

Углеводороды каркасного строения в различных генетических типах нефтей и конденсатов Западной Якутии

О.Н. Чалая^{1,*}, С.Х. Лифшиц¹, В.А. Каширцев^{1,2}, И.Н. Зуева¹, Ю.С. Глязнецова¹

¹Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики им.А.А.Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия

*oncha@ipng.ysn.ru

Аннотация. Данная работа посвящена исследованиям содержания, состава и характера распределения адамантановых углеводородов. Материалом послужили нафтиды различных генетических типов из месторождений Западной Якутии: нефти и конденсаты из венд-кембрийских отложений, генерированные планктонно-водорослевым органическим веществом морских фаций (I генотип), и мезозойские нефти и конденсаты, генерированные террагенным органическим веществом континентальных фаций (II генотип). Индивидуальный углеводородный состав фракций нафтидов определялся методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 6890, имеющем интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Характерная картина распределения адамантана и его метилпроизводных получена сканированием по фрагментарным ионам m/z 135, 136, 149, 163, 177, 188. В результате проведенных исследований установлено присутствие адамантановых углеводородов состава от $C_{10}H_{16}$ до $C_{14}H_{24}$ во всех исследованных нафтидах. Показано, что адамантановые углеводороды внутри каждого генетического типа характеризуются близкими составом и распределением. Вместе с тем были установлены определенные различия их распределения в нафтидах разного генезиса. Нафтиды I генотипа отличаются от нафтидов II генотипа меньшим содержанием адамантана, его метил- и диметилпроизводных, большим содержанием три- и тетраметиладамантанов, более низкими значениями отношений C_{11}/C_{13} и C_{12}/C_{13} и этиладамантанового индекса. Полученные данные по составу адамантановых УВ могут служить дополнительными геохимическими критериями при определении генезиса нафтидов.

Ключевые слова: адамантановые углеводороды, адамантан, метиладамантаны, хромато-масс-спектрометрия, генотипы нафтидов, нефти, конденсаты.

Благодарности. Авторы благодарят коллег, принимавших участие в выполнении аналитических определений. Работа выполнена по Программе ФНИ № АААА-А21-121011490054-0.

Введение

Интерес к изучению углеводородов (УВ) каркасного строения обусловлен необычной алмазоподобной структурой адамантана и его неординарными свойствами: высокой температурой плавления (269 °С), высокой термической стабильностью, более высокой реакционной способностью по сравнению с насыщенными УВ алифатического и ациклического рядов и стойкостью к биodeградации [1–6]. Эти УВ приобретают важное значение при выяснении геохимических особенностей процессов формирования состава конденсатов, легких и сильно преобразованных нефтей в отсутствие высокомолекулярных биомаркеров [1, 2, 7–11]. Это позволяет использо-

вать данные по составу адамантанов для решения вопросов генезиса и химической эволюции нафтидов. В то же время, адамантановые УВ представляют определенный промышленный интерес как сырье для получения ценных продуктов в различных отраслях промышленности [12].

Исследованию адамантановых УВ посвящали работы российские и зарубежные исследователи: Е.И. Багрия, Г.Н. Гордадзе, М.В. Гируц, Ал.А. Петров, О.А. Арефьев, Н.С. Воробьева, Г.В. Русинова, В.А. Каширцев, К.Е. Peters, J.M. Moldovan, P.R. Schleyer и др. Установлено, что УВ каркасного строения отсутствуют в природной биомассе [1, 6, 13] и образуются в результате термического и каталитического крекинга высокомоле-

кулярных насыщенных УВ, а также смол и асфальтенов в нефтях как аквагенного, так терригенного генезиса [14–19]. По мнению Ч.М. Бадмаева [20], процесс образования длинноцепочечных алкиладамантанов скорее всего начинается на ранних стадиях катагенеза, и позднее по мере созревания ОВ они крекируются до метил- и этилзамещенных адамантанов. Отсутствие длинноцепочечных моноалкилзамещенных адамантанов (с заместителями больше этильного) обусловлено достаточно высокой степенью преобразования ОВ [1, 6, 13].

Получение адамантановых УВ связано с их выделением из природных источников, основным из которых является нефть. Содержание адамантана в нефтях составляет 0,0001–0,0300 мас.% [1, 2, 21]. Уникальное количество адамантановых УВ – до 6 мас.% содержится в сеноманских нефтях Западной Сибири (месторождение Русское) [10].

Данная работа посвящена исследованиям адамантановых УВ, их содержания, состава и характера распределения в различных генетических типах нефтей и конденсатов Западной Якутии.

Материал и методика исследования

Материалом исследований послужили нафтиды различных генетических типов Западной Якутии: нефти и конденсаты из венд-кембрийских отложений, генерированные планктонно-водородным органическим веществом (ОВ) морских фаций (I генотип), и мезозойские нефти и конденсаты, генерированные смешанным ОВ континентальных фаций с преобладанием террагенной составляющей (II генотип) [22–24].

Индивидуальный углеводородный состав фракций нефтей и конденсатов определялся методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 6890, имеющем интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м и диаметром 0,25 мм. Хроматограммы были получены по общему электронному току и фрагментным ионам. Характерную картину распределения адамантана и его метилпроизводных дает сканирование по фрагментарным ионам m/z 135, 136, 149, 163, 177, 188 (рис. 1).

Идентификация соединений осуществлялась сравнением полученных индивидуальных масс-спектров с уже имеющимися спектрами в би-

блиотеке системы, а также с опубликованными данными [25].

Результаты и обсуждение

Для геохимической характеристики различных генетических типов нафтидов использованы данные по их индивидуальному углеводородному составу. Генетический тип конденсатов и нефтей определен на основе распределения УВ ряда алканов, цикланов, аренов и высокомолекулярных полициклических УВ-биомаркеров (стеранов и гопанов) [22–24].

Геохимическая характеристика нафтидов Западной Якутии. УВ конденсатов и бензиновых фракций нефтей представлены н-алканами, изоалканами, цикланами и аренами. Углеводородный состав конденсатов и бензиновых фракций нефтей I генотипа характеризуется преобладанием алканов (69–87 %), невысоким содержанием цикланов (17–24 %), среди которых цикlopентаны превалируют над циклогексанами или содержатся почти в равных количествах. Арены составляют от 2 до 8 % (рис. 2).

Бензиновые фракции нефтей и конденсаты II генотипа отличаются от I генотипа более низким содержанием алканов (31–48 %), значительными концентрациями цикланов (41–59 %) с преобладанием циклогексанов над цикlopентанами и более высоким содержанием ароматических УВ (от 8 до 22 %) (рис. 2).

Вместе с тем, из приведенных данных видно, что нефти и конденсаты, относящиеся к единому генетическому типу, характеризуются близким распределением легких УВ.

По составу и распределению УВ-биомаркеров нефти I генотипа характеризуются присутствием 12- и 13-метилалканов, преобладанием относительно низкомолекулярных н-алканов с максимумами на $nC_{15,17}$, преобладанием фитана над пристаном, н-алканов над изопреноидами. Для полициклических УВ характерно присутствие гаммацера, значительное содержание трицикланов, повышенная концентрация гомогопана C_{35} по отношению к гомогопану C_{34} . В составе стеранов преобладают изостераны C_{29} , по соотношению био- и гео-стеранов все нефти являются зрелыми (табл. 1). Такое распределение УВ-биомаркеров характерно для нефтей, генерированных аквагенным ОВ морских фаций в восстановительной обстановке диагенеза [23, 24].

Нефти II генотипа характеризуются высокой концентрацией относительно высокомолекуляр-

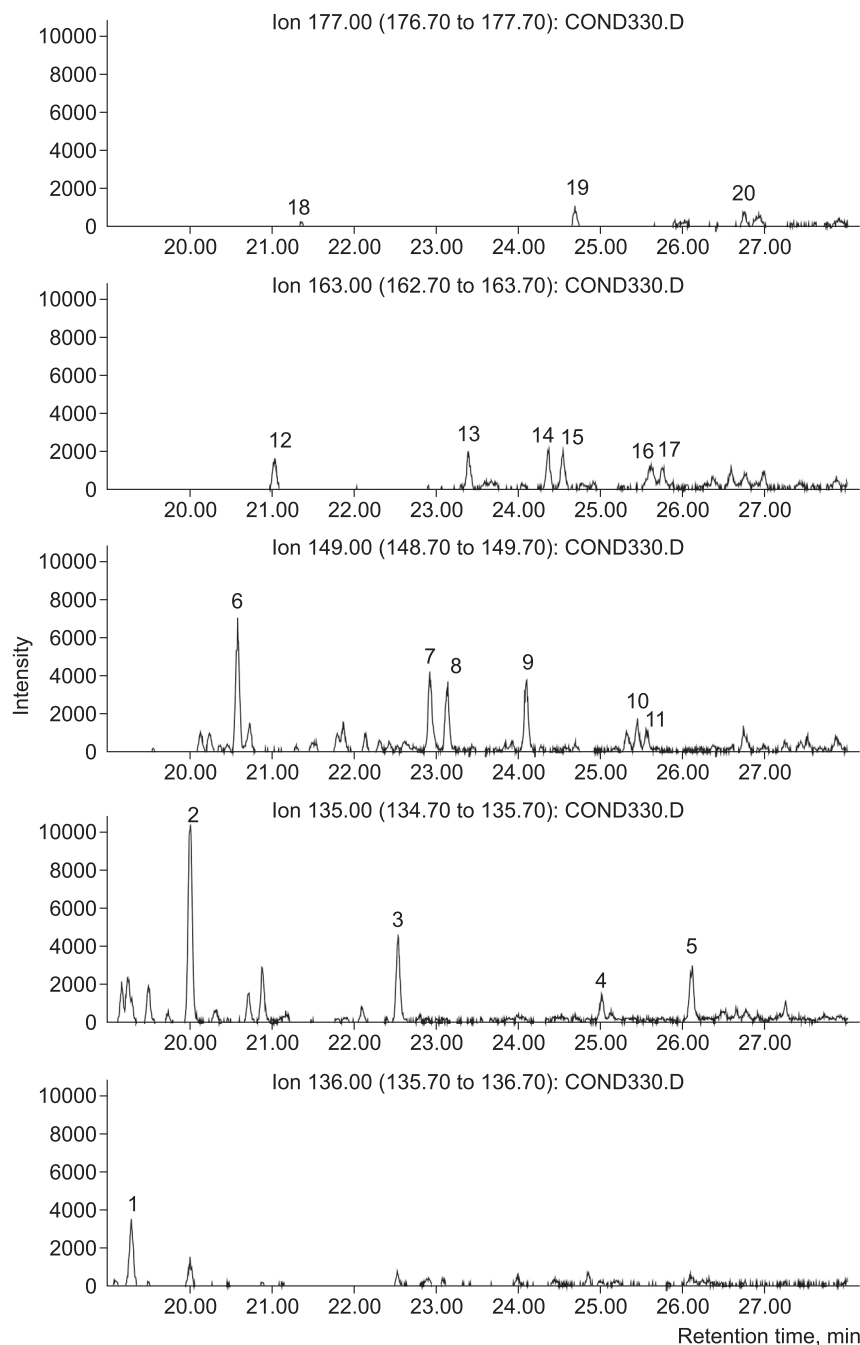


Рис. 1. Типичные масс-фрагментогаммы распределения адамантановых УВ:

1 – адамантан; 2 – 1-метиладамантан; 3 – 2-метиладамантан; 4 – 1-этиладамантан; 5 – 2-этиладамантан; 6 – 1,3-диметиладамантан; 7 – 1,4-диметиладамантан (цис); 8 – 1,4-диметиладамантан (транс); 9 – 1,2-диметиладамантан; 10 – 3-метил-1-этиладамантан; 11 – 2,4-диметиладамантан; 12 – 1,3,5-триметиладамантан; 13 – 1,3,6-триметиладамантан; 14 – 1,3,4-триметиладамантан (цис); 15 – 1,3,4-триметиладамантан (транс); 16 – 3,5-диметил-1-этиладамантан; 17 – 1,2,6-триметиладамантан; 18 – 1,3,5,7-тетраметиладамантан; 19 – 1,3,5,6-тетраметиладамантан; 20 – 1,2,3,5-тетраметиладамантан.

Fig. 1. Typical mass-fragmentograms of the distribution of adamantane hydrocarbons:

1 – adamantane; 2 – 1- methyladamantane; 3 – 2-methyladamantane; 4 – 1-ethyladamantane; 5 – 2-ethyladamantane; 6 – 1.3-dimethyladamantane; 7 – 1.4-dimethyladamantane (cis); 8 – 1.4-dimethyladamantane (trans); 9 – 1.2-dimethyladamantane; 10 – 3-metyityl-1-ethyladamane; 11 – 2.4-dimethyladamantane; 12 – 1.3.5-trimethyladamantane; 13 – 1.3.6-trimethyladamantane; 14 – 1.3.4-trimethyladamantane (cis); 15 – 1.3.4-trimethyladamantane (trans); 16 – 3.5-dimethyl-1-ethyladamantane; 17 – 1.2,6-trimethyladamantane; 18 – 1.3,5,7-tetramethyladamantane; 19 – 1.3,5,6-tetramethyladamantane; 20 – 1.2,3,5-tetramethyladamantane.

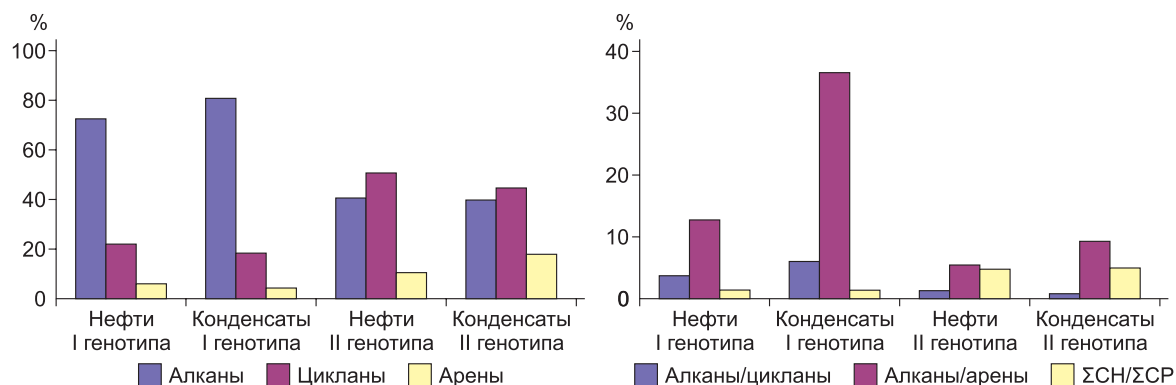


Рис. 2. Характер распределения и соотношения индивидуальных УВ в бензиновых фракциях нефтей и конденсатах разных генетических типов.

Fig. 2. The distribution and ratio of individual hydrocarbons in benzene fractions of oils and condensates of different genotypes.

ных *n*-алканов с максимумом на $nC_{23,25}$, преобладанием пристана над фитаном, высокой относительной концентрацией этилхолестанов C_{29} , сравнительно высокими концентрациями перегруппированных стеранов (диастеранов), отсутствием или низкими концентрациями трициклических хейлантанов, низкой концентрацией или отсутствием гомогепана C_{35} (см. табл. 1). Такое распределение УВ-биомаркеров характерно для нефтей, генерированных ОВ сапропелито-гумитов континентальных фаций в окислительной обстановке диагенеза [23, 24].

Адамантановые УВ нафтидов Западной Якутии различных генетических типов. Во всех исследованных нефтях и конденсатах Западной Якутии установлено присутствие адамантановых УВ, сконцентрированных во фракции 150–250 °C и представленных гомологическим рядом от $C_{10}H_{16}$ до $C_{14}H_{24}$. В нефтях и конденсате I генотипа, относящихся по химической классификации к алкановым нефтям и конденсатам, содержание этих УВ низкое и не превышает 0,04 %. В конденсатах II генотипа более нафтенного состава по сравнению с нафтидами I генотипа адамантановые УВ составляют 0,08 %. Это согласуется с данными ряда исследователей о прямой зависимости количественного содержания адамантановых УВ в нефтях и конденсатах от их химической природы [1–3]. Наиболее высоким содержанием адамантанов характеризуются нефти нафтенного типа, алкановые нефти содержат эти УВ в значительно меньшем количестве [1–3].

Следует отметить близость группового состава и распределения адамантанов C_{10} – C_{14} в нефтях и конденсатах внутри каждого генетического типа (табл. 2, рис. 3).

Как видно из приведенных данных, в нафтидах I генотипа в составе адамантановых УВ, как в нефтях, так и в конденсате, преобладают диметилзамещенные адамантаны и ниже доля метил- и триметиладамантанов. Содержание адамантана не превышает 3 % в расчете на фракцию адамантанов. Отношение адамантанов C_{12}/C_{13} выше, чем соотношение C_{11}/C_{13} .

Следует отметить, что конденсаты и нефти данного генотипа могут несколько различаться по количественному содержанию отдельных гомологов адамантана.

Относительные концентрации более устойчивых изомеров метиладамантанов состава C_{11} – C_{13} в нефтях и конденсатах I генотипа далеки от равновесных и уменьшаются с увеличением молекулярной массы. Так, в нефтях отношение 1-МА/(1+2-МА) составляет 76,9–78,4 %, 1,3-ДМА/(1,3+1,2+1,4-ДМА) – 38,2–41,6 %, 1,3,5-ТМА/(1,3,5+1,3,6+1,3,4-ТМА) – 24,8–25,0 %. В конденсате эти отношения ближе к равновесным и составляют соответственно 84,2, 52,4, 37,9 % (см. табл. 2, рис. 4).

Известно, что относительные концентрации более устойчивых изомеров адамантанов C_{11} – C_{13} в равновесном состоянии составляют 92,5–98 %. Среди диметил- и триметиладамантанов цис-изомеры преобладают над транс-изомерами, что наиболее отчетливо выражено в составе конденсата по сравнению с нефтями (см. табл. 2). Это может зависеть от условий и механизма образования этих структур из протоадамантановых УВ [16, 17, 26].

Однотипный состав и характер распределения адамантановых УВ установлены также в нефтях и конденсатах II генотипа (см. табл. 2, рис. 3).

Таблица 1

**Геохимические показатели по составу УВ-биомаркеров
различных генетических типов нефтей Западной Якутии**

Table 1

**Geochemical indicators on the composition of hydrocarbon biomarkers
of different genotypes of oils of West Yakutia**

Параметры Parameters	Нефти I генотипа Oils I genotype	Нефти II генотипа Oils II genotype
$\sum \text{н.к-н}C_{20}/\sum \text{н}C_{21}\text{-к.к.}$ $\sum \text{b.b-н}C_{20}/\sum \text{н}C_{21}\text{-e.b.}$	3,38–6,50	0,23–0,68
Максимум н-алканов Maximum n-alkanes	$\text{н}C_{15,17}$	$\text{н}C_{23,25}$
Изопреноиды/н-алканы Isoprenoids/ n-alkanes	0,24–0,33	0,02–0,04
Пристан/фитан Pristan/phytan	0,68–0,91	1,85–7,14
CPI	1,05–1,13	1,06–1,12
Пристан/ $\text{н}C_{17}$ Pristan/ $\text{n}C_{17}$	0,35–0,47	0,34–0,48
Фитан/ $\text{н}C_{18}$ Phytan/ $\text{n}C_{18}$	0,63–0,94	0,11–0,58
Гопаны Hopanes:		
Ts/Tm	0,3–0,7	0,4–0,8
Моретаны/гопаны Moretanes/hopanes	0,08–0,11	0,04–0,13
Гомогопановый индекс Homohopanes index	0,10–0,15	0,03–0,04
Трицикланы/гопаны Tricyclanes/hopanes	1,06–1,24	0,01–0,05
Стераны Steranes:		
C_{28}/C_{29}	0,21–0,34	0,34–0,52
Диастераны/регулярные стераны Diasteranes/regular steranes	0,19–0,33	0,38–0,63
$K_{\text{созр}}$ $K_{\text{maturation}}$	0,42–0,43	0,40–0,50

Примечание. н.к. – начало кипения; к.к. – конец кипения; CPI – отношение суммы нечетных н-алканов к четным; Ts/Tm – отношение неогопана C_{27} к регулярному гопану C_{27} ; гомогопановый индекс – отношение гомогопана C_{35} к сумме гомогопанов; C_{28}/C_{29} – отношение суммы метилхolestанов C_{28} к сумме этилхolestанов C_{29} ; $K_{\text{созр}}$ – отношение стеранов C_{29} (14β , 17β , $20R+20S/5\alpha$, $20R$).

Note. b.b. – beginning boiling; e.b. – end boiling; CPI – ratio of sum of odd n-alkanes to even; Ts/Tm – ratio of neohopane C_{27} to regular hopane C_{27} ; homohopanes index – ratio homohopane C_{35} to sum homohopanes; C_{28}/C_{29} – ratio sum methylcholestanes C_{28} to sum summe ethylcholestanes C_{29} ; $K_{\text{maturation}}$ – ratio steranes C_{29} (14β , 17β , $20R+20S/5\alpha$, $20R$).

По количественному содержанию метилзамещенные адамантаны составляют ряд: диметиладамантаны – метиладамантаны – триметилада-

мантаны – тетраметиладамантаны. Количество адамантана не более 7,4 %. Отношение C_{12}/C_{13} выше, чем соотношение C_{11}/C_{13} (см. табл. 2).

Таблица 2

Распределение адамантановых УВ в нефтях и конденсатах различных генотипов

Table 2

Distribution of adamantane hydrocarbons in oils and condensates of different genotypes

Параметры Parameters	I генотип I genotype		II генотип II genotype	
Тип флюида Fluid type	Нефти Oils	Конденсат Condensate	Нефть Oils	Конденсат Condensate
Содержание, % на Σ адамантанов: Адамантан C_{10} Content, % on Σ adamantanes: Adamantane C_{10}	2,5–3,1	3,1	7,37	5,91
Метиладамантаны C_{11} (МА) Methyladamantanes C_{11} (MA)	15,7–20,5	22,0	29,96	34,04
Диметиладамантаны C_{12} (ДМА) Dimethyladamantanes C_{12} (DMA)	34,4–37,0	36,70	40,55	38,30
Триметиладамантаны C_{13} (ТМА) Trimethyladamantanes C_{13} (TMA)	28,6–32,1	28,2	16,59	18,96
Тетраметиладамантаны C_{14} Tetramethyladamantanes C_{14}	12,5–13,4	10,0	5,53	3,79
C_{11}/C_{13}	0,49–0,72	0,78	1,81	1,57
C_{12}/C_{13}	1,15–1,20	1,30	2,44	2,32
1-МА/(1+2-МА), %	76,90–78,40	84,23	70,76	69,09
ЭАИ=1-ЭА/(1-Э+2-ЭА), % EAI=1-EA/(1-E+2-EA), %	41,06–54,49	57,03	37,45	29,39
1,3-ДМА/(1,3+1,2+1,4-ДМА), % 1,3-DMA/(1,3+1,2+1,4-DMA), %	38,24–41,66	52,37	34,34	37,13
1,3,5-ТМА/(1,3,5+1,3,6+1,3,4-ТМА), %	24,79–25,01	37,90	22,17	20,71
цис-1,4-ДМА/транс-1,4-ДМА cis-1,4-DMA/trans-1,4-DMA	1,00–1,16	1,31	1,14	1,12
цис-1,3,4-ТМА/транс-1,3,4-ТМА cis-1,3,4-DMA/trans-1,3,4-TMA	1,07–1,08	1,20	1,00	1,11

Примечание. ЭАИ – этиладамантановый индекс, ЭА – этиладамантан.

Note. EAI – ethyladamantanes index, EA – ethyladamantane.

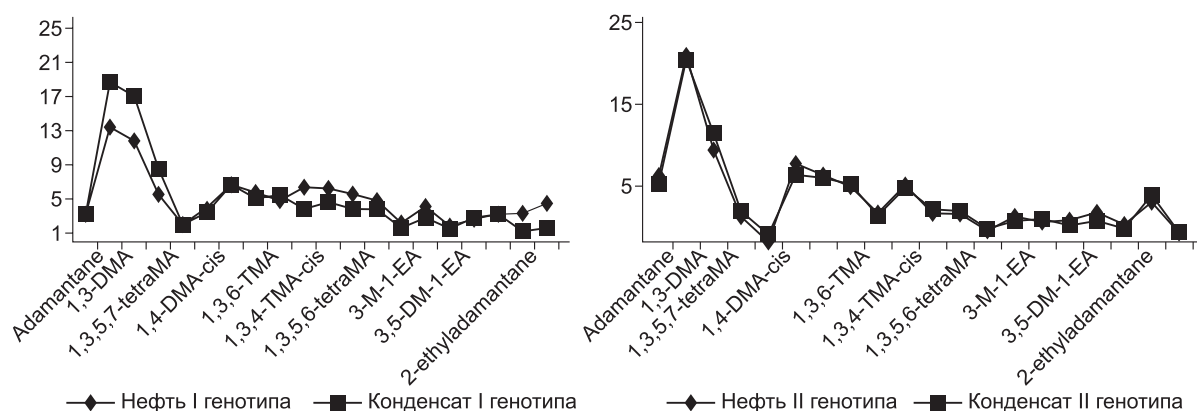


Рис. 3. Распределение адамантановых УВ в нефтях и конденсатах разных генетических типов.

Fig. 3. Distribution of adamantane hydrocarbons in the oils and condensates of different genotypes.

УГЛЕВОДОРОДЫ КАРКАСНОГО СТРОЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПАХ НЕФТЕЙ

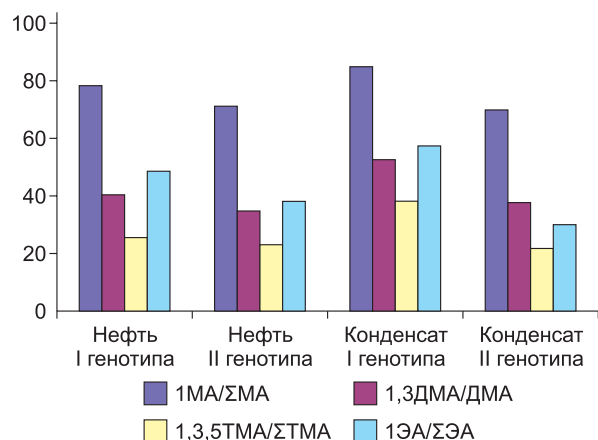


Рис. 4. Относительные концентрации более устойчивых изомеров адамантанов в нафтидах различных генотипов.

Fig. 4. Relative concentrations of more resistant adamantane isomers in naphthides of various genotypes.

Относительные концентрации более устойчивых изомеров метиладамантанов состава $C_{11}-C_{13}$ так же, как и в нафтидах I генотипа, далеки от равновесных и уменьшаются с увеличением молекулярной массы (см. табл. 2, рис. 4).

Вместе с тем были установлены определенные различия в распределении адамантановых УВ в составе нафтидов разного генезиса.

Нафтиды I генотипа отличаются от нафтидов II меньшим содержанием адамантана, его ме-

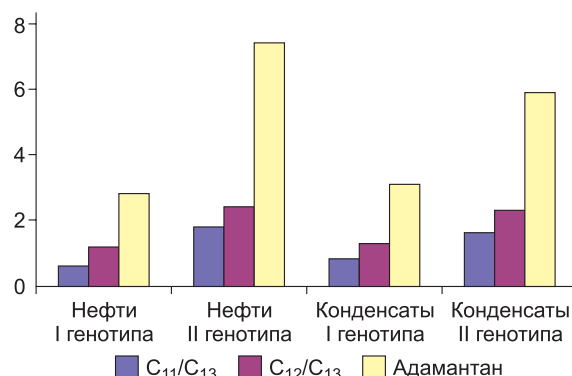


Рис.5. Сравнение распределения адамантановых УВ в различных генотипах нафтидов.

Fig. 5. Comparison of adamantane hydrocarbons distribution in different genotypes of naphthides.

тил- и диметилпроизводных, большим содержанием три- и тетраметиладамантанов, более низкими значениями отношений C_{11}/C_{13} и C_{12}/C_{13} . В них выше этиладамантановый индекс, относительные концентрации более устойчивых изомеров метиладамантанов состава $C_{11}-C_{13}$, хотя они и далеки от равновесных (см. табл. 2, рис. 4, 5).

Полученные данные по составу адамантановых УВ могут служить дополнительными геохимическими критериями при определении гене-

Таблица 3

Информативные геохимические параметры адамантановых углеводородов

Table 3

Informative geochemical parameters of adamantanes hydrocarbons

Параметры Parameters	Нефти Oils		Конденсаты Condensates	
	I генотипа I genotype	II генотипа II genotype	I генотипа I genotype	II генотипа II genotype
C_{11}/C_{13}	0,49–0,72	1,81	0,78	1,57
C_{12}/C_{13}	1,15–1,20	2,44	1,30	2,32
Триметиладамантаны, % Trimethyladamantanes, %	28,6–32,1	16,59	28,2	18,96
ЭАИ=1-ЭА/(2-ЭА+1-ЭА), % EAI=1-EA/(2-EA+1-EA), %	41,06–54,49	37,45	57,03	29,39
Адамантан Adamantane, %	2,5–3,1	7,37	3,1	5,91
Метиладамантаны, % Methyladamantanes, %	15,7–20,5	29,96	22,0	34,04

Примечание: ЭАИ – этиладамантановый индекс, ЭА – этиладамантан.

Note: EAI – ethyladamantanes index, EA – ethyladamantane.

зиса нафтидов. В генетическом плане наиболее информативными показателями могут быть: относительное содержание адамантана, соотношения адамантанов C_{11}/C_{13} и C_{12}/C_{13} , относительные концентрации более устойчивых изомеров, а также значения этиладамантанового индекса (табл. 3).

Выводы

Выполненные исследования каркасных УВ в различных генетических типах нафтидов Западной Якутии показали, что в изученных нефтях и конденсатах присутствуют адамантановые УВ состава от $C_{10}H_{16}$ до $C_{14}H_{24}$.

Показано, что адамантановые УВ внутри каждого генетического типа характеризуются близким составом и распределением.

Вместе с тем были установлены определенные различия их распределения в нафтидах разного генезиса. Нафтиды I генотипа, генерированные планктонно-водорослевым ОВ морских фаций, отличаются от нафтидов II генотипа, генерированных террагенным ОВ континентальных фаций, меньшим содержанием адамантана, его метил- и диметилпроизводных, большим — три- и тетраметиладамантанов, низкими значениями отношений C_{11}/C_{13} и C_{12}/C_{13} и этиладамантанового индекса (ЭАИ).

Полученные данные по составу адамантановых УВ могут служить дополнительными геохимическими критериями при определении генезиса нафтидов.

Литература

1. Багрий Е.И. Адамантаны: Получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
2. Гордадзе Г.Н. Геохимия углеводородов каркасного строения (обзор) // Нефтехимия. 2008. Т. 48, № 4. С. 243–255.
3. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. Органическая геохимия углеводородов. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2012. Кн. 1. 392 с.
4. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. Органическая геохимия углеводородов. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2013. Кн. 2. 303 с.
5. Петров Ал.А. Химия нафтен. М.: Наука, 1971. 388 с.
6. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
7. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н., Строева А.Р., Стоколос О.А., Богатырев С.О., Кошелев В.Н. Генерация углеводородов алмазоподобного строения из биомассы бактерий // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 4. С. 15–20.
8. Гордадзе Г.Н., Бадмаев Ч.М., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гируц М.В. Новый гомологический ряд адамантанов C_{11} – C_{17} в продуктах термокатализа предшественников нефти // Материалы Всероссийской научной конференции «Успехи органической геохимии». 2010. С. 110–111.
9. Гордадзе Г.Н., Керимов В.Ю., Кузнецов Н.Б., Гируц М.В., Серов С.Г., Гайдук А.В. Исследование углеводородов-биомаркеров и углеводородов алмазоподобного строения рифейских, вендских и нижнекембрийских отложений Катангской седловины (южная часть Сибирской платформы) // Материалы международной научно-практической конференции «Новые идеи в геологии нефти и газа». М., 2015. С. 92–96.
10. Каширцев В.А., Нестеров И.И., Меленевский В.Н., Фурсенко Е.А., Казаков М.О., Лавренов А.В. Биомаркеры и адамантаны в нефтях из сеноманских отложений севера Западной Сибири // Геология и геофизика. 2013. Т. 5, № 8. С. 1227–1235.
11. Гируц М.В., Строева А.Р., Гаджиев Г.А., Стоколос О.А., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Адамантаны C_{11} – C_{13} в биodeградируемых и небиodeградируемых конденсатах // Нефтехимия. 2014. Т. 54, № 1. С. 12–16. DOI: 10.7868/S0028242114010043.
12. Багрий Е.И., Маравин Г.Б. Адамантансодержащие сложные эфиры как возможные компоненты термостойких смазочных масел. // Нефтехимия. 2013. Т. 53, № 6. С. 467–472. DOI: 10.7868/S0028242113060026.
13. Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. The biomarker guide. New York: Cambridge University Press. 2007. V. 1. 471 p.; V. 2. 684 p.
14. Гируц М.В. Пути генезиса низкомолекулярных адамантанов и диамантанов в нефтях: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. 2006. 25 с.
15. Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов в результате термического крекинга высокомолекулярных насыщенных фракций нефтей разного генотипа // Нефтехимия. 2006. Т. 46, № 4. С. 251–261.
16. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов в результате термического крекинга полярных компонентов нефтей разного генотипа // Нефтехимия. 2007. Т. 47, № 1. С. 15–25.
17. Гируц М.В. Алмазоподобные углеводороды в нефтях и моделирование процессов их образования: Дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2016. 280 с.
18. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В. Синтез углеводородов ряда адамантана и диамантана путем высокотемпературного крекинга высокомолекулярных n-алканов. // Нефтехимия. 2008. Т. 48, № 6. С. 412–417.
19. Бадмаев Ч.М., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Генерация моноалкиладамантанов C_{11} – C_{17} в результате катализа некоторых кислородсодержащих предшественников нефтяных углеводородов // Нефтехимия. 2011. Т. 51, № 5. С. 337–341.
20. Бадмаев Ч.М. Углеводороды каркасного строения в нефтях Калмыкии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2012. 25 с.

21. Багрий Е.И., Амосова Е.И., Санин П.И. Выделение адамантана из некоторых нефтей Балаханского и Сураханского месторождений // Нефтехимия. 1966. Т. 6, № 4. С. 665.
22. Геохимия органического вещества нефтегазовых отложений Западной Якутии. Новосибирск: Наука, 1984. 113 с.
23. Изосимова А.Н., Чалая О.Н. Реликтовые углеводороды в органическом веществе и нефтях Западной Якутии. Новосибирск: Наука, 1989. 127 с.
24. Геохимия нефтей востока Сибирской платформы. Якутск. ЯНЦ СО РАН, 2009. 180 с.
25. Петров Ал.А., Головкина Л.С., Русинова Г.В. Масс-спектры нефтяных углеводородов. Справочник (атлас) / Под ред. Ал.А. Петрова. М.: Недра, 1986. 313 с.
26. Багрий Е.И., Борисов Ю.А., Колбановский Ю.А., Максимов А.Л. Теоретическое изучение механизма реакции каталитического алкилирования адамантана продуктами крекинга 2,2,4-триметилпентана // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 64–68. DOI: 10.1134/S0028242119010064.

Поступила в редакцию 20.11.2020
Принята к публикации 07.09.2021

Об авторах

ЧАЛАЯ Ольга Николаевна, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа СО РАН, 677980, Якутск, ул. Петровского, 2, Россия, <https://orcid.org/0000-0002-9662-2028>, Researcher ID: J-9329-2018, e-mail: oncha@ipng.ysn.ru;

ЛИФШИЦ Сара Хаимовна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа СО РАН, 677980, Якутск, ул. Петровского, 2, Россия, <https://orcid.org/0000-0001-5881-2720>, Researcher ID: K-1438-2018, e-mail: shlif@ipng.ysn.ru;

КАШИРЦЕВ Владимир Аркадьевич, член-корреспондент РАН, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа СО РАН, 677980, Якутск, ул. Петровского, 2, Россия; Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, Россия, <https://orcid.org/0000-0003-3873-1901>, Researcher ID: N-1655-2014, e-mail: KashircevVA@ipgg.sbras.ru;

ЗУЕВА Ираида Николаевна, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа СО РАН, 677980, Якутск, ул. Петровского, 2, Россия, <https://orcid.org/0000-0001-7576-8282>, Researcher ID: J-9373-2018, e-mail: inzu@ipng.ysn.ru;

ГЛАЗНЕЦОВА Юлия Станиславовна, кандидат химических наук, заведующая лабораторией, Институт проблем нефти и газа СО РАН, 677980, Якутск, ул. Петровского, 2, Россия, <https://orcid.org/0000-0002-9195-5296>, Researcher ID: J-9714-2018, e-mail: glyaz1408@mail.ru.

Информация для цитирования

Чалая О.Н., Лифшиц С.Х., Каширцев В.А., Зуева И.Н., Глязнецова Ю.С. Углеводороды каркасного строения в различных генетических типах нефтей и конденсатов Западной Якутии // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2021, Т. 26, № 4. С. 43–53. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2021-26-4-43-53>

DOI 10.31242/2618-9712-2021-26-4-43-53

Skeleton structure hydrocarbons in different genetic types of oils and condensates in Western Yakutia

O.N. Chalaya^{1,*}, S.Kh. Lifshits¹, V.A. Kashirtsev^{1,2}, I.N. Zueva¹, Yu.S. Glyaznetsova¹

¹Institute Problems of Oil and Gas SB RAS, Yakutsk, Russia

²Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia

*oncha@ipng.ysn.ru

Abstract. This work is devoted to the study of the content, composition and character of the distribution of adamantane hydrocarbons. The objects of investigation were naphthides of different genetic types from

the deposits in Western Yakutia: oils and condensates from the Vendian-Cambrian sediments, which were generated by planktonic algal organic matter of marine facies (I genotype), and the Mesozoic oils and condensates, which were generated by continental terrigenous organic matter (II genotype). The individual hydrocarbon composition of the fractions was determined by chromatography-mass spectrometry on the Agilent 6890 set, which had an interface with the high-effective mass-selective detector Agilent 5973N. The characteristic distribution pattern of adamantane and its methyl derivatives was obtained by scanning for fragmentary m/z ions 135, 136, 149, 163, 177, 188. As a result of the conducted research, the presence of adamantane hydrocarbons of the composition from $C_{10}H_{16}$ to $C_{14}H_{24}$ was established for the studied samples of naphthides. It was shown that adamantane hydrocarbons within each genetic type were characterized by a similar composition and distribution. At the same time, certain differences were detected in the distribution of naphthides of different genesis. The naphthides of I genotype (generated by planktonic algal organic matter of marine facies) differed from the naphthides of II genotype (generated by terrigenous organic matter of continental facies) by lower content of adamantane and its methyl- and dimethylpropionic derivatives, a high content of tri- and tetramethylguanidine, lower values of C_{11}/C_{13} and C_{12}/C_{13} ratios, and the values of ethyladamantane index. The obtained data on the composition of adamantane hydrocarbons can be used as additional geochemical criteria for determination of the genesis of naphthides.

Keywords: adamantane hydrocarbons, adamantane, methyladamantane, gas chromatography-mass spectrometry, naphthide genotypes, oils and condensates.

Acknowledgements. The authors thank all the colleagues who participated in the laboratory and analytical studies. The research was carried out within the framework of the Fundamental Scientific Research Program (Project number AAAA-A21-121011490054-0).

References

1. Bagrij E.I. Adamantany: Poluchenie, svojstva, primeneniye. Moscow: Nauka, 1989. 264 p.
2. Gordadze G.N. Geohimija uglevodorodov karkasnogo stroeniya (obzor) // Neftechimija. 2008. Vol. 48, No. 4. P. 243–255.
3. Gordadze G.N., Giruc M.V., Koshelev V.N. Organicheskaja geochimija uglevodorodov. 2012. Moscow: RGU nefiti i gaza im. I.M. Gubkina, 2012. Book 1. 392 p.
4. Gordadze G.N., Giruc M.V., Koshelev V.N. Organicheskaja geochimija uglevodorodov. 2013. Moscow: RGU nefiti i gaza im. I.M. Gubkina, 2012. Book 2. 303 p.
5. Petrov A.I.A. Himija naftenov. Moscow: Nauka, 1971. 388 p.
6. Petrov A.I.A. Uglevodorody nefiti. Moscow: Nauka, 1984. 263 p.
7. Giruc M.V., Gordadze G.N., Stroeva A.R., Stokolos O.A., Bogatyrev S.O., Koshelev V.N. Generacija uglevodorodov almazopodobnogo stroeniya iz biomassy bakterij // Chimija i tehnologija topliv i masel. 2014. No. 4. P. 15–20.
8. Gordadze G.N., Badmaev Ch.M., Jernieva O.G., Koshelev V.N., Giruc M.V. Novyj gomologicheskij rjad adamantanov C_{11} – C_{17} v produktah termokataliza predshestvennikov nefiti // Materialy Vserossijskoj nauchnoj konferencii «Uspehi organicheskoi geochimii». 2010. P. 110–111.
9. Gordadze G.N., Kerimov V.Ju., Kuznecov N.B., Giruc M.V., Serov S.G., Gajduk A.V. Issledovanie uglevodorodov-biomarkerov i uglevodorodov almazopodobnogo stroeniya rifejskih, vendskih i nizhnemembrijskih otlozhenij Katangskoj sedloviny (juzhnaja chast' Sibirskoj platformy) // Materialy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoi konferencii «Novye idei v geologii nefiti i gaza». Moscow. 2015. P. 92–96.
10. Kashircev V.A., Nesterov I.I., Melenevskij V.N., Fursenko E.A., Kazakov M.O., Lavrenov A.V. Biomarkery i adamantany v neftyah iz senomanskikh otlozhenij severa Zapadnoj Sibiri // Geologija i geofizika. 2013. Vol. 5, No. 8. P. 1227–1235.
11. Giruc M.V., Stroeva A.R., Gadzhiev G.A., Stokolos O.A., Koshelev V.N., Gordadze G.N. Adamantany C_{11} – C_{13} v biodegradirovannyh i nebiodegradirovannyh kondensatah // Neftechimija. 2014. Vol. 54, No. 1. P. 12–16. DOI: 10.7868/S0028242114010043.
12. Bagrij E.I., Maravin G.B. Adamantansoderzhashhie slozhnye jefiry kak vozmozhnye komponenty termostojkikh smazochnyh masel // Neftechimija. 2013. Vol. 53, No. 6. P. 467–472. DOI: 10.7868/S0028242113060026.
13. Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. The biomarker guide. New York: Cambridge University Press. 2007. V. 1. 471 p.; V. 2. 684 p.
14. Giruc M.V. Puti genezisa nizkomolekuljarnykh adamantanov i diamantanov v neftyah: Avtoref. diss. ... kand. chim. nauk. Moscow, 2006. 25 p.
15. Giruc M.V., Rusinova G.V., Gordadze G.N. Generacija adamantanov i diamantanov v rezul'tate termicheskogo krekinga vysokomolekuljarnykh nasyschennykh frakcij neftej raznogo genotipa // Neftechimija. 2006. Vol. 46, No. 4. P. 251–261.
16. Giruc M.V., Gordadze G.N. Generacija adamantanov i diamantanov v rezul'tate termicheskogo krekinga poljarnykh komponentov neftej raznogo genotipa // Neftechimija. 2007. Vol. 47, No. 1. P. 15–25.
17. Giruc M.V. Almazopodobnye uglevodorody v neftyah i modelirovanie processov ih obrazovaniya: Diss. ... d-ra chim. nauk. Moscow, 2016. 280 p.

18. Gordadze G.N., Giruc M.V. Sintez uglevodorodov rjada adamantana i diamantana putem vysokotemperaturnogo krekinga vysokomolekuljarnyh n-alkanov // Neftechimija. 2008. V.48. No. 6. P. 412–417.
19. Badmaev Ch.M., Giruc M.V., Jerdineva O.G., Koshelev V.N., Gordadze G.N. Generacija monoalkiladamtanov C₁₁–C₁₇ v rezul'tate kataliza nekotoryh kislorodsoderzhashhih predshestvennikov nefjtjanyh uglevodorodov // Neftechimija. 2011. Vol. 51, No. 5. P. 337–341.
20. Badmaev Ch.M. Uglevodorody karkasnogo stroenija v nefjtjah Kalmykii: Avtoref. dis. ... cand. chim. nauk. Moscow, 2012. 25 p.
21. Bagrij E.I., Amosova E.I., Sanin P.I. Vydelenie adamantana iz nekotoryh neftej Balahanskogo i Surahanskogo mestorozhdenij // Neftechimija. 1966. Vol. 6, No. 4. 665 p.
22. Geochimija organicheskogo veshhestva neftegazonosnyh otlozhenij Zapadnoj Jakutii. Novosibirsk: Nauka, 1984. 113 p.
23. Izosimova A.N., Chalaja O.N. Reliktovye uglevodorody v organicheskom veshhestve i nefjtjah Zapadnoj Jakutii. Novosibirsk: Nauka, 1989. 127 p.
24. Geochimija neftei vostoka Siberskoj platformy. Yakutsk: YNC SO RAN. 2009. 180 p.
25. Petrov A.I., Golovkina L.S., Rusinova G.V. Mass-spektry nefjtjanyh uglevodorodov. Spravochnik (atlas). Pod red. A.I.A. Petrova. Moscow: Nedra, 1986. 313 p.
26. Bagrij E.I., Borisov Ju.A., Kolbanovskij Ju.A., Maksimov A.L. Teoreticheskoe izuchenie mehanizma reakcii kataliticheskogo alkilirovanija adamantana produktami krekinga 2,2,4-trimetilpentana // Neftechimija. 2019. Vol. 59, No. 1. P. 64–68. DOI: 10.1134/S0028242119010064.

About the authors

CHALAYA, Olga Nikolaevna, Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), leading researcher, Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, 2 Petrovskogo st., Yakutsk 677980, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-9662-2028>, Researcher ID: J-9329-2018, e-mail: oncha@ipng.ysn.ru;

LIFSHITS, Sara Khaimovna, Cand. Sci. (Chemistry), leading researcher, Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, 2 Petrovskogo st., Yakutsk 677980, Russia, Researcher ID: K-1438-2018, <https://orcid.org/0000-0001-5881-2720>, e-mail: shlif@ipng.ysn.ru;

KASHIRCEV, Vladimir Arkadievich, corresponding member of RAS, Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), chief researcher, Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, 2 Petrovskogo st., Yakutsk 677980, Russia; Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3 Akademika Koptyuga ave, Novosibirsk 630090, Russia, <https://orcid.org/0000-0003-3873-1901>, Researcher ID: N-1655-2014, e-mail: KashircevVA@ipgg.sbras.ru;

ZUEVA, Iraida Nikolaevna, Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), leading researcher, Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, 2 Petrovskogo st., Yakutsk 677980, Russia, <https://orcid.org/0000-0001-7576-8282>, Researcher ID: J-9373-2018, e-mail: inzu@ipng.ysn.ru;

GLYAZETSOVA, Yulia Stanislavovna, Cand. Sci. (Chemistry), head of the laboratory, Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, 2 Petrovskogo st., Yakutsk 677980, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-9195-5296>, Researcher ID: J-9714-2018, e-mail: glyaz1408@mail.ru.

Citation

Chalaya O.N., Lifshits S.Kh., Kashirtsev V.A., Zueva I.N., Glyaznetsova Yu.S. Skeleton structure hydrocarbons in different genetic types of oils and condensates in Western Yakutia // Arctic and Subarctic Natural Resources. 2021, Vol. 26, No. 4. P. 43–53. (In Russ.) <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2021-26-4-43-53>