

АДАМАНТАНЫ В КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ КОНДЕНСАТАХ ВИЛЮЙСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ (ЯКУТИЯ)

Иванова И.К.

*Институт проблем нефти и газа СО РАН,
677891, г.Якутск, ул. Октябрьская 1, iva-izabella@yandex.ru*

В газовых конденсатах Вилюйской синеклизы методом хромато-масс-спектрометрии идентифицирован адамантан и его гомологи. Исследования позволили определить особенности распределения адамантанов состава C₁₀ - C₁₄ в конденсатах Средневилюйского месторождения.

Ключевые слова: *пермо-триасовые газовые конденсаты, трициклические углеводороды, гомологи.*

Введение

Адамантан – трицикло[3,3,1,1^{3,7}]декан – представляет собой трициклический насыщенный мостиковый углеводород (УВ) состава C₁₀H₁₆. Жесткая, но не напряженная молекула, включающая три конденсированных циклогексановых кольца в конформации «кресло», обладает высокой симметрией. Углеродный скелет адамантана подобен структурной единице алмаза, в связи с чем, адамантановидные углеводороды также называют «углеводородами алмазоподобного строения».

Количество адамантана в различных нефтях находится в прямой зависимости от химической природы нефти. Наиболее высоким содержанием адамантана характеризуются нефти нафтенового типа. Напротив, в парафинистых нефтях доля адамантана значительно ниже [1]. Однако, вместе с тем, следует отметить необычный состав конденсата "Моллакер", насыщенные УВ которого представлены, главным образом, n-алканами и адамантанами [2].

Со времени открытия адамантана вопрос о его происхождении в нефти и конденсатах волновал многих исследователей, поскольку в исходных биологических соединениях адамантаны отсутствуют. И после разработки Шлейером [3] синтетического метода получения адамантана путем изомеризации гидрированного димера циклопентадиена в присутствии кислот Льюиса, Ланда с сотрудниками [4] высказали предположение, что источником адамантана в нефти служат циклические УВ, при этом природные глины и алюмосиликаты могут играть роль ката-

лизаторов их превращения в адамантаны. По всей вероятности, возможными предшественниками алкиладамантанов в нефти являются конденсированные трициклические УВ [1]. Эти соединения при воздействии природных глинистых алюмосиликатов по механизму карбоний-ионной перегруппировки превращаются в протоадамантановые УВ, которые с определенной скоростью изомеризуются в адамантановые УВ. Причем, вначале образуются кинетически благоприятные адамантаны (2-метил; 1,2-диметил; 1-этиладамантаны и т.д.), и затем происходит их изомеризация с образованием термодинамически устойчивых адамантанов (1-метил; 1,3-диметил; 1,3,5-триметиладамантанов). Но, возможны и альтернативные механизмы образования адамантанов, т.к. в работе [5] показано, что адамантан и его гомологи присутствуют в нефтях, генерированных карбонатными толщами, которые каталитическими свойствами не обладают.

Т.к. адамантаноиды отсутствуют в исходной биомассе, то процесс их образования и особенности распределения в УВ флюидах, в определенной степени отражает один из путей трансформации биоорганического вещества в недрах.

Цель работы – изучение закономерностей, особенностей изомерного состава и распределения адамантанов и его гомологов в газовых конденсатах Якутии.

Экспериментальная часть

Объекты исследования – газовые конденсаты континентального генезиса Вилюйской синеклизы из триасовых отложений Т₁-III. Залежь пласта находится в интервале глубин 2430 - 2590 м. Продуктивный пласт мощностью от 64 до 87 м представлен песчаниками с прослоями алевролитов и аргиллитов. Пластовое давление 24,8 МПа, температура +68 °С. Залежь относится к типу пластовых, сводовых.

Исследуемые конденсаты имеют невысокую плотность – 728,2 - 732,0 кг/м³. Выход бензиновых фракций составляет 69 - 83 % мас. Индивидуальный УВ состав конденсатов исследовался методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Q-mass-910- Autosystem (Perkin Elmer). Разделение УВ проводилось на капиллярной колонке с силиконовой фазой PE-5. Хроматографирование велось в режиме линейного программирования температуры, начало – 40 °С, скорость подъема температуры – 5 °С/мин, конец программы – 320 °С. Все спектры сняты при энер-

гии ионизации 70 эВ. Идентификация УВ выполнялась сравнением полученных индивидуальных масс-спектров с уже имеющимися спектрами в библиотеке системы, а также с опубликованными данными [6]. Групповой состав одного из Средневилюйских конденсатов отражен в табл. 1. В составе конденсата на ароматические УВ приходится 27,86 % мас., на нафтеновые – 16,29 % мас., на метановые структуры – 24,87 % мас. Основными УВ, преобладающими в конденсате, являются: метилциклогексан и *n*-+*m*-ксилолы (рис. 1А).

Таблица 1

Групповой углеводородный состав
конденсата Средневилюйского месторождения (% мас.)

Сумма насыщенных УВ, в т.ч.:	41,16
<i>n</i> -алканов	17,92
<i>изо</i> алканов (2 и 3-метил)	5,51
<i>изо</i> пренанов	1,44
циклоалканов (моно-и бициклических)	16,29
Сумма ароматических УВ, в т.ч.	27,86
моноядерных	17,77
бизядерных	7,94
гибридных	2,15

Адамантановые УВ в конденсате Средневилюйского месторождения были обнаружены сканированием по фрагментарным ионам m/z 135, 136, 149, 163 и 177 (рис. 2).

Масс-спектры таких углеводородов, как правило, весьма характеристичны (рис. 3). Адамантаны начинают элюировать в диапазоне n -C₁₁- n -C₁₃ (рис. 1Б). Следует отметить необычный порядок их элюирования (т. е. порядок их температур кипения). Все метилзамещенные (в голове моста) адамантаны имеют значительно более низкие температуры кипения, чем углеводороды, где хотя бы один из заместителей не расположен в голове моста (2-метил-, 1,2- и 1,4-диметиладамантаны и пр.). Разница в температурах кипения таких адамантанов настолько велика, что 2-метиладамантан (C₁₁) элюируется позднее 1,3,5,7-тетраметиладамантана (C₁₄). Протоадамантановых структур в составе конденсата не обнаружено.

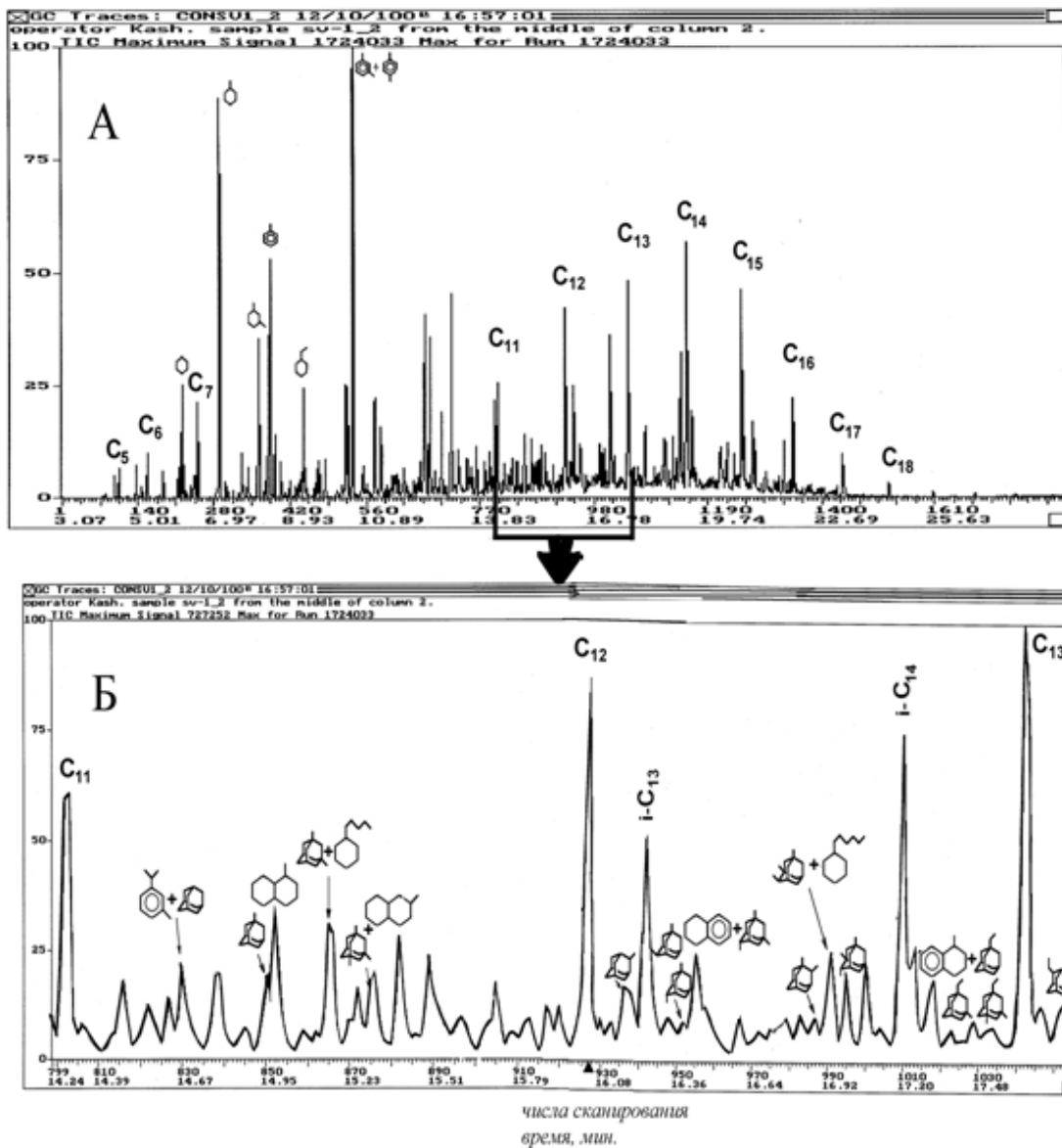
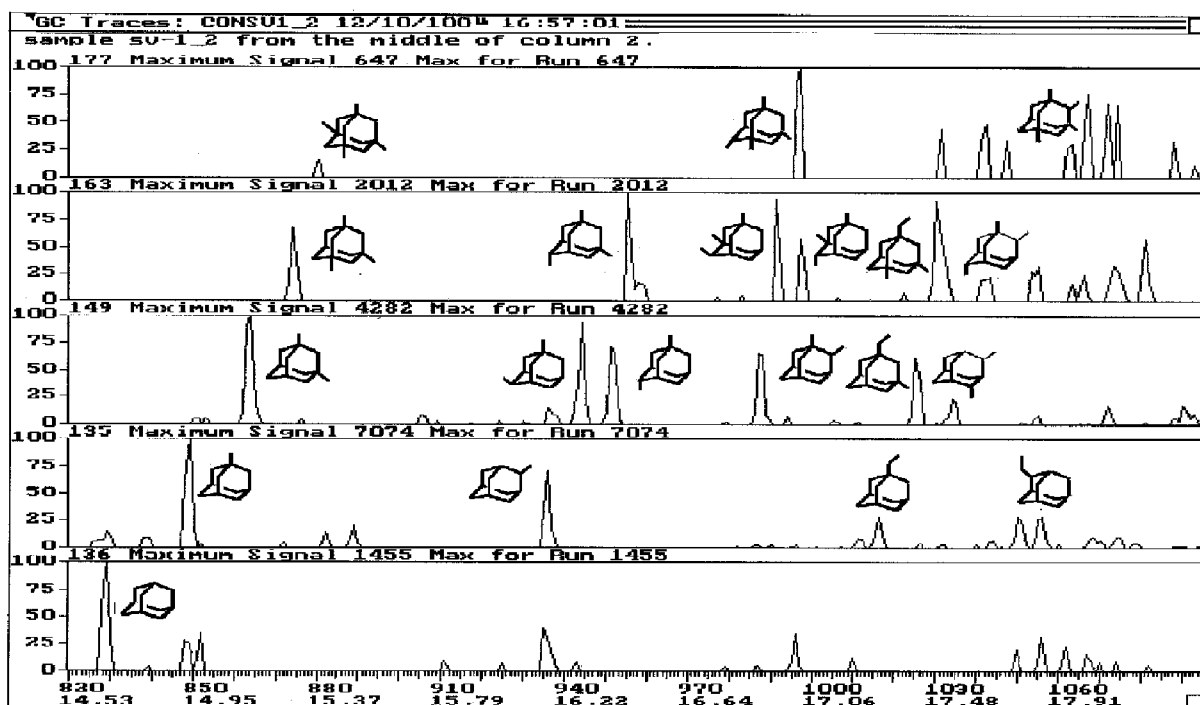


Рисунок 1. Масс-хроматограмма по общему ионному току конденсата Средневилюйского месторождения (А), хроматограмма адамантанов (Б)



числа сканирования
время. мин.

Рисунок 2. Масс-фрагментограммы адамантанов конденсата
Средневилюйского месторождения

В табл. 2 приведены относительные концентрации адамантанов, которые указаны в порядке их элюирования. Из полученных данных видно, что адамантановые УВ представлены гомологическим рядом от $C_{10}H_{16}$ до $C_{14}H_{24}$, максимумы распределения приходятся на 1-МА и 2-МА, составляющие 15,8 и 11,1 отн. %, соответственно. Наибольшим заместителем, связанным с адамантановым ядром, является этильный радикал. В ряду адамантанов состава C_{11} преобладает 1-МА; в ряду C_{12} - 1,3 - ДМА; в ряду C_{13} - 3-М-1-ЭА; в ряду C_{14} - 3,5-ДМ - 1-ЭА.

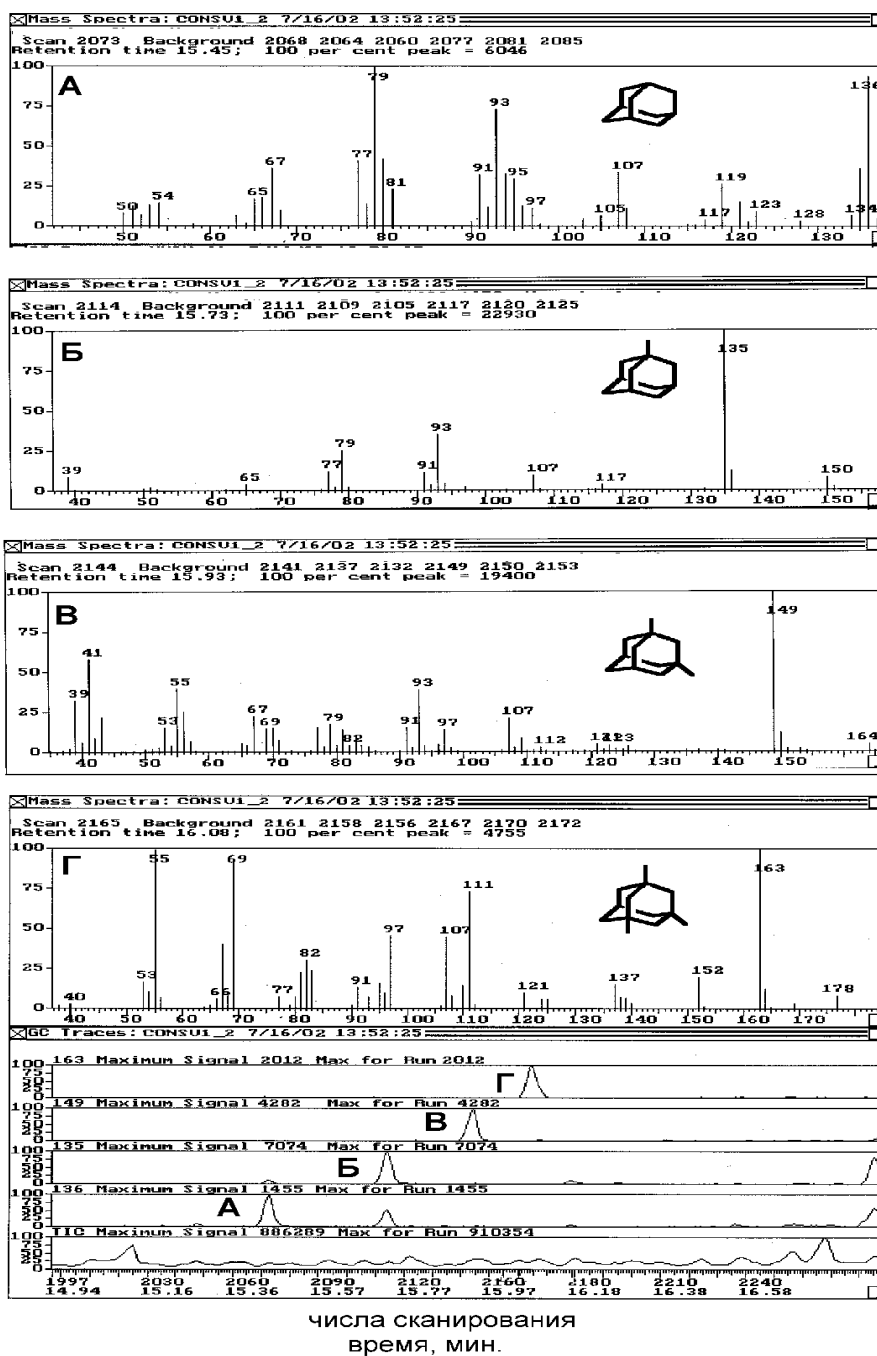


Рисунок 3 Масс-фрагментограммы (TIC; m/z 163; m/z 149; m/z 135; m/z 136) и масс-спектры адамантанов конденсата Средневилуйского месторождения

Таблица 2

Относительное распределение адамантанов в
газовом конденсате Средневилуйского месторождения

Углеводород (Обозначение)	Относительная конц., %
Адамантан (А)	3,4
1-метиладамантан (1-МА)	15,8
1,3-диметиладамантан (1,3-ДМА)	9,6
1,3,5-триметиладамантан (1,3,5-ТМА)	3,1
1,3,5,7-тетраметиладамантан (1,3,5,7-ТеМА)	0,2
2-метиладамантан (2-МА)	11,1
1,4-диметиладамантан, <i>цис</i> (1,4-ДМА- <i>цис</i>)	9,1
1,4-диметиладамантан, <i>транс</i> (1,4-ДМА- <i>транс</i>)	6,7
1,3,6-триметиладамантан (1,3,6-ТМА)	4,5
1,2-диметиладамантан (1,2-ДМА)	5,9
1,3,4-триметиладамантан, <i>цис</i> (1,3,4-ТМА- <i>цис</i>)	4,2
1,3,4-триметиладамантан, <i>транс</i> (1,3,4-ТМА- <i>транс</i>)	2,7
1,3,5,6-тетраметиладамантан (1,3,5,6-ТеМА)	1,4
1-этиладамантан (1-ЭА)	4,7
3-метил-1-этиладамантан (3-М-1-ЭА)	5,5
3,5-диметил-1-этиладамантан (3,5-ДМ-1-ЭА)	4,0
2,4-диметиладамантан (2,4-ДМА)	1,8
1,2,6-триметиладамантан (1,2,6-ТМА)	0,9
2-этиладамантан (2-ЭА)	4,7
1,2,3,5-тетраметиладамантан (1,2,3,5-ТеМА)	0,9
ΣC_{11}	26,8
ΣC_{12}	42,5
ΣC_{13}	20,8
ΣC_{14}	6,5

Влияние генезиса органического вещества (ОВ) на состав адамантановых УВ зависит от состава осаждаемого ОВ. В случае континентальных конденсатов это высшие растения.

В табл. 3 представлена геохимическая характеристика изученного конденсата по распределению адамантанов состава C_{10} - C_{13} .

Таблица 3

Геохимическая характеристика Средневиллюйского газового конденсата
по распределению адамантанов состава $C_{10} - C_{13}$

Параметр	Значение
C_{11}/C_{13}	1,29
C_{12}/C_{13}	2,04
$C_{11}:C_{12}:C_{13}$	26,8:42,5:20,8
$A/(1-MA+2-MA)$	0,13
1,4-ДМА- <i>цис</i> /1,4-ДМА- <i>транс</i>	1,36
1,3,4-ТМА- <i>цис</i> /1,3,4-ТМА- <i>транс</i>	1,55
1-МА/(1-МА+2-МА),%	58,83
1-ЭА/(1ЭА+2ЭА),%	50,00
1,3-ДМА/(1,3-ДМА+1,2-ДМА+1,4-ДМА),%	30,57
1,3,5-ТМА/(1,3,5-ТМА+1,3,6-ТМА+1,3,4-ТМА),%	21,18

Из табл. 2 видно, что в конденсате континентального генезиса высоко содержание адамантанов состава $C_{12} - 42,5$ отн. %, отношение C_{12}/C_{13} больше C_{11}/C_{13} в 1,6 раза. Известно [7], что в состоянии равновесия относительные концентрации устойчивых изомеров адамантанов состава $C_{11} - C_{13}$ близки. Однако, из полученных данных видно, что относительные концентрации более устойчивых изомеров метиладамантанов состава $C_{11} - C_{13}$ далеки от равновесных и падают с увеличением молекулярной массы. Так, отношение $1-MA/(1-MA+2-MA)$ составляет 58,83 %; $1,3-ДМА/(1,3-ДМА+1,2-ДМА+1,4-ДМА) - 30,57$ %; $1,3,5-ТМА/(1,3,5-ТМА+1,3,6-ТМА+1,3,4-ТМА) - 21,18$ %. Также можно отметить, что содержание *цис* - изомеров выше содержания *транс* - изомеров несмотря на их одинаковую термодинамическую устойчивость. Возможно, это зависит от условий и особенностей механизма их образования из протоадамантановых УВ.

Хотя адамантаны не являются хемофоссилиями, тем не менее, адамантановые показатели находят свое применение при решении задач органической геохимии [8]. Это связано с высокой устойчивостью адамантанов к процессам термического и каталитического крекинга, к условиям биodeградации нефтей, когда информативность стерановых и терпановых показателей снижается, а также особую ценность адамантановые показатели приобретают в случае исследования конденсатов или легких нефтей, в которых отсутствуют высшие биомаркеры. Кроме

того, вероятно, адамантановые УВ могут выступать в роли маркеров по глубинам превращения ОВ, т.к. тетра-, пента- и гексаамантаны были обнаружены в глубоко-залегających (6800 м) газовых конденсатах Мексиканского залива [9], что, возможно, говорит об усложнении адамантанового скелета с глубиной залегания.

Выводы

1. Установлено, что в составе адамантанов газового конденсата континентального генезиса Средневилюйского месторождения доминируют адамантаны состава C_{12} (42,5 отн. %).

2. Отмечено, что в исследованном конденсате среди стереоизомеров наблюдается преобладание *цис* - изомеров над *транс* - изомерами, что говорит об определенных литолого-фациальных условиях образования исходного ОВ.

3. В составе исследованных пермотриасовых конденсатов протоадамантаных структур, имеющих те же характеристические ионы, что и адамантаны, не обнаружено.

Литература

1. Багрий Е.И. Адамантаны: Получение, свойства, применение. – М.: Наука, 1989. – 264 с.

2. Соколова И. М., Макаров В.В., Кульджаев Б., Абрютин Н.Н. Углеводородный состав газового конденсата Моллакер // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – №6. – С. 723.

3. Schleyer R.P. A Simple Preparation of Adamantane // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – V. 79. – №12. – P. 3292.

4. Landa S., Камысек Z., Камыскова J. // Erdol und Kohle-Erdgas-Petrochem. – 1961. – Bd.14. – №11. – S. 904-905.

5. Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А. Адамантаны генетически различных нефтей // Нефтехимия. – 1997. – Т. 37. – №5. – С.387

6. 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.

7. Петров Ал. А. Химия нафтенев. – М.: Наука, 1971. – 388 с.
8. Гордадзе Г.Н. Геохимия углеводородов каркасного строения (обзор) // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – №4. – С. 243.
9. Lin R. and Wilk Z.A. Natural occurrence of tetramantane ($C_{22}H_{28}$), pentamantane ($C_{26}H_{32}$) and hexamantane ($C_{30}H_{36}$) in a deep petroleum reservoir // Fuel. 1995. – V.74. – №10. – P. 1512.