой линии Баренцева моря, большое видовое разнообразие нефти, недостаточная геохимическая изученность региона.

Знание состава основных слагающих нефти классов соединений и закономерностей его из-

менения по площади и разрезу может быть успешно использовано для решения многочисленных вопросов, возникающих при разведке нефтяных месторождений, добыче и последующей переработке углеводородного сырья. Это особенно важно в случае многопластовых месторождений и при разработке новых технологий извлечения и транспорта нефти.

Цель данной работы – исследование особенностей химического состава нефтей Перевозного, Тобойского, Мядсейского и Торавейского месторождений НАО, расположенных в непосредственной близости к береговой линии Баренцева моря.

ЭКСПЕРИМЕНАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены образцы нефти карбонатных отложений нижней перми и терригенных отложений триаса: месторождений НАО – Перевозное (скв. 28), Тобойское (скв. 32), Мядсейское (скв. 40) и Торавейское (скв. 43). Схема расположения этих нефтяных месторождений на побережье Баренцева моря приведена на рис. 1.

Все образцы исследовали по единой методике. Углеводороды, дибензотиофены и дибензофураны были сконцентрированы методом адсорбционной хроматографии на колонке с Al_2O_3 IV степени активности. В качестве подвижной фазы использовали *n*-гексан. Детальный анализ компонентного состава гексановой фракции, содержащей углеводороды, дибензотиофены и

дибензофураны, проводили с помощью масс-спектрометра высокого разрешения DFS (Thermo Scientific, США) в Томском региональном центре коллективного пользования ТНЦ СО РАН. Газовый хроматограф укомплектован кварцевой капиллярной колонкой производства Thermo Scientific с внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщиной фазы 0.25 мкм, неподвижной фазой – TR-5MS, газом-носителем – гелием. Температура (*T*) испарителя – 250 °С, *T* входа в камеру ионизации – 250 °С. Программа нагрева термостата хроматографа: $T_{нач} = 80$ °С, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 4 °С/мин до $T_{макс} = 300$ °С. Метод ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ, температура ионизационной камеры – 250 °С, диапазон регистрируемых масс – 50–500 а.е.м., длительность развертки спектра – 1 с. Хроматограммы получены по общему ионному току (ТІС) и характеристическим фрагментным ионам (SIM). Содержание отдельных групп углеводородов рассчитывали по суммарной площади отдельных пиков с учетом поправочных коэффициентов, определенных для характеристических ионов каждого класса соединений: для молекулярных ионов би- (m/z 128, 142, 156, 170, 184), три- (m/z 178, 192, 206, 220), тетра- (m/z 202, 216, 230, 242) и пентациклических (m/z 252, 266) ароматических углеводородов, дибензотиофенов (m/z 184 и 198) и дибензофуранов (m/z 168 и 182), для фрагментных ионов три-, тетра- и пентациклических терпанов (m/z 191), бициклических терпанов (m/z 123),



Рис. 1. Схема расположения исследованных нефтяных месторождений на побережье Баренцева моря

алканов (m/z 57), алкилциклогексанов (m/z 83 и 97), стеранов (m/z 217 и 218) [5, 6].

С целью учета влияния на интенсивность фрагментных ионов специфики использованного масс-спектрального оборудования и масштабирования всех пиков масс-фрагментограмм с хроматограммами по общему ионному току для характеристических ионов каждого класса соединений на основе исследования их чистых смесей были определены поправочные коэффициенты, представляющие собой отношение площади пиков по общему ионному току к площади пиков фрагментных ионов этого класса соединений. Для определения относительного содержания конкретного соединения, площадь его пика по характеристическому фрагментному иону умножали на поправочный коэффициент и рассчитывали долю этого соединения в сумме всех идентифицированных компонентов [7, 8].

Содержание металлопорфиринов и периленов определяли методом электронной спектроскопии с помощью спектрофотометра СФ-56 (Россия) по интенсивности полос поглощения при 550 нм для никелевых порфиринов (Ni-p), 570 нм для ванадилловых (VO-p) и 435 нм для периленов с использованием в расчетах коэффициентов экстинкции, равных $2.7 \cdot 10^4$, $2.9 \cdot 10^4$ и $4.0 \cdot 10^4$ л/(моль · см) соответственно [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Среди алифатических углеводородов исследованных образцов только в нефтях Перевозного, Мядсейского и Торавейского месторождений

преобладают алканы нормального строения – 80.53, 82.23 и 62.36 % соответственно (табл. 1, рис. 2). Содержание нормальных алканов в нефти Тобойского месторождения составляет всего 16.23 %, при этом в ее составе значительно превалирует доля циклогексанов (36.30 %), би- и трициклических ароматических углеводородов (24.41 и 8.72 соответственно). Содержание этих соединений в нефтях Перевозного и Мядсейского месторождений находится в диапазонах 6.30–7.10, 3.30–5.10 и 1.58–1.77 % для циклогексанов, би- и триаренов соответственно. Кроме того, Торавейское месторождение характеризуется повышенным содержанием триароматических соединений – 5.06 % (см. табл. 1).

В молекулярно-массовом распределении нормальных алканов преобладают легкие гомологи (C_{12} – C_{17}), за исключением тобойской нефти, где максимум приходится на C_{23} – C_{25} .

Все исследованные нефти характеризуются доминированием биароматических соединений над триароматическими, а в их составе преобладают диметилзамещенные структуры (табл. 2). Для триароматических соединений отмечено присутствие ретена во всех образцах нефтей, для биароматических – кадалена в тобойской и мядсейской нефтях. Бифенилы отсутствуют только в нефти Перевозного месторождения. Флуорен и его гомологи (метил-, диметил- и триметилзамещенные структуры) обнаружены только в тобойской и торавейской нефтях (см. табл. 1).

Содержание стеранов в нефтях составляет 1.79–2.31 %, а в тобойской нефти их доля увеличивается до 3.46 %. Стераны представлены ре-

ТАБЛИЦА 1

Содержание отдельных групп соединений исследованных нефтей месторождений НАО, %

Соединения	Нефтяное месторождение			
	Перевозное	Тобойское	Мядсейское	Торавейское
Алканы	80.53	16.23	82.23	62.36
Циклогексаны	7.10	36.30	6.30	6.58
Нафталины	3.30	24.41	5.10	3.30
Бифенилы	0.00	1.21	0.10	1.50
Кадален	0.00	0.04	0.04	0.00
Триарены	1.77	8.72	1.58	5.06
Флуорены	0.00	1.48	0.00	2.06
Ретен	0.04	0.08	0.01	0.07
Сесквитерпаны	1.59	3.53	1.10	1.46
Дибензофураны	0.00	0.00	0.00	0.20
Дибензотиофены	0.71	0.89	0.22	5.24
Стераны	2.31	3.46	1.92	1.79
Гопаны	0.67	1.34	0.53	0.48

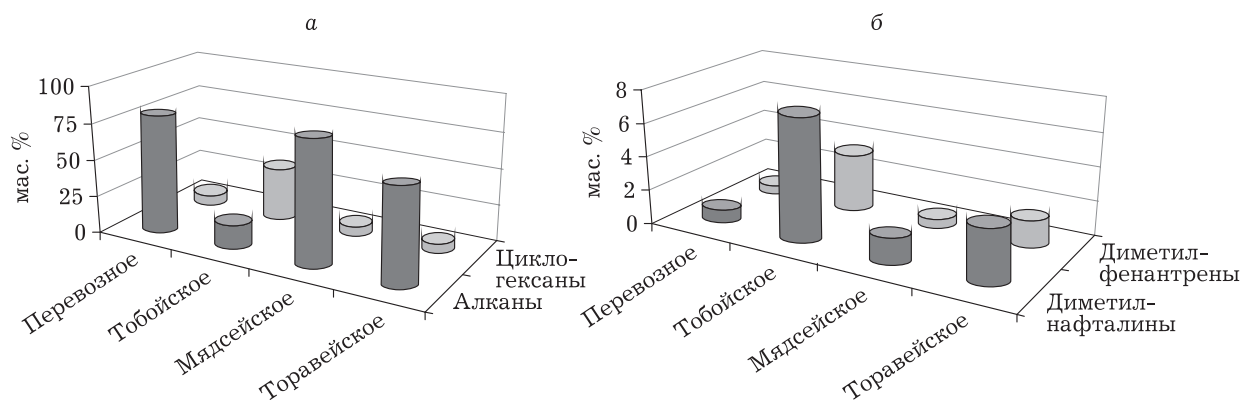


Рис. 2. Содержание в нефтях исследованных месторождений: а – алканов и циклогексанов; б – диметилнафталинов и диметилфенантронов.

гулярными и перегруппированными структурами (диастеранами), отличающимися от регулярных положением метильных заместителей в молекулах. В составе всех образцов преобладают стераны регулярного строения, среди них C_{28} – C_{29} холестаны.

Доля гопанов (H) в исследованных нефтях мала (от 0.48 до 0.67 %), только в тобойской нефти их содержание увеличивается до 1.34 %. В составе пентациклических терпанов (гопанов) идентифицированы трисноргопаны $17\alpha(H)$ и $18\alpha(H)$, гопаны (H) $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$, моретаны (M) $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$, диагопан ($DH30$) $17\alpha(H)$ и гамма-церан (G), среди которых преобладает гопан с 30 атомами углерода в молекуле ($H30$) (рис. 3).

Сесквитерпаны в исследованных нефтях представлены тремя группами изомеров бициклических насыщенных структур (C_{14} – нордриманы, C_{15} – дриманы, C_{16} – гомодриманы), содержащих в качестве боковых заместителей метильные, а в гомодриманах также одну этильную

группы. Их максимальное содержание зафиксировано в нефти Тобойского месторождения (3.53 %), в остальных образцах их количество колеблется от 1.10 до 1.59 % (рис. 4).

Гетероорганические соединения исследованных нефтей представлены дибензотиофенами, дибензофуранами и металлопорфиринами. Во всех изученных образцах нефтей дибензофураны определены только в виде метилпроизводных структур, а дибензотиофены – также в виде диметилзамещенных гомологов. Дибензофураны обнаружены только в торавейской нефти, а дибензотиофены – во всех исследованных образцах.

В нефтях Перевозного и Торавейского месторождений обнаружены ванадилпорфирины (VO-р, 20 и 51 нмоль/г соответственно), указывающие на морские условия захоронения исходного органического вещества, и никельпорфирины (Ni-р, 18 и 3 нмоль/г соответственно). Накопление этих соединений возможно толь-

ТАБЛИЦА 2

Содержание нафталинов и фенантронов в исследованных нефтях Ненецкого автономного округа, %

Соединение	Нефтяное месторождение			
	Перевозное	Тобойское	Мядсейское	Торавейское
Нафталин	9.65	8.00	12.01	9.16
Метилнафталин	24.48	29.91	27.17	23.52
Диметилнафталин	27.31	31.41	31.00	35.25
Триметилнафталин	27.64	21.61	21.30	22.05
Тетраметилнафталин	10.92	9.08	8.52	10.02
Фенантрен	9.45	16.42	14.17	12.56
Метилфенантрен	28.91	40.48	31.59	30.34
Диметилфенантрен	33.68	32.42	34.50	33.88
Триметилфенантрен	27.97	10.68	19.74	23.23

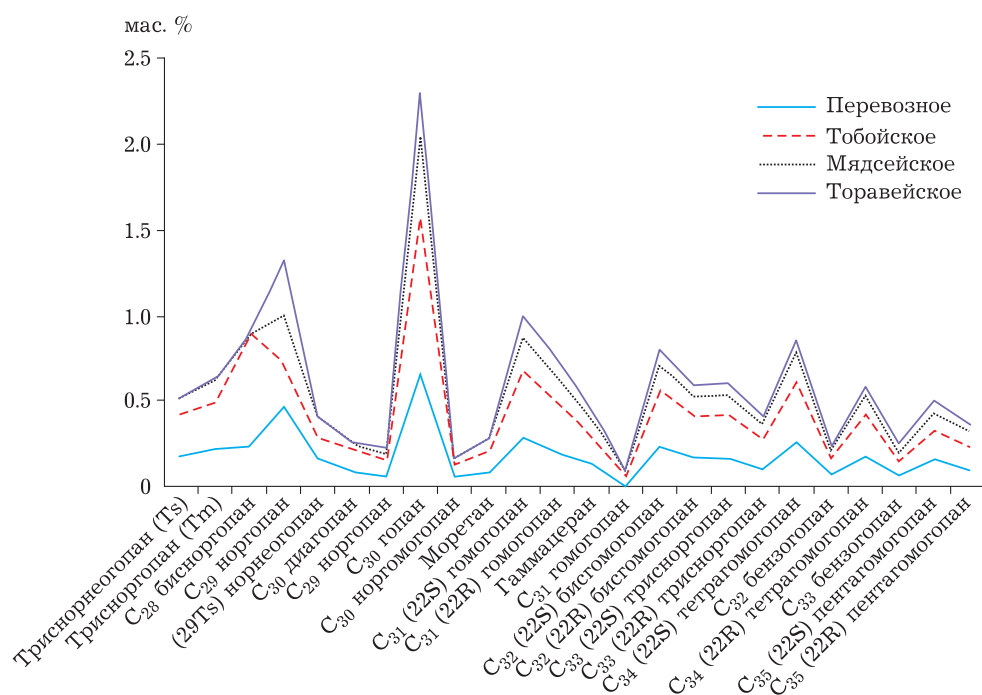


Рис. 3. Состав и содержание идентифицированных гопанов в нефтях исследованных месторождений.

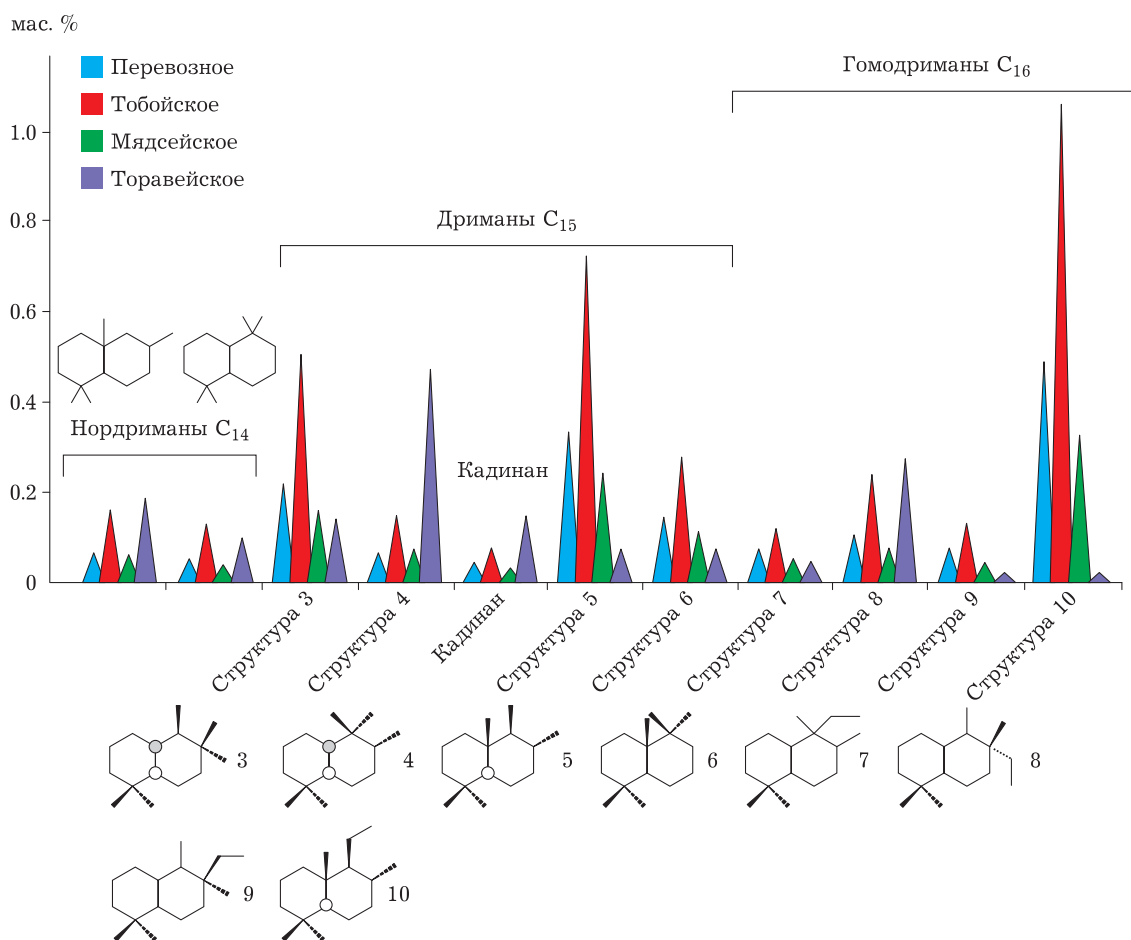


Рис. 4. Групповой состав и содержание сесквитерпанов в нефтях исследованных месторождений.

ко при отсутствии сероводородного заражения придонных вод. Также Ni-p обнаружены в нефти Мядсейского месторождения (16 нмоль/г). Перилен, свидетельствующий о мелководности бассейна седиментации, не обнаружен во всех образцах нефтей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены составы нефтей четырех месторождений НАО, расположенных на побережье Баренцева моря. Установлено, что в нефтях Перезовного, Торавейского и Мядсейского месторождений преобладают ациклические соединения, тогда как в нефти Тобойского месторождения их доля существенно ниже. Максимум молекулярно-массового распределения алканов только для тобойской нефти приходится на область $C_{23}-C_{25}$, для остальных нефтей – на область $C_{12}-C_{17}$. Все исследованные нефти характеризуются доминированием биароматических соединений над триароматическими, в составе этих групп преобладают диметилзамещенные структуры. Биарены представлены нафталинами, бифенилами, кадаленом, а триарены – фенантренами, флуоренами и ретеном. Содержание бициклических терпанов, включающих нордриманы, дриманы и гомодриманы, максимально в нефти Тобойского месторождения, для которой также отмечено преобладание циклогексанов над алканами. Дибензофураны определены только в торавейской нефти, а дибензотиофены – во всех нефтях. Присутствие ванадил- и никельпорфиринов, характеризующее условия накопления исходного органического вещества, указывает на морское происхождение (при отсутствии сероводородно-

го заражения придонных вод) для нефтей Перезовного и Торавейского месторождений.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Стратегия развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2035 года. Утв. Указом Президента РФ от 26 октября 2020 г. № 645. Москва, 2020. 40 с.
- 2 Стратегия научно-технологического развития Российской Федерации. Утв. Указом Президента РФ от 01 декабря 2016 г. № 642. М., 2016. 25 с.
- 3 Отмас А. А., Подольский Ю. В. Состояние и перспективы развития сырьевой базы углеводородов на территории Ненецкого автономного округа // Нефтегазовая геология. Теория и практика 2013. Т. 8, № 3. Ст. 10. С. 1–11.
- 4 Григорьев Г. А., Прищеп О. М., Отмас А. А. Оценка инвестиционной привлекательности локальных объектов нераспределенного фонда недр Тимано-Печерской провинции // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2014. Т. 9, № 4. Ст. 5. С. 1–17.
- 5 Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. The Biomarker Guide, 2nd Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 1156 p.
- 6 Серебренникова О. В., Филиппова Т. Ю., Красноярова Н. А. Взаимосвязь состава алканов и металлопорфиринов нефтей и органического вещества пород юго-востока Западной Сибири как отражение условий формирования нефтематеринских толщ // Нефтехимия. 2003. Т. 43, № 3. С. 163–167.
- 7 Saltymakova D., Krasnoyarova N., Serebrennikova O. Distinct features of crude oils from Nyuro'l'ka Depression (Southeast of Western Siberia) // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2017. Vol. 154. P. 91–99.
- 8 Чиркова В. Ю., Красноярова Н. А., Серебренникова О. В., Оленев Я. В. Арилизопреноиды в составе нефтей Нюрольской впадины (юго-восток Западной Сибири) // Нефтехимия. 2017. Vol. 57, № 1. P. 56–61.
- 9 Серебренникова О. В., Белоконов Т. Д. Геохимия порфиринов / отв. ред. Г. Л. Рыжова. Новосибирск: Наука, 1984. 87 с.