

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ И ТИПИЗАЦИЯ НЕФТЕЙ МОНГОЛИИ ПО МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Батчулуун Хонгорзул^{1,2}, Горбунова Л.В.¹, Головки А.К.¹,
Камьянов В.Ф.¹, Пурэвсурэн Б.²

¹ Институт химии нефти СО РАН, Академический просп., 3,
Томск 634021, Россия. E-mail: kamyanov@ipc.tsc.ru

² Институт химии и химической технологии Монгольской АН,
г. Улан-Батор-51.

Представлены результаты масс-спектрометрического определения полного группового состава и молекулярно-массовых распределений углеводородов 30 различных структурных типов в нижнемеловых нефтях Восточно-Гобийской и Тамсагской нефтеносных провинций Монголии. Установлены углеводородные типы нефтей по трем существующим способам классификации, вскрыты причины различий в типах нефтей, определяемых этими способами.

Введение

Промышленные запасы нефти найдены в нижнемеловых терригенных отложениях на территории Восточно-Гобийской (месторождения Цаган-Элс, Зунбаян) и Тамсагской (месторождение Тамсагбулаг) нефтегазоносных провинций (НГП) Монголии, основные геолого-геохимические характеристики которых описаны в работах [1, 2], а общие физико-химические свойства добываемых нефтей и средние структурные параметры их мальтеновых компонентов (масел и смол) – в нашем предыдущем сообщении [3]. Углеводороды (УВ), составляющие главную массу монгольских нефтей, изучены пока недостаточно; объектами детального исследования явились лишь единичные, в сущности, случайные образцы зунбаянской и тамсагбулагской нефтей [4, 5].

Во исполнение этого пробела мы установили полный групповой углеводородный состав ряда типичных нефтей из горизонтов, залегающих на глубинах 1000-1400 м на месторождениях Цаган-Элс и Зунбаян и в интервале 2300-2500 м на месторождении Тамсагбулаг. Результаты этих исследований обобщаются в настоящей работе.

Экспериментальная часть

Образцы нефтей после удаления присутствовавших в них следов воды и механических примесей разделяли на основные группы компонентов (масла, смолы, асфальтены) по стандартным методикам [6, 7]. Асфальтены осаждали, разбавляя пробу нефти 40-кратным объемом *n*-гексана. Деасфальтенезированные нефти наносили на силикагель АСК, загружали смесь в аппарат Сокслета, после чего проводили экстракцию масел тем же *n*-гексаном и смол – смесью бензол+этанол 1:1.

Выделенные широкие масляные фракции анализировали с применением масс-спектрометра МХ-1310 при прямом вводе пробы в камеру ионизации при 200 °С и энергии ионизирующих электронов 12 эВ. Снятые спектры обрабатывали по разработанному в ИХН графоаналитическому способу [8].

Результаты и обсуждение

Как показано ранее [3], все изученные нефти Монголии, особенно глубже залегающие тамсагбулагские, бедны гетероэлементами; они содержат не более чем 0.2 мас. % атомов серы, столь же малы в нефтях тамсагской НПП и концентрации азота, эпизодически повышенные до 0.46 мас. % в восточно-гобийских объектах; доли кислорода в нефтях не превышают 1 и 2 мас. % соответственно. По этой причине тамсагбулагские нефти содержат меньше смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) (5-7 мас.%), чем восточно-гобийские (9- 12 мас.%), и обладают меньшей плотностью (830-845 против 860-900 кг/м³ при 20 °С) и средней молекулярной массой (270-380 против 300-460 а.е.м). Все изученные нефти высокопарафинистые, содержащие не менее 11 мас. % твердых УВ.

При классификации согласно концентрациям *n*-алканов и изопренанов [9] все описываемые нефти относятся к типу А¹. Если эти нефти классифицировать по соотношениям долей атомов углерода, содержащихся в парафиновых и нафтеновых структурах молекул (величинам отношений f_n/f_H) всех компонентов нефти в целом, как это предложено в работе [10], то все нефти Восточно-Гобийской НПП являются метановыми или метаново-нафтеновыми. Из нефтей месторождения Тамсагбулаг метаново-нафтеновыми по этому же признаку являются те, которые залегают на глубинах до 2380 м, в более погруженных

пластах нефтеные структуры по своей распространенности в молекулах начинают несколько преобладать над парафиновыми, и тип нефти переходит в нефтеново-метановый.

Групповой углеводородный состав изученных монгольских нефтей, найденный по результатам масс-спектрометрического анализа, показан в таблице 1. Молекулярно массовые распределения (ММР) членов каждого гомологического ряда УВ в типичных нефтях республики описаны в наших работах [4.5], они были учтены при создании методики обработки масс-спектров [8] и здесь дополнительно не воспроизводятся.

Таблица 1

Групповой углеводородный состав изученных нефтей Монголии

Типы углеводородов	Содержание, мас. % в нефти месторождения:				
	Цаган-Элс, скв №/гл.зал.м			Зунбаян, 1/1372	Тамсагбулаг, 3/2440
	142/1007	1410/1170	14/1290		
<i>n</i> -Алканы	14.38	14.58	15.59	19.34	18.40
Изопренаны	1.71	2.19	1.80	1.82	2.72
Прочие изоалканы	9.06	12.08	4.62	2.92	8.28
<i>Сумма изоалканов</i>	10.77	14.27	6.42	4.74	11.00
Сумма алканов (А)	25.15	28.85	22.01	24.07	29.41
Моноцикланы	21.56	18.98	20.09	18.75	18.69
Бицикланы	8.96	8.50	7.70	7.06	8.87
Трицикланы	3.63	3.34	3.44	6.56	6.70
Тетрацикланы	1.78	1.25	1.81	1.38	1.29
Пентацикланы	0.99	0.62	2.01	0.90	0.66
Сумма нафтенов (Н)	36.92	32.64	35.05	34.65	36.22
Алкилбензолы	3.47	5.19	6.41	8.38	7.63
Бензомоноцикланы	4.54	2.75	5.05	4.29	5.15
Бензобицикланы	0.41	1.35	0.49	2.93	2.18
Бензотрицикланы	2.91	3.33	3.62	2.68	2.46
Бензотетрацикланы	1.14	1.31	1.37	1.60	1.09
Сумма моноаренов	16.15	13.93	16.94	19.88	18.52
Алкилнафталины	1.14	1.55	1.02	0.90	1.42
Нафтомоноцикланы	0.72	1.39	0.75	0.85	0.80
Нафтобицикланы	0.85	1.18	0.95	1.31	0.93
Нафтотрицикланы	0.93	0.78	0.54	0.94	0.67
<i>Сумма нафталинов</i>	3.65	4.90	3.26	3.99	3.83
Алкилфлуорены	0.46	0.52	0.41	0.22	0.26
Моноцикланофлуорены	0.51	0.50	0.22	0.40	0.19
Бицикланофлуорены	0.17	0.83	0.35	0.13	0.22
<i>Сумма флуоренов</i>	1.13	1.85	0.98	0.74	0.68

Типы углеводородов	Содержание, мас. % в нефти месторождения:				
	Цаган-Элс, скв №/гл.зал.м			Зунбаян,	Тамсагбулаг,
	142/1007	1410/1170	14/1290	1/1372	3/2440
Сумма биаренов	4.78	6.75	4.24	4.74	4.50
Алкил-(Ф+А)	0.49	0.38	0.61	0.44	0.27
Моноциклано-(Ф+А)	0.59	0.43	0.75	0.49	0.91
Бициклано-(Ф+А)	0.27	0.21	0.53	0.71	0.44
<i>Сумма (Ф+А)</i>	1.35	1.02	1.89	1.64	1.62
Алкилбензофлуорены	0.25	0.20	0.17	0.29	0.19
Моноцикланобензофлуорены	0.07	0.05	0.12	0.13	0.09
<i>Сумма бензофлуоренов</i>	0.32	0.25	0.29	0.42	0.28
Сумма триаренов	1.67	1.27	2.18	2.06	1.90
Алкилпирены	0.18	0.16	0.11	0.21	0.25
Моноцикланопирены	0.12	0.04	0.05	0.16	0.10
<i>Сумма пиренов</i>	0.29	0.20	0.16	0.38	0.35
Алкилхризены	0.13	0.06	0.10	0.15	0.09
Моноцикланохризены	1.99	2.15	2.00	0.41	0.75
<i>Сумма хризен</i>	2.11	2.21	2.10	0.56	0.83
<i>Алкилдибензофлуорены</i>	0.51	0.52	0.41	0.33	0.36
Сумма тетрааренов	2.91	2.93	2.67	1.27	1.44
<i>Перилены + бензпирены</i>	0.80	0.87	0.86	0.43	0.34
<i>Пицены</i>	0.27	0.27	0.30	0.32	0.20
Сумма пентааренов	1.08	1.14	1.16	0.74	0.54
Сумма аренов	26.59	26.02	27.19	28.69	26.91
Всего идентифицировано	88.69	87.51	84.25	87.41	92.53

Главную роль среди алифатических УВ в этих нефтях играют изомеры *n*- строения, составляющие суммарно 50 – 80 % от суммы алканов. Изопренаны являются минорной группой УВ, их доля в сумме алканов не превосходит 9.3 мас. %. Доли изоалканов иного, неизопреноидного строения колеблются в широких пределах 12-42 %. Значительную часть этих УВ, по-видимому, должны представлять монометилзамещенные изомеры, всегда доминирующие в составе нефтяных изоалканов ([9] и др.).

ММР *n*-алканов и неизопреноидных изоалканов в монгольских нефтях включают все члены по C₄₀-C₄₁ включительно и характеризуются повышенными концентрациями всех УВ, содержащих от 11-12 до 25-27 углеродных атомов в молекулах (максимумы на C₁₇ в восточно-гобийских и на C₁₅ в тамсагбулагских нефтях).

Нафтенновые УВ – наиболее распространенный класс компонентов описываемых нефтей, составляющий 33-37 % их массы. Среди нафтеннов доминируют алкилмоноцикланы (52-58 % суммы УВ этого класса), доли иных алициклических соединений быстро снижаются с ростом числа колец в их молекулах.

От 26 до 30 % от массы каждой изученной нефти составляют *ароматические УВ*, большую часть которых – это соединения с бензольным циклом в молекулах. Таковые составляют 54-62 мас. % суммы аренов в нефтях площади Цаган-Элс, их доля возрастает до 69 % в глубже залегающих нефтях Зунбаян и Тамсагбулаг. Суммарные количества би- и полиаренов в нефтях Зунбаян и Тамсагбулаг снижаются с увеличением числа ароматических циклов в молекулах. В нефтях площади Цаган-Элс эта закономерность нарушается существенно повышенной концентрацией тетрааренов.

Из *моноаренов* во всех нефтях повышенными концентрациями выделяются алкилбензолы, составляющие 37-44 мас. % суммы этих УВ. В большинстве нефтей, особенно полученных на месторождении Цаган-Элс, на фоне общего спада концентраций нафтенобензолов с ростом числа колец в их молекулах аномально понижены доли бензобицикланов и повышены доли бензотрицикланов, которые, скорее всего, являются дегидроароматизированными производными биосинтезированных стероидов.

Биарены в изученных нефтях Монголии представлены производными нафталина и флуорена. 73-85 % от суммарного содержания этих УВ составляют производные нафталина, содержащие до трех нафтенновых колец в молекулах. Среди нафтенонафталинов так же, как и среди бензополицикланов, заметно повышены доли тетрациклических соединений (нафтобицикланов), видимо, тоже генетически родственных нефтяным стеранам.

Из *триаренов* в нефтях присутствуют производные фенантрена, антрацена и бензофлуорена. Соединений первых двух структурных типов в нефтях значительно больше, чем бензофлуоренов, на долю которых приходится не более 20 % суммы триаренов. Изомерные фенантрены и антрацены определить раздельно с помощью масс-спектрометрии невозможно, поэтому в таблице 1

указаны их суммарные концентрации (Ф+А). Есть основания полагать, что УВ с фенантеновым ядром в молекулах должны являться

преобладающим типом триаренов и в рассматриваемых нефтях, как это наблюдалось ранее и в нефтях других НГП [9]. Среди (Ф+А) УВ во всех монгольских нефтях превалируют моноили, реже, бицикланопроизводные, а среди бензофлуоренов – алкилзамещенные.

Установлено наличие в монгольских нефтях производных пирена, хризена и дибензофлуорена. В наибольших количествах во всех нефтях обнаружены моноцикланохризены, скелетно подобные пентациклическим тритерпанам (гопанам). В нефтях площади Цаган-Элс эти УВ составляют 68-75 % суммы *тетрааренов*, хотя в глубже залегающих тамсагбулагских нефтях их доля опускается до 52 %, а в нефти Зунбаян – даже до 32 %. Цаган-элсские нефти отличаются от остальных и очень низкой относительной концентрацией пиренов (6-10 % суммы тетрааренов вместо 24-30 % в нефтях Зунбаян и Тамсагбулаг).

Пентаарены в нефтях представлены алкилзамещенными пиценами, а также неразличимыми по масс-спектрам периленами и бензпиренами. Пицены составляют около четверти всех пентааренов в нефтях Цаган-Элс, их доля повышается до 38-43 % в остальных описываемых нефтях. Доминирующую роль среди пентааренов, вероятно, играют производные перилена, ранее обнаруживавшиеся в существенных концентрациях в других, например, сахалинских нефтях [11].

ММР УВ всех отмеченных структурных типов в изученных монгольских нефтях полностью соответствуют ранее установленным закономерностям [8], заключающимся в том, что алканы (кроме изопренов) и УВ, содержащие по 1-2 цикла в молекулах (моно- и бицикланы, алкилбензолы и бензомоноцикланы, алкилнафталины и алкилфлуорены) образуют в нефтях широкие, монотонные, унимодальные ряды, простирающиеся вплоть до C_{40} - C_{41} , со сходными положениями главных максимумов, и, следовательно, содержащие в молекулах длинные алкильные заместители.

Тetra- и пентациклические УВ образуют узкие серии, начинающиеся с низшего из теоретически возможных членов (соответственно C_{17} и C_{21}) и завершающиеся соединениями C_{35} . Таковы ряды тетра- и пентацикланов,

бензотри- и бензотетрацикланов, нафтоби- и нафтотрицикланов, моно- и динафтенотрицикланов. В наибольших концентрациях из них обычно содержатся члены C_{27} - C_{30} и C_{29} - C_{31} рядов тетра- и пентациклических УВ соответственно. Эти УВ, а также моноцикланохризены с большой вероятностью генетически связаны с биосинтетическими стероидами и тритерпеноидами. УВ с тремя-пятью сконденсированными ароматическими циклами в молекулах (алкилфенантроны, производные пирена, пирена, бенз- и дибензфлуоренов) присутствуют в нефтях в виде узких унимодальных серий гомологов, ограниченных небольшим числом (5-6) низших членов.

В итоге в составе нефтей идентифицированы и количественно определены УВ, составляющие суммарно от 84 до 93 % их массы или 96-98 % массы масляных компонентов нефти. Неидентифицированные компоненты могут являться гетероорганическими соединениями или УВ, содержащими более пяти циклов в молекулах; небольшие количества последних ранее обнаруживались в нефтях других регионов [9].

Согласно [8], судя по величинам отношений суммарных концентраций алканов и нафтенов в нефтях в целом (0.63-0.88), все монгольские объекты следует относить к нафтеново-метановому типу. В тоже время принадлежность большинства их к иным – метаново-нафтеновому или даже метановому типам – ранее была выведена на основе соотношений долей атомов углерода в алифатических и алициклических структурах молекул [3]. Со всей очевидностью, причины этих расхождений состоят в большой распространенности в нефтях моноцикланов и моноаренов с длинными алкильными фрагментами молекул.

Полученные масс-спектральные данные позволяют провести типизацию нефтей и по групповому углеводородному составу их бензиновых фракций в соответствии с наиболее употребительными до настоящего времени способами классификации, предложенными в свое время Добрянским А.Ф.[13] и Наметкиным С.С.[13], в сущности идентичными, различающимися лишь порядком составления наименований нефтяных типов. Действительно, суммируя концентрации УВ C_7 - C_{11} , можно получить сведения о составе фракций, выкипающих, в основном, в пределах 70-215 °С, близких к фактическим для

обычно отбирающихся бензинов. Результаты такого суммирования приведены в таблице 2.

Суммарное содержание бензиновых УВ C_7-C_{11} в восточно-гобийских нефтях колеблется в пределах 11-13 мас. % и лишь в нефти из скв. 142 месторождения Цаган-Элс, добытой с наименьшей глубины залегания продуктивного пласта, повышено до 25 мас. %, что необычно, поскольку концентрация низкокипящих УВ в нефти, как правило, возрастает с увеличением глубины залегания. Еще ниже оказалась доля УВ C_7-C_{11} в тамсагбулагской нефти (8.5 %), несмотря на большую глубину ее залегания.

Таблица 2

Групповой состав бензиновых фракций C_7-C_{11}

Типы углеводородов	Содержание, мас. % во фракции нефти:				
	Цаган-Элс, скв №/гл.зал.м			Зунбаян,	Тамсаг- булаг,
	142/1007	1410/1170	14/1290	1/1372	3/2440
н-Алканы	10.94	8.02	21.57	19.71	15.28
Изопренаны	3.78	3.06	2.11	1.59	4.34
Прочие изоалканы	17.33	28.16	11.29	20.83	24.14
<i>Сумма изоалканов</i>	<i>21.11</i>	<i>31.22</i>	<i>13.40</i>	<i>22.42</i>	<i>28.48</i>
<i>Сумма алканов</i>	<i>32.05</i>	<i>39.24</i>	<i>34.97</i>	<i>42.13</i>	<i>43.76</i>
Алкилмоноцикланы	34.43	35.95	49.12	37.43	25.03
Алкилбицикланы	12.74	13.71	13.52	3.64	11.64
Алкилтрицикланы	1.31	0.04	0.50	0.00	0.00
<i>Сумма нафтенев</i>	<i>48.48</i>	<i>49.66</i>	<i>63.14</i>	<i>41.07</i>	<i>36.67</i>
Алкилбензолы	4.82	4.79	9.03	13.65	10.66
Бензомоноцикланы	13.13	3.47	2.54	2.33	6.12
Алкилнафталины	1.52	1.89	1.93	0.82	2.79
<i>Сумма аренов</i>	<i>19.47</i>	<i>10.15</i>	<i>13.50</i>	<i>16.80</i>	<i>19.57</i>
Общий выход фракции, мас. % на нефть	25.12	11.10	11.62	13.20	8.52
Отношение (алканы)/(нафтены)	0.66	0.79	0.55	1.03	1.19

Низкокипящие фракции нефтей оказались значительно беднее ароматическими и богаче парафиновыми углеводородами, чем те же нефти в целом. Это согласуется с известным фактом повышения концентраций ароматических УВ в нефтяных фракциях с увеличением температуры их кипения.

Однако доли нафтенов в бензинах, содержащихся в нефтях восточно-гобийской НГП, особенно концентрации моноцикланов, а в цаган-элских – и бицикланов, намного выше, чем в тех же объектах в целом, т.е. в средне- и высококипящих нефтяных фракциях. Иными словами, концентрации нафтеновых УВ в дистиллятных фракциях этих нефтей, против обыкновения, снижаются с ростом температуры кипения, тогда как для множества ранее изучавшихся нефтей других нефтеносных бассейнов обычно наблюдалась противоположная тенденция.

Анализ состава бензинов привел к еще одному набору наименований типов нефтей (по [12]), естественно, не совпадающих с выше отмеченными типами в силу различий критериев, использованных при классификации объектов. Согласно «бензиновой» схеме классификации, нефти месторождения Цаган-Элс надо считать нафтеново-метановыми, а зунбаянскую и тамсагбулагские нефти – метаново-нафтеновыми. Видно, что в составе бензиновых УВ, как правило, отсутствующих среди органических веществ, синтезируемых живыми организмами, и образующихся в ходе катагенных преобразований этих веществ в недрах, в полной мере отражаются явления «метанизации» нефти с глубиной.

Заключение

Установлены групповой углеводородный состав типичных нефтей восточно-гобийской и тамсагской нефтеносных провинций МНР и содержащихся в них бензиновых фракций. Не менее 40-46 мас. % нефтей составляют УВ с длинными линейными или слаборазветвленными алкильными цепями в молекулах (н-алканы, монометилалканы, алкилмоноцикланы, алкилбензолы и др.). Молекулярно-массовые распределения членов гомологических рядов этих УВ включают все компоненты по C_{40} - C_{41} включительно. Это указывает, что явления биодegradации нефтей практически не оказали влияния на процессы формирования их состава в недрах. Суммарная концентрация этих УВ заметно повышается с увеличением глубины залегания продуктивных пластов. Высокое содержание этих УВ явилась причиной расхождений при определении углеводородных типов нефтей на основе соотношений метановых и нафтеновых

УВ или средних долей атомов углерода в алифатических и алициклических структурах в молекулах нефтяных компонентов.

Своеобразной особенностью состава изученных монгольских нефтей является снижение концентраций нафтеновых УВ в нефтяных фракциях с увеличением температуры кипения, не наблюдавшееся в нефтях других нефтеносных провинций.

Литература

1. J.J. Traynor, C. Sladen. *Marine and Petroleum Geology*, 12 (1995) 35
2. C.L. Johnson, T. J. Greene, D. A. Zinniker, et.al. *AAPG Bulletin*, 87 (2003) 817.
3. Батчулуун Х., Камьянов В.Ф. *Химия в интересах устойчивого развития*, (в печати).
4. Головки А.К., Певнева Г.С., Камьянов В.Ф. и др. // *Нефтехимия*, 44 (2004) 428.
5. Певнева Г.С., Головки А.К., Иванова Е.В. и др. // *Нефтехимия*, 45 (2005) 297.
6. Рыбак Б.М., *Анализ нефти и нефтепродуктов*, Гостоптехиздат, М., 1962.
7. *Современные методы анализа нефтей*, под ред. Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцевой Л.И., Недра, Л., 1984.
8. Камьянов В.Ф., Головки А.К., Горбунова Л.В. // *Нефтехимия*. 47 (2007) 145.
9. Петров А.А. *Углеводороды нефти*, Наука, Москва, 1984.
10. Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В., Огородников В.Д. // *Нефтехимия*. 39 (1999) 134.
11. Головки А.К., Мозжелина Т.К., Серебренникова О.В., Шульга А.М. // *Нефтехимия*, 28 (1988) 147.
12. Добрянский А.Ф., *Химия нефти*, Гостоптехиздат, Л., 1961.
13. Наметкин С.С., *Химия нефти*, Изд-во АН СССР, М., 1955.