УДК 550.4

DOI: 10.19110/2221-1381-2015-10-17-20

Н-АЛКИЛБЕНЗОЛЫ И 1-Н-АЛКИЛНАФТАЛИНЫ В РЯДЕ НЕФТЕЙ ПОЗДНЕДЕВОНСКОГО ВОЗРАСТА ТИМАНО-ПЕЧОРСКОЙ ПРОВИНЦИИ

Д. А. Бушнев¹, О. В. Валяева^{1,2}¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН,²СГУ им. Питирима Сорокина, Сыктывкар

boushnev@geo.komisc.ru

Нефти позднего девона Тимано-Печорской провинции дифференцируются на группы по распределению в них *n*-алкилбензолов и *n*-алкилнафталинов. Для ряда нефтей нами обнаружено резкое доминирование гомологов состава C_{21} , для других характерно доминирование гомологов состава C_{21} и C_{23} , ряд нефтей характеризуется «гладким» распределением указанных групп соединений. Выявлена параллельность распределений *n*-алкилбензолов и *n*-алкилнафталинов, что может свидетельствовать об образовании их в едином процессе, например через циклизацию полиенов как способ формирования алкилбензолов, предложенную И. К. Ивановой и В. А. Каширцевым в 2010 г.

Ключевые слова: состав нефти, ароматические углеводороды, алкилбензолы, алкилнафталины.

N-ALKYLBENZENS AND 1-N-ALKYLNAPHTALENES IN UPPER DEVONIAN OILS OF THE TIMAN-PECHORA BASIN

D. A. Bushnev¹, O. V. Valyaeva^{1,2}¹Institute of Geology, Komi Science Center, Urals Branch of RAS, ²Syktvykar State University, Syktvykar, Russia

The aromatic fractions of Upper Devonian oils from Timan-Pechora province were GC-MS investigated. Oils under study are differentiated into groups according to their distribution in the *n*-alkylbenzenes and *n*-alkylnaphthalenes. For a number of oils, we have found a sharp dominance homologues composition C_{21} , other are characterized by the dominance of the C_{21} and C_{23} homologues, several oils characterized by a series of oils "smooth" distribution of these groups of compounds. We have revealed parallel distribution of *n*-alkylbenzenes and *n*-alkylnaphthalenes, which may indicate the formation of them in a single process, for example by polyenes cyclization proposed by I.K. Ivanova and V.A. Kashirtsev in 2010 as a way of alkylbenzenes formation.

Keywords: oil composition, aromatic hydrocarbons, alkylbenzenes, alkylnaphthalenes.

Введение

Изучение индивидуальных углеводородов нефти является ключом не только к познанию природы нефти в целом, но и источником важнейшей информации о происхождении нефти конкретных месторождений, их групп, нефтяных провинций. Применению углеводородов-биомаркеров посвящены значительные работы, такие как The Biomarker Guide... (1993); «Углеводороды нефти» (1984). Особенностью углеводородов-биомаркеров является их унаследованность от органического вещества древних организмов, захоронённых в ископаемых осадках, и, после трансформации в кероген, давшие при его катагенезе нефтяные углеводороды, либо просто сохранившиеся в неизменном виде*.

Алкилбензолы известны в нефтях довольно давно [4]. Эти соединения

активно изучаются и в наши дни [5]. Алкилнафталины, особенно низкомолекулярные, широко используются при изучении зрелости ископаемого органического вещества и нефтей [9]. В ряде нефтей из венд-кембрийских резервуаров Сибирской платформы было обнаружено необычное распределение *n*-алкилбензолов, которое характеризовалось максимумом на гомологе C_{21} . Это явление объяснялось возможностью химической трансформации характерного для ряда компонентов фитопланктона липида — генэйкозагексаена [3].

Результаты и их обсуждение

Исследование состава ароматических углеводородов в нефтях Тимано-Печорской провинции (ТПП) производилось нами методом хро-

мо-масс-спектрометрии ароматических фракций, выделенных методом колоночной хроматографии. Установлено, что здесь в отложениях позднего девона встречаются группы нефти, распределение *n*-алкилбензолов в которых имеет ряд характерных признаков.

К первой группе по распределению *n*-алкилбензолов относятся нефти с чрезвычайно резким доминированием гомолога C_{21} . Это нефти Верхнеколвинского месторождения Центрально-Хорейверского поднятия (ЦХП) (рис. 1). Из рисунка видно, что такое же резкое доминирование углеводорода C_{21} характерно и для 1-*n*-алкилнафталинов. Нефти позднедевонских резервуаров северной части Варандей-Адзьвинской зоны и Хорейверской впадины (Медынское, Мяд-

* Оставлено в авторской редакции.

Рис. 1. Масс-фрагментограммы ароматической фракции нефти Верхнеколвинского месторождения, записанные по 91 (н-алкилбензолы) и 141 (н-алкилнафталины) ионам

Fig. 1. Mass-fragmentograms of aromatic fraction isolated from Upper-Kolva oil. m/z 91 — n-alkylbenzenes; m/z 141 1-n-alkylnapthalenes

Рис. 2. Масс-фрагментограммы ароматической фракции нефти Мядсейского месторождения, записанные по 91 (н-алкилбензолы) и 141 (н-алкилнафталины) ионам

Fig. 2. Mass-fragmentograms of aromatic fraction isolated from Myadseyskoe oil. m/z 91 — n-alkylbenzenes; m/z 141 1-n-alkylnapthalenes

сейское, Южно-Торавейское, Тобойское, Варкнавское месторождения) отличаются тем, что в составе алкилбензолов и алкилнафталинов здесь преобладают гомологи состава C_{21} и C_{23} (рис. 2). Нефти из месторождений Тимано-Печорской провинции, расположенные южнее, обычно характеризуются либо отсутствием доминирования каких-либо гомологов в рас-

пределении *n*-алкилбензолов и *n*-алкилнафталинов, либо его меньшей выраженностью, чем в нефтях северной части ТПП. Причём здесь встречается доминирование или одного гомолога C_{21} , или C_{21} и C_{23} . Например, для Северо-Аресского и Турышевского месторождений обнаружено «гладкое» распределение соединений исследуемых классов (рис. 3), для Запад-

но-Тэбукского и Северо-Израильского выявлено некоторое доминирование только гомолога C_{21} , а в нефтях Восточно-Савиноборского, Пашинельского и Низевого месторождений выделяются гомологи C_{21} и C_{23} .

Показанная нами параллельность в распределении *n*-алкилбензолов и 1-*n*-алкилнафталинов является дополнительным подтверждением схемы Ивановой-Каширцева [3], связывающей образование определённых *n*-алкилбензолов и циклизацию полиенов. Полученный нами материал позволяет дополнить данную схему дополнительным ответвлением — 1-*n*-алкилнафталинами, формирующимися одновременно с *n*-алкилбензолами (рис. 4). Параллельное формирование *n*-алкилбензолов и *n*-алкилнафталинов ранее было предложено как результат трансформации фрагментов керогена, представленных алкилбензолами, соединёнными с матрицей через гетероатом в первом положении алкильной цепи, через промежуточное образование алк-1-енилбензолов [7].

Говоря о региональном аспекте проведённых исследований, отметим, что изучение распределения *n*-алкилбензолов и 1-*n*-алкилнафталинов подтвердило неоднородность нефтей позднего девона Тимано-Печорской провинции. В частности, подтверждено отнесение к генетически обособленным группам нефтей ЦХП и северной части Варандей-Адзвинской зоны [1]. Конечно, выявленное доминирование C_{21} *n*-алкилбензола не является уникальным для позднего девона, оно как минимум встречается и в докембрийских нефтях [3]. Однако уже очевидно, что распределение этих соединений в группах нефтей Тимано-Печорской провинции может быть связано с фациальной изменчивостью нефтематеринских пород позднего девона (доманикитов). В частности, ранее было показано обособленное происхождение нефти Сюрхаратинского месторождения [2], для которой предполагалась связь с нефтематеринскими породами лагунного генезиса из-за наличия в них специфического набора метилалканов.

Выводы

Высказано предположение, что образование некоторых *n*-алкилбензолов и 1-*n*-алкилнафталинов нефти, имеющих биомаркирующий характер, может быть связано с преобразованием единого предшествен-

Рис. 3. Масс-фрагментограммы ароматической фракции нефти Аресского месторождения, записанные по 91 (н-алкилбензолы) и 141 (н-алкилнафталины) ионам

Pic. 3. Mass-fragmentograms of aromatic fraction isolated from Aresskoe oil. m/z 91 — n-alkylbenzenes; m/z 141 1-n-alkylnaphthalenes

Рис. 4. Возможная схема трансформации 3-, 6-, 9-, 12-, 15-, 18-генэйкозагексаена в пентадецилбензол и 1-ундецилнафталин ([3] с дополнением авторов)

Pic. 4. Possible scheme of transformation of 3-, 6-, 9-, 12-, 15-, 18-heneicosahexaene in n-pentadecylbenzen and 1-n-undecylnaphtalen ([3] with the addition of the authors)

ника, представленного природным полиеном.

Показана неоднородность нефтей позднего девона ТПП по составу содержащихся в них *n*-алкилбензолов и 1-*n*-алкилнафталинов. Установлены нефти, характеризующиеся резким доминирование гомолога C_{21} , гомологов C_{21} и C_{23} , а также нефти без выраженного преобладания каких-либо гомологов соединений этих классов.

Работа выполнена при поддержке программы УрО РАН № 15-18-5-42.

Результаты получены с использованием оборудования ЦКП «Геонаука».

Литература

1. Бушнев Д. А., Валяева О. В. Условия образования и направления миграции нефтей верхнедевонского комплекса северной части Печорского бассейна // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 5. С. 334—343.

2. Бушнев Д. А., Зубова Т. А., Бурдельная Н. С. 4-метилалканы в нефти Сюрхаратинского месторождения // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 3. С. 30—32.

3. 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.

4. Остроухов С. Б., Арефьев О. А., Пустильникова С. Д., Петров Ал. А. *n*-алкилбензолы состава C_{12} — C_{30} в нефтях // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 1. С. 20—30.

5. Певнева Г. С., Савельев В. В., Головкин А. К. Моделирование катагенетического преобразования насыщенных и алкилароматических углеводородов нефти // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 327—336.

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

7. Ellis L., Fisher S. J., Singha R. K., Alexander R., Kagia R. I. Identification of alkenylbenzenes 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—665.

8. Peters K. E., Moldowan J. M. The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1993. 345 p.

9. Radke M., Welte D. H., Willsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influences of the organic matter type // Org. Geochem., 1986. V. 10. P. 51.

References

1. Bushnev D. A., Valyaeva O. V. *Usloviya obrazovaniya i napravleniya migratsii neftei verhnedevonskogo kompleksa severnoi chasti Pechorskogo basseina* (Conditions of formation and directions of migration of oils of Upper Devonian complex of northern part of Pechora basin). Neftkhimiya, 2000, V. 40, No. 5, pp. 334—343.

2. Bushnev D. A., Zubova T. A., Burdelnaya N. S. *4-metilalkany v nefti Syurharatinskogo mestorozhdeniya* (4-methylalkanes in oil from Syurkharatinskoe deposit). Vestnik IG Komi NTs UrO RAN. 2015, No. 3, pp. 30—32.

3. Ivanova I. K., Kashirtsev V. A. *Osobennosti raspredeleniya monoalkilbenzovolov sostava $C_{12}H_{18}$ — $C_{27}H_{48}$ v vend-kembriiskih neftyah Sibirskoi platform* (Features of distribution of $C_{12}H_{18}$ — $C_{27}H_{48}$ monoalkylbenzoles in Vendian-Cambrian oils of Siberian platform). Geologiya i geofizika. 2010, V. 51, No. 11, pp. 1539—1544.

4. Ostrouhov S. B., Arefev O. A., Pustilnikova S. D., Petrov Al. A. *n-alkilbenzoly sostava S_{12} — S_{30} v neftyah* (S_{12} — S_{30} n-alkyl-

benzoles in oils). Neftehimiya. 1983, V. 23, No. 1, pp. 20—30.

5. Pevneva G. S., Savel'ev V. V., Golovko A. K. *Modelirovanie katageneticheskogo preobrazovaniya nasyschennyh i alkylaromaticheskikh uglevodorodov nefiti* (modeling of catagenetic transformation of saturated and alkyl-aromatic hydrocarbons of oils). Neftehimiya. 2013, V. 53, No. 5, pp. 327–336.

6. Petrov Al. A. *Uglevodorody nefiti* (Oil hydrocarbons). Moscow, Nauka, 1984, 264 pp.

7. Ellis L., Fisher S. J., Singha R. K., Alexander R., Kagia R. I. Identification of alkenylbenzenes in pyrolyzates using GC-MS and GC-FTIR techniques: evidence for kerogen aromatic moieties with various binding sites // Org. Geochem., 1999. V. 30. pp. 651—665.

8. Peters K. E., Moldowan J. M. The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1993. 345 p.

9. Radke M., Welte D. H., Willsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influences of the organic matter type // Org. Geochem., 1986. V. 10. P. 51.

Рецензент

чл. кор. РАН В. А. Каширцев