

ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА

УДК 550.4:552.578.2(571.56)

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОАЛКИЛБЕНЗОЛОВ СОСТАВА $C_{12}H_{18}$ — $C_{27}H_{48}$
В ВЕНД-КЕМБРИЙСКИХ НЕФТЯХ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

И.К. Иванова, В.А. Каширцев*

Институт проблем нефти и газа СО РАН, 677891, Якутск, ул. Октябрьская, 1, Россия

** Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Изучены особенности распределения высокомолекулярных нормальных алкилбензолов в венд-кембрийских нефтях Сибирской платформы по данным хромато-масс-спектрометрии. Установлено преобладание высокомолекулярных гомологов с нечетным количеством атомов углерода в молекуле и предложены возможные биохимические предшественники и вероятный механизм образования «нечетных» моноалкилбензолов.

Венд-кембрийские нефти, нормальные алкилбензолы, гомологи, биохимические предшественники.

DISTRIBUTION OF MONOALKYLBENZENES $C_{12}H_{18}$ — $C_{27}H_{48}$ IN VENDIAN-CAMBRIAN OILS
OF THE SIBERIAN PLATFORM

I.K. Ivanova and V.A. Kashirtsev

The peculiarities of the distribution of high-molecular normal alkylbenzenes in Vendian-Cambrian oils of the Siberian Platform were studied according to the GC-MS data. A predominance of high-molecular homologues with the odd number of carbon atoms in the molecule has been established. Possible biochemical precursors and the probable mechanism of formation of “odd” monoalkylbenzenes are considered.

Vendian-Cambrian oils, normal alkylbenzenes, homologues, biochemical precursors

ВВЕДЕНИЕ

Среди докембрийских нефтей Сибирской платформы А.Э. Конторович с соавторами выделили два самостоятельных семейства, одно из которых локализовано в пределах Байкитской антеклизы, другое — заполнило ловушки Катангской седловины и Непско-Ботуобинской антеклизы [Конторович и др., 2000]. Разделение нефтей было проведено на основе результатов исследований распределения молекул — биомаркеров, главным образом трициклических хейлантанов, тетрациклических стеранов и пентациклических гопанов [Петров, 1984; Каширцев и др., 1999; Конторович и др., 2000; Каширцев, 2003].

Хромато-масс-спектрометрические исследования ароматических углеводородов (УВ) ряда нефтей Непско-Ботуобинской НГО позволили определить гомологический ряд алкилбензолов с неразветвленным УВ радикалом, которые до последнего времени не были известны в нефтях этого региона. Детальное изучение состава и особенностей распределения высокомолекулярных ароматических углеводородов (УВ) представляет интерес для решения вопросов происхождения и эволюции нефтей в литогенезе. Весьма информативны в этом отношении моноароматические УВ, относящиеся к гомологическому ряду алкилбензолов, содержание которых в сумме моноаренов составляет от 5 до 25 % [Петров, 1984].

Установлено [Seifert, Moldovan, 1978; Gallegos, 1981; Остроухов и др., 1982, 1983, 1985; Петров, 1984; Коржов и др., 1989; Головки и др., 2000], что высококипящие алкилбензолы представлены углеводородами нескольких гомологических рядов различного строения и могут содержать 2—3 метильные группы и одну длинную цепь нормального или разветвленного строения с числом углеродных атомов до C_{20} и более. К ним относятся *n*-алкилбензолы, 1,2-, 1,3-, 1,4-метилалкилбензолы, 1,3-, 1,4-этилалкилбензолы, углеводороды C_{20} и C_{27} с алкильными цепями изопреноидного строения. Концентрация алкилбензолов падает с увеличением их молекулярного веса, при этом концентрация паразамещенных метилалкилбензолов значительно меньше концентрации остальных дизамещенных изомеров.

С ростом температуры и давления состав алкилбензолов изменяется в сторону накопления термодинамически более устойчивых компонентов. В их составе увеличивается доля *n*-алкилбензолов, 1,3-метилалкилбензолов и 1,3-этилалкилбензолов за счет изомеризации *o*-изомеров в термодинамически более стабильные *m*-изомеры.

Согласно существующему мнению, ароматические УВ не синтезируются живыми организмами, а образуются из содержащихся в них органических соединений в процессе преобразования органического вещества в результате биохимических и термхимических реакций. Наличие в следовых количествах полициклических ароматических УВ у некоторых представителей растительного и животного мира обусловлено не синтезом, а накоплением их в процессе жизнедеятельности. Обнаруженные в природе ароматические структуры связаны с лигнином, пигментами и эфирными маслами [Тиссо, Вельте, 1981; Хант, 1982; Петров, 1984].

Биохимическим источником высокомолекулярных алкилбензолов с неразветвленной УВ радикалом считаются ненасыщенные жирные кислоты липидных компонентов живого вещества. Предполагается, что в результате их дегидратационной циклизации, происходящей на природных катализаторах, и последующих реакций деструкции, присоединения свободных радикалов и декарбокислирования образуется гомологический ряд *n*-алкилбензолов. Процесс идет по схеме: кислота—лактон—кетон—углеводороды [Петров, 1984]. Согласно вышеприведенной схеме, ненасыщенные жирные кислоты могут быть биохимическим источником как *n*-алкилбензолов, так и всей гаммы алифатических, циклических и ароматических УВ состава $C_6—C_{35}$, которые обычно и образуются при контакте жирных кислот с алюмосиликатами. Это позволяет говорить о генетическом родстве *n*-алкилбензолов, алкилциклогексанов и *n*-алканов.

Таким образом, анализируя имеющуюся информацию, вырисовывается достаточно определенное представление о составе и строении нефтяных моноароматических УВ, их биологических предшественниках и путях преобразования в нефтяные УВ. Тем не менее остается ряд нерешенных вопросов, связанных с проблемой их образования. В данной статье на основании литературного и собственного материала делается попытка представить свое видение процессов образования моноароматических УВ в недрах и, в частности, алкилбензолов с алкильными цепями нормального строения. Выбор *n*-алкилбензолов обусловлен отсутствием их аналогов в живой природе и, следовательно, процесс их образования должен в определенной степени отражать один из путей трансформации биоорганического вещества в недрах.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования — венд-кембрийские нефти Среднеботуобинского, Иреляхского и Талаканского месторождений Непско-Ботуобинской антеклизы. Нефти месторождений Непско-Ботуобинской НГО характеризуются широким диапазоном значений физико-химических показателей: плотность — 821—907 кг/м³, содержание парафинов — от следовых концентраций до 4.4 %, серы — 0.1—2.0 %, выход бензиновых фракций от 7—38 %. Нефти отличаются преимущественно метановым составом (41—73 % метаново-нафтеновых УВ). Кроме Талаканской, остальные нефти имеют повышенные содержания асфальтово-смолистых компонентов: смолы — до 43 %, асфальтены — до 11 %.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Отбензиненные нефти после осаждения асфальтенов избытком петролейного эфира разделялась на фракцию углеводородов, бензолные и спиртобензолные смолы на хроматографических колонках с силикагелем АСК.

Хромато-масс-спектрометрические исследования углеводородов проводились на системе, включающей газовый хроматограф 6890, имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, импрегнированной фазой HP-5MS. В качестве газа-носителя служил гелий со скоростью потока 1 мл/мин. Температура испарителя 320 °С. Ввод пробы при 100 °С. Изотермическая «площадка» длительностью 4 мин. Программирование подъема температуры осуществлялось от 100 до 290 °С со скоростью 4 °С/мин с последующей изотермой в течение 30 мин. Ионизирующее напряжение источника — 70 эВ, температура источника — 250 °С. Хроматограммы углеводородов были получены по общему ионному току (ТIC) и селективным ионам *m/z* 82 — для алкилциклогексанов и *m/z* 92 — для алкилбензолов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Масс-хроматограммы (ТIC, *m/z* 82 и 92) для всех трех проб нефтей идентичны и поэтому ниже они обсуждаются на примере нефти Талаканского месторождения.

Как показано на рис. 1, В и в таблице, *n*-алкилбензолы представлены гомологическим рядом $C_{12}H_{18}—C_{27}H_{48}$, т.е. неразветвленный алкильный заместитель содержит от 6 до 21 атомов углерода. Пре-

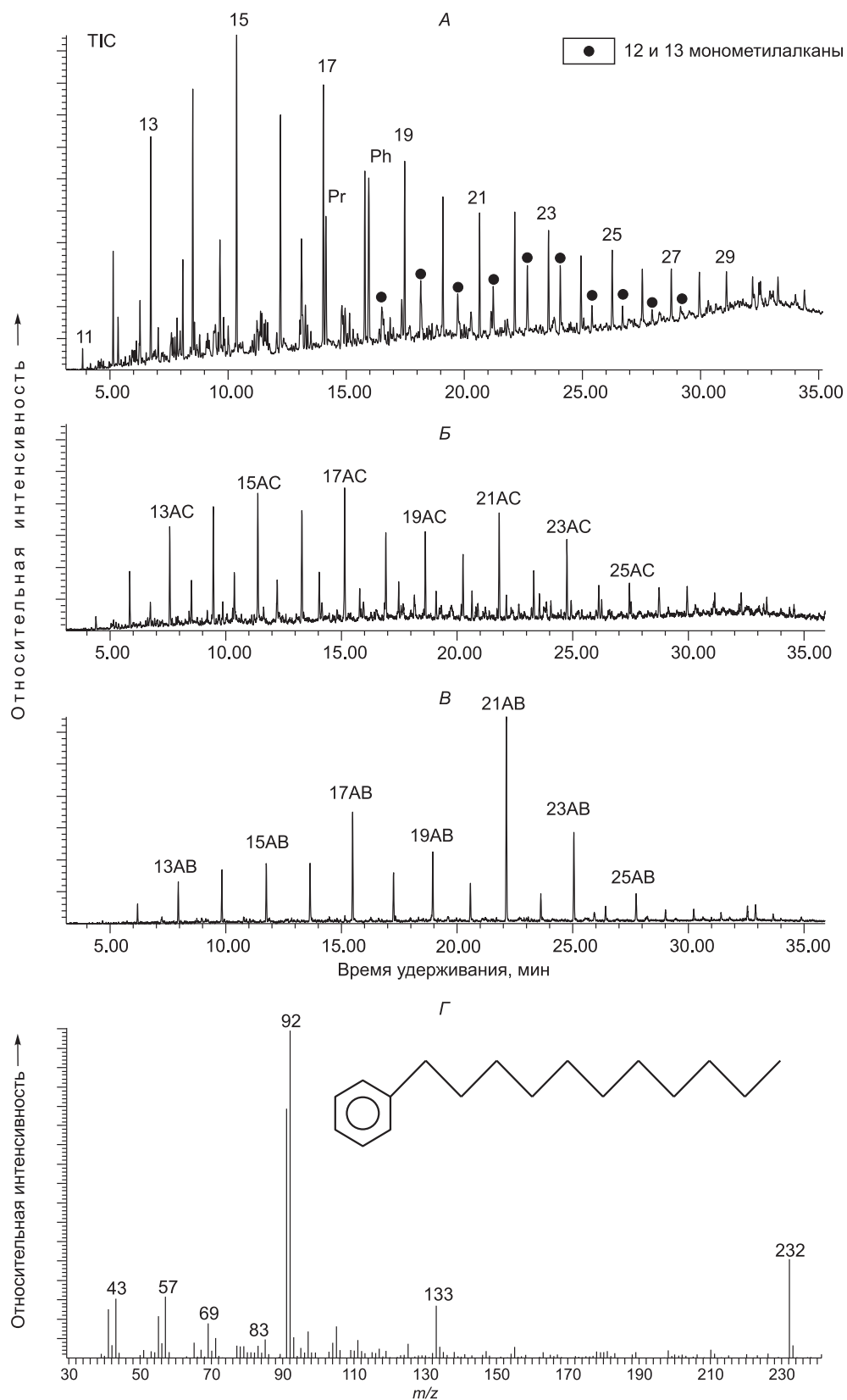


Рис. 1. Масс-хроматограммы по общему ионному току (A), m/z 82 (Б), m/z 92(В) и масс-спектр ундецилбензола (Г) нефти Талаканского месторождения.

11—29 — нормальные алканы, Pr — пристан, Ph — фитан, 13AC—25AC — алкилциклогексаны, 13AB—25AB — алкилбензолы.

Относительное содержание (%) *n*-алкилбензолов, алкилциклогексанов и *n*-алканов в нефти Талаканского месторождения

Количество атомов углерода в молекуле, их суммарное распределение и геохимические параметры	Относительное распределение гомологов, %		
	<i>n</i> -алкилбензолы	алкилциклогексаны	<i>n</i> -алканы
C ₁₁	—	—	1.58
C ₁₂	1.79	4.07	5.18
C ₁₃	4.10	7.43	9.91
C ₁₄	5.00	9.14	11.26
C ₁₅	6.02	10.74	13.51
C ₁₆	6.31	9.09	11.71
C ₁₇	11.88	11.13	13.06
C ₁₈	5.48	6.80	9.01
C ₁₉	7.49	6.50	8.11
C ₂₀	4.16	5.13	5.41
C ₂₁	23.46	8.64	3.60
C ₂₂	2.93	3.98	2.25
C ₂₃	10.29	5.96	1.80
C ₂₄	1.59	2.76	1.35
C ₂₅	3.58	2.72	1.13
C ₂₆	2.03	3.29	0.68
C ₂₇	3.83	2.89	0.45
ΣC ₁₁ —C ₁₆	23.22	40.20	53.15
ΣC ₁₇ —C ₂₀	29.01	29.56	35.59
ΣC ₂₁ —C ₂₅	41.85	24.02	10.13
ΣC ₂₆ —C ₂₇	5.86	6.18	1.13
Максимум	C ₂₁	C _{15,17,21}	C ₁₅
<i>K</i> нечет/чет	2.41	1.27	1.11

обладают углеводороды в ряду C₂₁—C₂₅. Молекулярно-массовое распределение *n*-алкилбензолов носит бимодальный характер с максимумами на C₁₇ и C₂₁. Гомологи с нечетным количеством атомов углерода в молекуле существенно преобладают над четными.

n-Алканы представлены гомологическим рядом C₁₁—C₂₉. Максимум распределения *n*-алканов приходится на C₁₅, соотношение нечет/чет составляет 1.11 (см. рис. 1, А, таблицу). Распределение индивидуальных *n*-алканов в области C₁₂—C₁₇ близко к распределению *n*-алкилбензолов, но в высокомолекулярной области имеются существенные отличия. На хроматограмме по общему ионному току, наряду с *n*-алканами, идентифицированы 12- и 13-монометилалканы — своего рода «визитные карточки» древних нефтей Восточной Сибири [Петров, 1984; Каширцев и др., 1999].

n-Алкилциклогексаны представлены гомологическим рядом C₁₁—C₂₇. Низкомолекулярные гомологи преобладают. Относительное содержание C₁₁—C₁₆ — 40.20 %, Максимум распределения *n*-алкилциклогексанов приходится на C₁₅, C₁₇ и C₂₁. Коэффициент нечет/чет составляет 1.27. Характер распределения алкилциклогексанов ближе к распределению *n*-алканов, нежели алкилбензолов. Различия в диапазонах гомологических рядов *n*-алкилбензолов и *n*-алкилциклогексанов по сравнению с *n*-алканами, возможно, объясняются особенностями катагенеза нефти, которые привели

к деструкции более длинных алкильных заместителей, а преобладание низкомолекулярных гомологов в рассматриваемых группах нефтяных соединений демонстрирует планктонно-водорослевый характер исходного органического вещества.

Как было отмечено выше, только в распределении *n*-алкилбензолов наблюдается максимум в высокомолекулярной области, который приходится на C₂₁, а также ярковыраженный нечет/чет. Как отметил С.Б. Остроухов [Остроухов, 2000], преобладание *n*-алкилбензола — C₂₁ в нефтях, возможно, объясняется участием в образовании данного УВ определенного органического соединения состава C₂₁.

Повышенное содержание «нечетных» *n*-алкилбензолов в высокомолекулярной области, возможно, объясняется высоким содержанием в морских растениях «нечетных» полиолефинов с прямой цепью и 1—6 двойными связями в ряду C₁₅—C₂₁ [Хант, 1982]. Преобладание углеводорода C₂₁ можно объяснить тем, что некоторые виды планктонных водорослей содержат всего один углеводород — полиолефин C₂₁H₃₂ с шестью двойными связями — генэйкозагексаен-3, 6, 9, 12, 15, 18 [Blumer et al., 1970]. Последнее позволило предположить схему образования *n*-пентадецилбензола из вышеназванного гексаена (рис. 2). Вероятно, остальные нечетные гомологи образуются в результате циклизации и ароматизации остальных вышеназванных олефинов.

Цепь превращений, приводящих к образованию высокомолекулярных нечетных *n*-алкилбензолов, предположительно состоит из четырех стадий:

Первая стадия — изомеризация генэйкозагексаена-3, 6, 9, 12, 15, 18. Продукт изомеризации сопряженный и термодинамически стабильный полиен-генэйкозагексаен-1,3,5,7,9,11. Известно, что различные сопряженные полиены способны к согласованной циклизации или под влиянием света, или при нагревании. В итоге такой реакции исчезает двойная связь, другие двойные связи перемещаются, и новая простая связь завязывается между двумя реакционно-способными концами сопряженной системы. Реакции этого типа и обратные им (в которых циклический продукт превращается в ациклический полиен) называются электроциклическими реакциями (или перициклическими реакциями, при которых

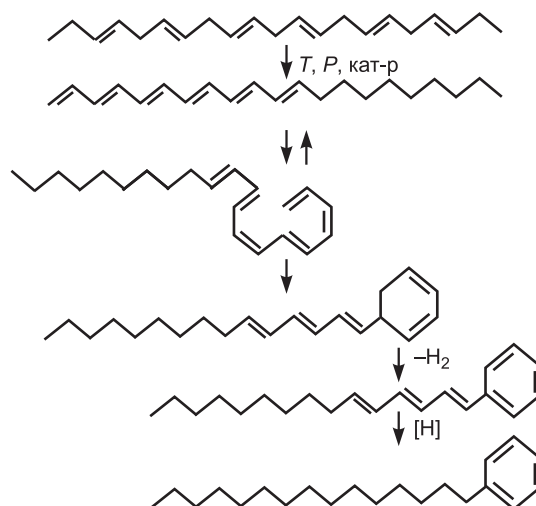
Рис. 2. Схема образования *n*-пентадецилбензола из полиолефина C₂₁H₃₂.

образуется новая σ -связь между концами линейных молекул или их отдельных линейных участков, представляющих собой сопряженные системы; при этом число π -связей уменьшается на единицу). Поскольку эти реакции обратимы, то сам факт, пойдет ли реакция в прямом или обратном направлении, определяется термодинамическими факторами [Nohara, Sakai, 1973; Терней, 1981; Шабаров, 1996].

Вторая стадия — циклизация сопряженного полиена до циклогексадиена с ненасыщенным углеводородным радикалом.

Третья стадия — дегидрирование циклогексадиенового кольца до бензольного. Продукт превращения — 1-фенилпентадекатриен-1,3,5.

Четвертая стадия — восстановление ненасыщенного заместителя, поскольку созревание ископаемого органического вещества происходило в восстановительных обстановках, то в результате гидрирования ненасыщенного радикала образуется *n*-пентадецилбензол.



ВЫВОДЫ

1. В нефтях месторождений Непско-Ботуобинской антеклизы идентифицирован гомологический ряд *n*-алкилбензолов с ярко выраженным преобладанием молекул с нечетным количеством атомов углерода в молекуле над четными в диапазоне C₁₇—C₂₃.

2. Предложена возможная модель образования нечетного *n*-алкилбензола состава C₂₁ (*n*-пентадецилбензола) из полиолефина - генэйкозагексаена-3,6,9,12,15,18 — соединения, содержащегося в морских планктонных водорослях.

3. Установленный гомологический ряд *n*-алкилбензолов, наряду с известными геохимическими особенностями нефтей этой области, возможно, говорит о близком либо едином генетическом источнике углеводородных флюидов.

ЛИТЕРАТУРА

Головко А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С. Геохимическая характеристика нефтей Западной Сибири по составу алкилбензолов // Геохимия, 2000, № 3, с. 282—293.

Каширцев В.А. Органическая геохимия нафтидов Сибирской платформы. Якутск, ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003, 160 с.

Каширцев В.А., Конторович А.Э., Фили Р.П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Меметова Н.П. Биомаркеры в нефтях восточных районов Сибирской платформы как индикаторы условий формирования нефтепроизводивших отложений // Геология и геофизика, 1999, т. 40 (11), с. 1700—1710.

Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Тимошина И.Д., Махнева Е.А. Семейства верхнедевонских и кембрийских нефтей Сибирской платформы // Докл. РАН, 2000, № 1, с. 92—95.

Коржов Ю.В., Головко А.К., Туров Ю.П. Изучение состава нефтяных алкилбензолов методом хромато-масс-спектрометрии // Изв. СО АН СССР, Сер. химич., 1989, № 4, с. 19—24.

Остроухов С.Б. К вопросу о происхождении нефтяных алкилбензолов состава C₁₀ и выше // Материалы IV Междунар. конф. «Химия нефти и газа». Томск, 2000, т. 1, с. 349—354.

Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Макушина В.М., Забродина М.Н., Петров Ал.А. Моноциклические ароматические углеводороды с изопреноидной цепью // Нефтехимия, 1982, т. 22, № 6, с. 723—728.

Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Пустильникова С.Д., Петров Ал.А. *n*-алкилбензолы состава C₁₂—C₃₀ в нефтях // Нефтехимия, 1983, т. 23, № 1, с. 20—30.

Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Забродина М.Н. Выделение моноциклических ароматических углеводородов из нефти // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. М., Наука, 1985, с. 33—40.

Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 263 с.

Петров Ал.А., Головкина Л.С., Русинова Г.В. Масс-спектры нефтяных углеводородов. Справочник (атлас). М., Недра, 1986, 313 с.

Терней А. Современная органическая химия. М., Мир, 1981, 682 с.

Тиссо В., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 501 с.

Хант Дж. Геохимия и геология нефти. М., Мир, 1982, 500 с.

Шабаров Ю.С. Органическая химия. М., Химия, 1996, 496 с.

Blumer M., Mullin M.M., Guillard R.R.L. A polyunsaturated hydrocarbon (3-,6-,9-,12-,15-,18-heneicosahexaene) in the marine food web // Mar. Biol. 6 (3), 1970, p. 226—235.

Gallegos E.J. Alkylbenzenes derived from carotenes in coals by GC/MS // J. Chromatographic Sci., 1981, v. 19, p. 177—182.

Nohara D., Sakai T. Thermal reaction of 1,5-hexadiene, mechanism proposal // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 12, 1973, p. 322—325.

Seifert W.K., Moldovan J.M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils // Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, v. 42, p. 77—95.

Рекомендована к печати 14 августа 2009 г.

А.Э. Конторовичем

Поступила в редакцию

5 мая 2009 г.