

## СОСТАВ АЛКИЛАРЕНОВ НЕФТЕЙ ФАНЕРОЗОЯ

Г.С. Певнева<sup>1</sup>, А.К. Головки<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии нефти СО РАН, 634055, Томск, просп. Академический, 3, Россия

<sup>2</sup>Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, 634055, Томск, просп. Академический, 4, Россия

Данная статья обобщает многолетние исследования авторов по составу алкилпроизводных моно-, би- и трициклических ароматических углеводородов 113 нефтей кайнозойских (Сахалин, Паннонский бассейн (Сербия), Китай, Вьетнам), меловых (Западная Сибирь, Монголия, Китай, Саксония), юрских (Западная Сибирь, Саксония) и палеозойских (Западная Сибирь, Восточная Сибирь, Тимано-Печерская и Волго-Уральская НПП) отложений, залегающих на глубинах от 200 до 4500 м. Для выявления сходств и различий в составе нефтей различных возрастных отложений полученные данные по индивидуальному составу алканов, алкилбензолов, алкилнафталинов и алкилфенантронов обработаны методом главных компонент факторного анализа. Установлены закономерности изменения содержания и состава алкил-ароматических углеводородов в нефтях с возрастом вмещающих отложений.

*Нефть, алкилбензолы, алкилнафталины, алкилфенантроны.*

## COMPOSITION OF ALKYL ARENES OF PHANEROZOIC OILS

G.S. Pevneva and A.K. Golovko

We summarize the results of our long-term research into the composition of alkyl derivatives of mono-, bi-, and tricyclic aromatic hydrocarbons of 113 crude oils from the Cenozoic (Sakhalin, Pannonian Basin (Serbia), China, and Vietnam), Cretaceous (West Siberia, Mongolia, China, and Saxony), Jurassic (West Siberia and Saxony), and Paleozoic (West Siberia, East Siberia, and Timan–Pechera and Volga–Ural petroliferous provinces) deposits localized at depths from 200 to 4500 m. To identify compositional similarities and differences of crude oils from deposits of different ages, we processed the obtained data on the individual composition of alkanes, alkyl benzenes, alkyl naphthalenes, and alkyl phenanthrenes by principal-component analysis. The analysis has revealed the regularities of changes in the content and composition of alkyl aromatic hydrocarbons in crude oils depending on the age of the enclosing deposits.

*Oil, alkyl benzenes, alkyl naphthalenes, alkyl phenanthrenes*

## ВВЕДЕНИЕ

Основы современной гипотезы органического происхождения нефти сформулированы академиком И.М. Губкиным в 1932 г. [Губкин, 1975]. Многие положения биогенной теории нефтидогенеза расширены и дополнены работами академика А.А. Трофимука [Конторович, 2004].

При геохимических исследованиях для реконструкции условий накопления исходного органического вещества, его преобразования в геологическом времени и формирования нефтей наиболее широко используется информация о составе насыщенных углеводородов — биомаркеров [Peters и др., 2007], тогда как информацию о распределении и составе ароматических углеводородов (УВ) используют в значительно меньшей степени. Это обусловлено сложностью состава и анализа ароматических фракций, а также слабой изученностью механизмов образования и трансформации ароматических УВ на стадиях диа- и катагенеза. Высокие концентрации ароматических УВ в нефтях и битумоидах нефтепроизводящих пород указывают на их существенную роль в генезисе и формировании каустобиолитов [Конторович и др., 1973, 1975; Горгадзе и др., 1986; Головки и др., 2000, 2014; Sivan и др., 2008]. Данная статья обобщает многолетние исследования авторов по составу ароматических углеводородов нефтей различного возраста и регионов [Головки и др., 2000, 2014; Певнева и др., 2005, 2013; Voronetskaya et al., 2007; Stojanović et al., 2007; Воронецкая и др., 2014].

Целью работы является выявление закономерностей состава и распределения алкилпроизводных моно-, би- и трициклических ароматических углеводородов в нефтях фанерозоя.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучен состав алкилпроизводных моно-, би- и трициклических ароматических углеводородов 113 нефтей кайнозойских, меловых, юрских и палеозойских отложений, залегающих на глубинах от 200 до 4500 м, Западной и Восточной Сибири, Сахалина, Тимано-Печерского и Волго-Уральского НГП, а также Паннонского бассейна (Сербия), Вьетнама, Китая, Монголии, Саксонии.

Групповой состав ароматических УВ определялся методом жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии [Певнева и др., 2010]: из деасфальтизированных и обессмоленных нефтей (масел) выделяли насыщенные УВ, а затем моно-, би- и триарены. В качестве адсорбента использовался нейтральный оксид алюминия активностью II по Брокману. Соотношение адсорбента к разделяемому образцу составляло 80:1 (по массе). Для десорбции УВ применяли гексан. Разделение на фракции моно-, би- и триаренов контролировали методом УФ-спектроскопии.

Информация о составе моно-, би- и триароматических УВ получена методом хроматомасс-спектрометрии соответствующих фракций ароматических УВ на квадрупольной системе GCMS-QP5050A «Shimadzu», снабженной капиллярной кварцевой колонкой DB5-MS. Анализ проводился в режиме программирования температуры, с 80 до 290 °С со скоростью 2 °С/мин, конечная температура выдерживалась постоянной в течение 25 мин, газ-носитель — гелий.

Индивидуальные УВ идентифицированы с использованием библиотек масс-спектров NIST 11, NIST 02 и Willey 229 при анализе масс-фрагментограмм по характеристичным ионам для алкилбензолов —  $m/z$  91, 105, 119, 133; алкилнафталинов —  $m/z$  128, 142, 156, 170, 184; алкилфенантронов —  $m/z$  178, 192, 206, 220, 234.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по групповому составу ароматических углеводородов свидетельствуют, что в большинстве нефтей независимо от возраста вмещающих отложений содержание моноароматических углеводородов преобладает над би- и триаренами (табл. 1). Исключение составляют палеозойские нефти Тимано-Печерской НГП, в которых концентрации би- и триаренов превышают содержание моноаренов или сопоставимы с ними.

В составе фракции моноароматических УВ идентифицированы гомологические серии алкилбензолов с цепью нормального строения (*n*-АБ), 1-алкил-2-метил- (1,2-АБ), 1-алкил-3-метил- (1,3-МАБ), 1-алкил-4-метил- (1,4-МАБ), этил- или диметилАБ, а также 1-алкил-2,3,6-триметилбензолы с изопреноидной цепью нерегулярного строения (*i*-АБ). Гомологические ряды алкилбензолов образуют соединения с числом атомов углерода от 10 до 30 без учета ароматических УВ бензиновых фракций. Их молекулярно-массовое распределение (ММР) имеет унимодальный характер. Во всех нефтях преобладают низкомолекулярные алкилбензолы состава  $C_{14}$ — $C_{17}$ .

ММР алкилбензолов нефтей различных возрастных отложений и разных регионов имеют свои особенности, которые связаны с составом исходного органического вещества, участвовавшего в формировании нефтей. В частности, это касается присутствия триметилалкилбензолов с изопреноидной цепью. Гомологический ряд 1-алкил-2,3,6-триметилбензолов с изопреноидной цепью нерегулярного стро-

Таблица 1. Групповой состав ароматических углеводородов

Возраст (регион)	Содержание ароматических УВ		
	моноаромат.	биаромат.	триаромат.
Кайнозой (Сахалин)	<u>10.0 – 16.0</u> 13.0	<u>7.0 – 10.0</u> 8.5	<u>8.0 – 12.0</u> 10.0
Кайнозой (Вьетнам)	<u>14.0 – 17.0</u> 15.8	<u>4.7 – 5.3</u> 5.0	<u>1.4 – 2.3</u> 1.9
Мел (Зап. Сибирь)	<u>2.0 – 12.0</u> 7.0	<u>2.0 – 11.0</u> 6.5	<u>1.0 – 7.0</u> 4.0
Юра (Зап. Сибирь)	<u>5.0 – 15.0</u> 10.0	<u>3.0 – 10.0</u> 6.5	<u>1.0 – 8.0</u> 4.5
Палеозой (Зап. Сибирь)	<u>7.0 – 12.0</u> 9.5	<u>4.0 – 6.0</u> 5.0	<u>1.0 – 3.0</u> 2.0
Палеозой (Волго-Уральская НГП)	<u>7.0 – 18.0</u> 12.5	<u>6.0 – 11.0</u> 8.5	<u>2.0 – 5.0</u> 3.5
Палеозой (Тимано-Печерская НГП)	<u>8.0 – 10.0</u> 9.0	<u>10.0 – 11.0</u> 10.5	<u>10.0 – 12.0</u> 11.0

Примечание. Над чертой — диапазон концентраций, под чертой — среднее значение, мас. %

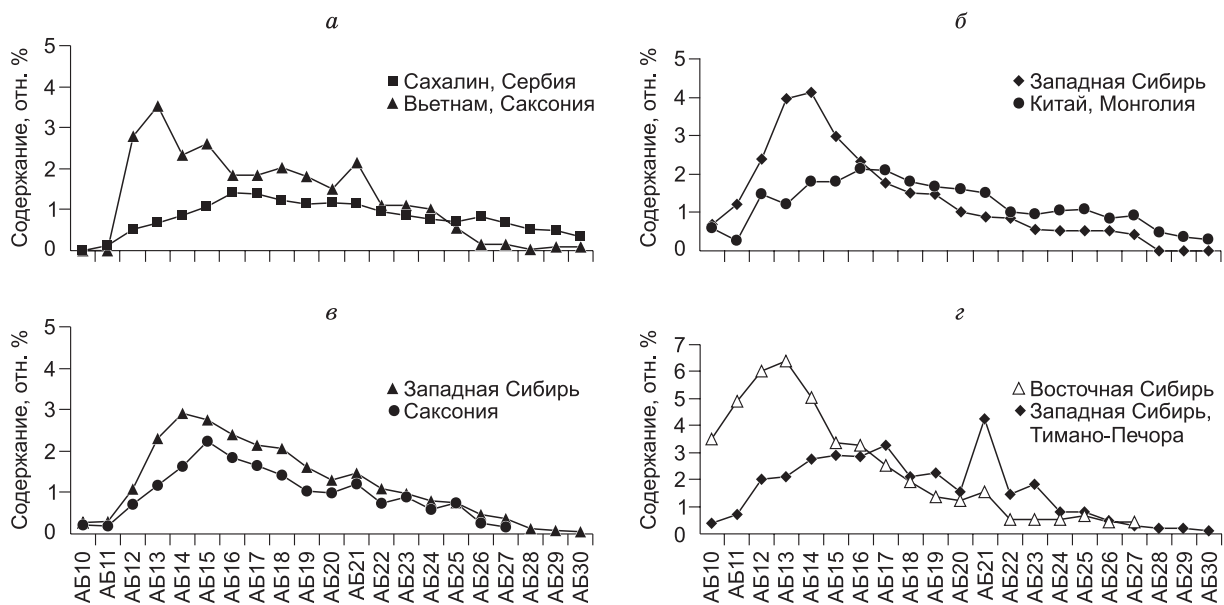


Рис. 1. ММР *n*-алкилбензолов нефтей отложений:

*a* — кайнозойских, *б* — меловых, *в* — юрских, *г* — палеозойских.

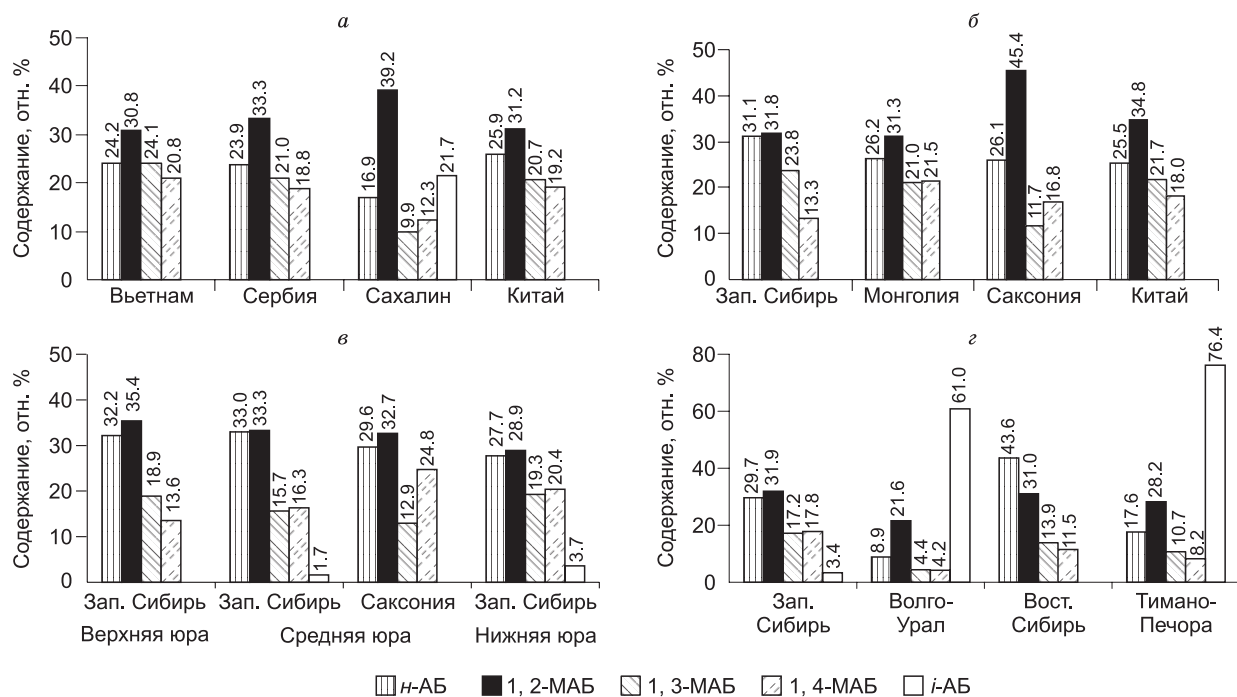
ения идентифицирован в палеозойских нефтях Тимано-Печерской НГП, Ульяновской области, среднеюрских нефтях Нижнетабаганского месторождения, а также в среднеюрских и палеозойских нефтях Герасимовского и Северо-Калинового месторождений Западно-Сибирского НГБ, в кайнозойских нефтях Сахалина. Гомологи этих соединений содержат от 13 до 23 атомов углерода в молекуле. Согласно литературным данным [Остроухов и др., 1983; Summins, Powell, 1987; Ellis et al., 1999; Бушнев, 2002] 1-алкил-2,3,6-триметилбензолы с изопреноидной цепью нерегулярного строения являются производными изорениератена, который входит в состав липидов зеленых серных бактерий. Наличие таких АБ в нефтях может свидетельствовать об условиях сероводородного заражения на стадии седиментогенеза. В палеозойских нефтях Усинского, Джьерского и Ярегского месторождений Тимано-Печорской НГП содержатся преимущественно 1-алкил-2,3,6-триметил бензолы с изопреноидной цепью нерегулярного строения ( $m/z$  133), тогда как *n*-АБ ( $m/z$  91) и метилзамещенные АБ ( $m/z$  105) с цепью нормального строения в этих нефтях отсутствуют.

К региональным особенностям ММР алкилбензолов следует отнести и преобладание *n*-АБ<sub>21</sub> над содержанием сопредельных членов гомологического ряда, которое наиболее выражено в нефтях юры и палеозоя (рис. 1). По мнению С.Б. Остроухова и других исследователей [Остроухов и др., 2009], такое anomalous содержание *n*-АБ<sub>21</sub>, возможно, связано с реликтовым характером. Его наиболее вероятным предшественником может быть кортизалин, являющийся природным полиеновым пигментом, имеющим грибное или бактериальное происхождение, хотя не следует исключать возможность образования *n*-АБ<sub>21</sub> из природных жирных кислот и спиртов [Иванова и др., 2010].

Среди алкилбензолов нефтей всех возрастных отложений 1,2-МАБ преобладают над *n*-АБ, 1,3-МАБ, 1,4-МАБ и этилАБ (рис. 2). С увеличением возраста отложений от кайнозоя к палеозою в нефтях большинства регионов наблюдается увеличение содержания *n*-алкилбензолов по сравнению с метилалкилбензолами. Величина отношения суммарного содержания всех гомологов *n*-АБ к суммарному содержанию метилАБ колеблется от 0.3 для кайнозойских до 0.5 для палеозойских нефтей (см. табл. 2). В нефтях от кайнозойских к палеозойским отложениям концентрация 1,4-МАБ возрастает по сравнению с содержанием 1,3-МАБ, исключение составляют верхнеюрские нефти (табл. 2).

В пределах Западно-Сибирского региона содержание наиболее термодинамически устойчивых 1,4-МАБ (пара-изомеров) увеличивается от нефтей меловых отложений к нижнеюрским и незначительно уменьшается в палеозойских нефтях (см. рис. 2). Накопление 1,4-МАБ в нефтях связано с увеличением степени преобразованности в ряду от кайнозойских к палеозойским нефтям.

Анализ распределения бициклических ароматических углеводородов изученных нефтей показал, что в меловых, среднеюрских и палеозойских нефтях концентрации голаядерного нафталина более высокие, чем в кайнозойских, верхне- и нижнеюрских нефтях. Содержание моноалкилзамещенных нафталинов (МН) в западносибирских нефтях возрастает от меловых к нефтям верхней юры, а затем снижа-



**Рис. 2. Групповой состав алкилбензолов нефтей отложений:**

*а* — кайнозойских, *б* — меловых, *в* — юрских, *г* — палеозойских отложений.

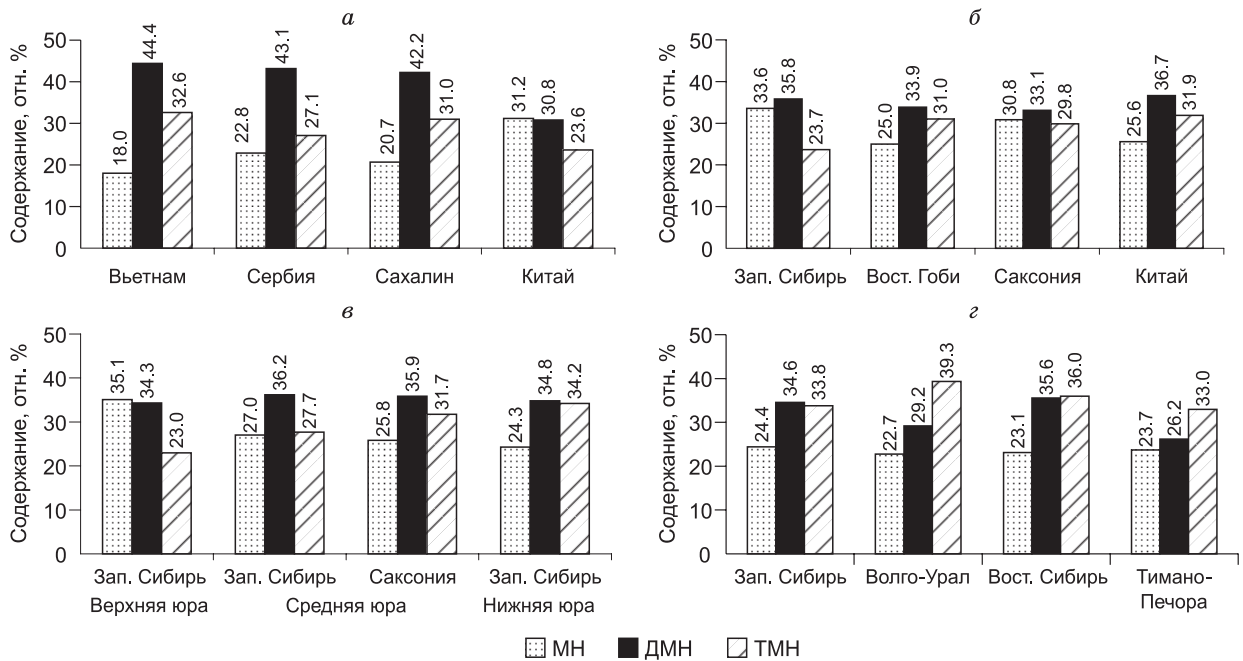
ется — от среднеюрских к палеозойским, но не превышает концентраций ди- и тризамещенных изомеров (рис. 3). С увеличением возраста вмещающих отложений количество триметилнафталинов (ТМН) по сравнению с моно- и диметилнафталинами (ДМН) возрастает. Так, в кайнозойских нефтях соотношение ДМН/ТМН составляет величину 1,6, а в палеозойских она равна 1.0 (табл. 2).

Соединения с тремя ароматическими циклами представляют собой преимущественно углеводороды ряда фенантрена. Кроме фенантрена в нефтях присутствуют антрацен и метилантрацены, количество которых варьирует от следовых до 1.5 отн. % в расчете на сумму триаренов. Содержание голоядерного фенантрена в нефтях с возрастом вмещающих отложений уменьшается. В кайнозойских нефтях его количество в среднем составляет 16 отн. %, а в палеозойских — 9.3 отн. % (на сумму триаренов). Существенных различий по групповому составу алкилфенантронов в нефтях различных возрастных отложений не наблюдается (рис. 4). Для большинства нефтей алкилфенантроны по концентрациям располагаются в ряд: диметил- (ДМФ) > метил- (МФ) > триметилфенантроны (ТМФ). Однако содержание метилфенантронов в нефтях с возрастом уменьшается, а ди- и триметилизомеров возрастает. Об этом свидетельствуют значения соотношений МФ/ДМФ и МФ/ТМФ (см. табл. 2).

С целью выявления естественных групп исследованных нефтей, сходных и различающихся между собой по составу аренов, применен факторный анализ. Полученные данные по индивидуальному составу алканов, алкилбензолов, алкилнафталинов и алкилфенантронов обработаны методом главных компонент (МГК) факторного анализа [Reimann et al., 2002]. Матрица составлена из 187 параметров,

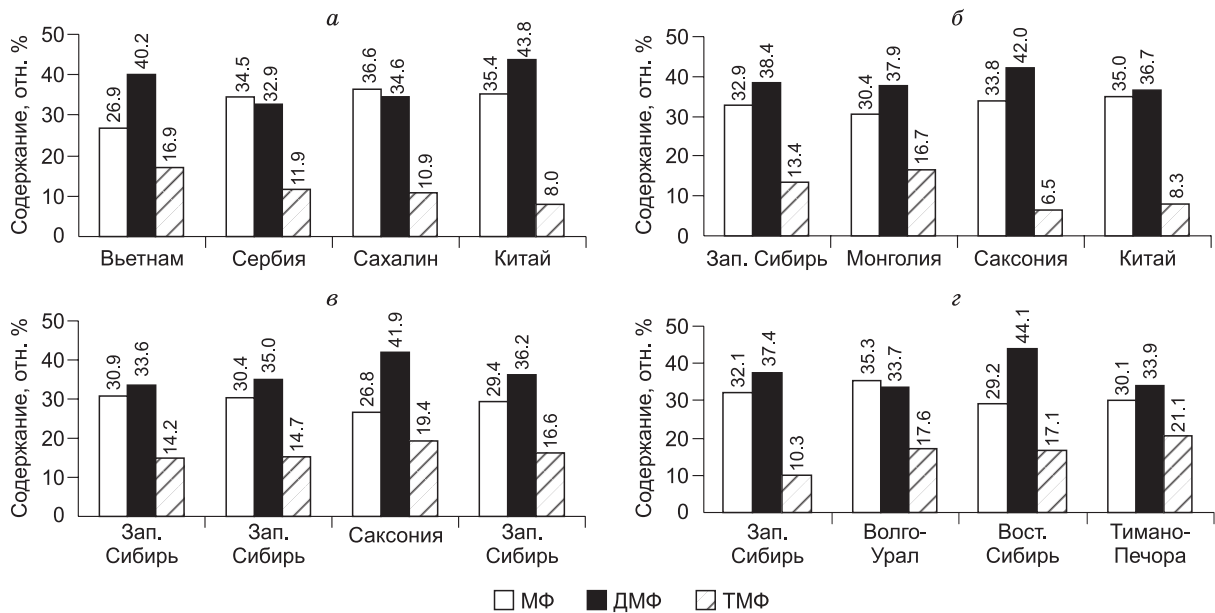
**Таблица 2. Геохимические параметры нефтей различного возраста**

Параметр	Возраст отложений					
	кайнозой	мел	верхняя юра	средняя юра	нижняя юра	палеозой
n-AB/Сумма МАБ	0.3	0.4	0.5	0.5	0.4	0.5
1,3-МАБ/1,4-МАБ	1.1	1.1	1.4	0.9	0.9	0.8
МН/ДМН	0.6	0.8	1.1	0.8	0.7	0.8
МН/ТМН	0.9	1.0	1.8	1.1	0.8	0.8
ДМН/ТМН	1.6	1.2	1.6	1.4	1.2	1.0
МФ/ДМФ	1.1	0.8	1.0	0.8	0.8	0.9
МФ/ТМФ	3.1	2.1	2.2	2.2	1.7	1.8



**Рис. 3. Групповой состав алкилнафталинов нефтей отложений:**

*а* — кайнозойских, *б* — меловых, *в* — юрских, *г* — палеозойских отложений.

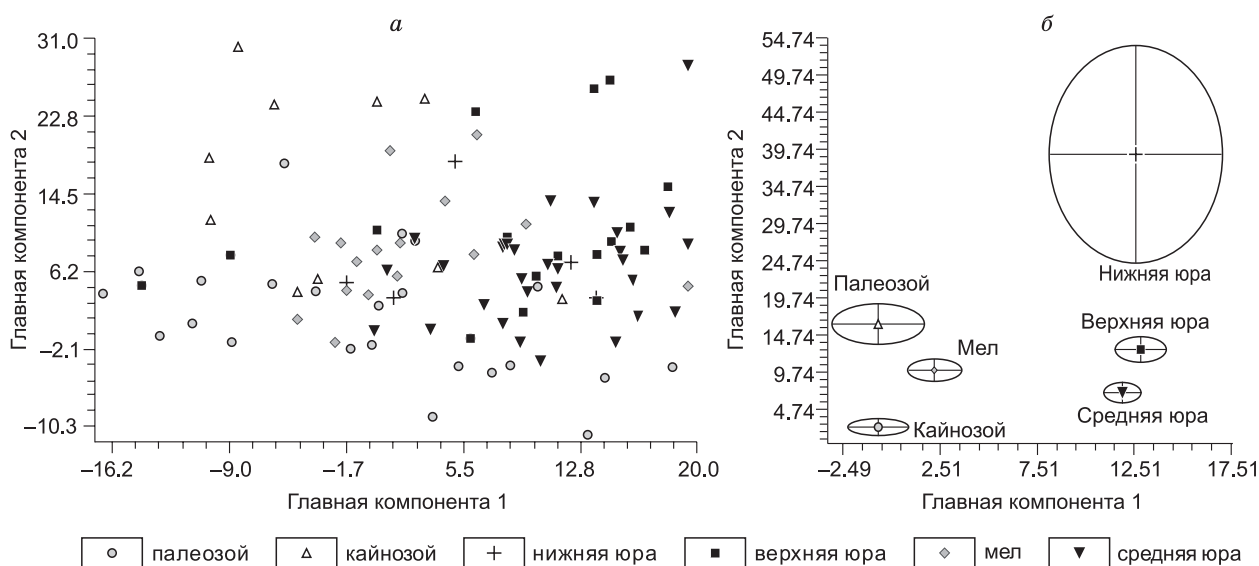


**Рис. 4. Групповой состав алкилфенантронов нефтей отложений:**

*а* — кайнозойских, *б* — меловых, *в* — юрских, *г* — палеозойских отложений.

отражающих содержание индивидуальных компонентов четырех классов углеводородов для 113 нефтей. Из результатов анализа содержания в нефтях алкиларенов по МГК следует, что значимыми для корреляции являются количества нафталина, 1-этилнафталина, 9-метилфенантрена, 2,3-диметилфенантрена, 1,3,7-триметилфенантрена (главная компонента 1 — F1), а также 3,6-диметилфенантрена, *n*-гексилбензола, 1-метил-, 2-*n*-пропилбензола и изоундецилбензола (главная компонента 2 — F2).

Пространственное расположение образцов разновозрастных нефтей в координатах главных компонент F1 и F2 представлено на рис. 5, *а*. Как видно из рисунка, распределение нефтей в координатах главных компонент не имеет четкого характера.



**Рис. 5. Распределение образцов нефтей в координатах главных компонент.**

*a* — пространственное расположение, *б* — средние значения и доверительные области.

В этом случае для объединения нефтей в семейства по схожим признакам углеводородного состава требуется высокая экспертная оценка исследователя. Однако любое визуальное разделение нефтей на однородные группы при этом будет содержать много ошибок.

Для четкого выделения семейств использована процедура графического отображения результатов факторного анализа по методу главных компонент, основанная на вычислении для каждой группы средних значений переменных и определении, имеется ли статистически значимое различие между выявленными группами объектов с доверительной вероятностью 90—95 % [Полищук и др., 2003]. Применение процедуры отображения средних значений и доверительных интервалов показывает статистически значимые различия по составу углеводородов между нефтями различных возрастных отложений (см. рис. 5, б).

Нефти нижнеюрских отложений по составу углеводородов имеют наиболее существенные различия в своей группе, о чем свидетельствует большой доверительный интервал. Вероятно, это связано с различием как видового набора исходного органического вещества, так и условий его накопления в раннем юрском периоде по сравнению с другими периодами эволюции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что во всех нефтях независимо от возраста вмещающих отложений среди алкилбензолов доминируют 1,2-метилалкилбензолы, а алкилтриарены по концентрациям располагаются в ряд: диметил- > метил- > триметилфенантрены.

В кайнозойских, меловых и юрских нефтях диметилнафталины преобладают над триметил- и моноизомерами, тогда как в палеозойских — концентрации триметилнафталинов повышены по сравнению с ди- и монометилнафталинами.

Кайнозойские нефти имеют ряд особенностей по сравнению с нефтями других отложений:  $\alpha$ -алкилнафталины преобладают над  $\beta$ -изомерами, кроме того, в кайнозойских нефтях Сербии и Сахалина содержание метилфенантронов выше, чем ди- и триметилизомеров.

Применение процедуры отображения средних значений и доверительных интервалов показывает статистически значимые различия по составу углеводородов между нефтями различных возрастных отложений, которые обусловлены видовым составом ОБ, структурой исходных биомолекул и условиями их преобразования в условиях недр.

## ЛИТЕРАТУРА

Бушнев Д.А. Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона печорского бассейна // Нефтехимия, 2002, т. 42 (5), с. 325—339.

- Воронцовская Н.Г., Певнева Г.С., Головки А.К.** Состав нафтеновых углеводородов в нефтях различных возрастных отложений // Нефтехимия, 2014, т. 54 (3), с. 163—168.
- Головки А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С.** Геохимическая характеристика нефтей Западной Сибири по составу алкилбензолов // Геохимия, 2000, № 3, с. 282—293.
- Головки А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С., Фурсенко Е.А.** Состав и распределение алкилнафталинов в нефтях Западной Сибири // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (5-6), с. 931—940.
- Горгадзе Г.Н., Абриютина Н.Н., Петров Ал.А.** Пути образования аренов состава  $C_8$  // Геология нефти и газа, 1986, № 5, с. 29—31.
- Губкин И.М.** Учение о нефти. Издание 3. М., Наука, 1975, 385 с.
- Иванова И.К., Каширцев В.А.** Особенности распределения моноалкилбензолов состава  $C_{12}H_{18}$ — $C_{27}H_{48}$  в венд-кембрийских нефтях Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (11), с. 1539—1544.
- Конторович А.Э.** Осадочно-миграционная теория нафтидогенеза: состояние на рубеже XX и XXI вв., пути дальнейшего развития // Избранные статьи «Очерки теории нафтидогенеза» / Ред. С.Г. Неручев. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004, с. 518—530.
- Конторович А.Э., Бабина Н.М., Данилова В.П., Зуева Т.В., Мельникова В.М.** Полиядерные ароматические углеводороды рассеянного органического вещества // Геология и геофизика, 1973, (9), с. 84—91.
- Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К., Сурков В.С., Трофимук А.А., Эрвье Ю.Г.** Геология нефти и газа Западной Сибири. М., Недра, 1975, 680 с.
- Остроухов С.Б.** К вопросу происхождения *n*-алкилбензола состава  $C_{21}$  в нефтях // Химия нефти и газа: Материалы VII Международной конференции. Томск, Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2009, с. 189—190.
- Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Забродина М.Н., Петров А.А.** Нефтяные алкилбензолы состава  $C_{12}$ — $C_{30}$  с изопренановыми цепями регулярного строения // Нефтехимия, 1983, т. 23, № 4, с. 740—748.
- Певнева Г.С., Головки А.К., Иванова Е.В., Камьянов В.Ф., Стоянович К.** Ароматические углеводороды в нефтях Монголии // Нефтехимия, 2005, т. 45, № 5, с. 323—330.
- Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Головки Ю.А., Головки А.К.** Нафтоароматические углеводороды нефтей различного генезиса // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (3), с. 375—383.
- Певнева Г.С., Савельев В.В., Головки А.К.** Моделирование катагенетического преобразования насыщенных и алкилароматических углеводородов нефти // Нефтехимия, 2013, т. 53, № 5, с. 327—336.
- Полищук Ю.М., Перемитина Т.О.** Геоинформационный подход к анализу многомерных данных о пространственно-распределенных объектах // Геоинформатика, 2003, № 1, с. 18—21.
- Ellis L., Fisher S.J., Singh R.K., Alexander R., Kagi R.I.** Identification of alkylbenzenes in pyrolyzates using GC-MS and GC-FTIR techniques: evidence for kerogen aromatic moieties with various binding sites // Org. Geochem., 1999, v. 30, p. 651—667.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.** The biomarker guide. New York, Cambridge University Press, 2007, v. 1, 471 p.; v. 2, 684 p.
- Reimann C., Filmoser P., Garrett R.G.** Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities // Appl. Geochem., 2002, v. 17, № 3, p. 85—206.
- Sivan P., Datta G.C., Singh R.R.** Aromatic biomarkers as indicators of source, depositional environment, maturity and secondary migration in the oils of Cambay Basin, India // Org. Geochem., 2008, v. 39, p. 1620—1630.
- Stojanović K., Jovančičević Br., Vitorović Dr., Pevneva G.S., Golovko Ju.A., Golovko A.K.** New maturation parameters based on naphthalene and phenanthrene isomerization and dealkylation processes aimed at improved classification of crude oils (Southeastern Pannonian Basin, Serbia) // Geochem. Int., 2007, т. 45, № 8, p. 781—797.
- Summins R.E., Powell T.** Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulfur bacteria // Geochim. Cosmochim. Acta., 1987, v. 51, p. 3075.
- Voronetskaya N.G., Golovko Yu.A., Pevneva G.S., Golovko A.K.** Alkyl- and naphthenomonoaromatic hydrocarbons of the West Siberian oils // Progress in oilfield chemistry, v. 7. Smart fields, smart wells and smart technologies, 2007, Budapest, Akadémiai Kiadó, p. 255—269.