

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ
И РАЗРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Ал. А. Петров

УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР
Н. С. НАМЕТКИН



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1984

Ал. А. Петров. **Углеводороды нефти.**— М.: Наука. 1984.—264 с.

В монографии рассмотрены современные данные о составе, строении и путях образования различных нефтяных углеводородов: алканов, цикланов и аренов. Особое внимание уделено реликтовым углеводородам — соединениям, сохранившим основные черты строения исходных биоорганических молекул. Приведены современные представления о химической типизации нефтей, основанной на молекулярно-массовом распределении важнейших реликтовых углеводородов. Изложены также некоторые вопросы генезиса и химической эволюции нефтяных углеводородов.

Книга будет полезна специалистам различного профиля: геохимикам, химикам-нефтяникам и нефтехимикам, а также студентам старших курсов вузов, аспирантам и преподавателям.

Табл. 64. Ил. 90. Библиогр. 266 назв.

Рецензенты:

Т. П. ЖУЗЕ и П. И. САНИН

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основу этой монографии составили исследования по химии углеводородов нефти, выполненные за последние 10—15 лет в лаборатории геохимии нефти Института геологии и разработки горючих ископаемых, хотя, конечно, широко были использованы и достижения всей мировой науки в данной области.

Последние 15—20 лет характеризуются значительными успехами в области познания состава и строения углеводородов нефти, угля, сланцев, а также рассеянного органического вещества. В эти годы сложилась и получила широкое развитие новая научная дисциплина — органическая геохимия, основной задачей которой является изучение состава и химической эволюции органических молекул в земной коре. По сути дела эта отрасль науки является логическим продолжением хорошо известной химии природных биологических соединений.

В процессе становления органическая геохимия использовала всю современную методологию своей предшественницы, т. е. молекулярный уровень исследований с определением не только структуры, но и пространственной конфигурации изучаемых молекул, а также все современные достижения аналитической и органической химии. Успехи органической геохимии связаны с широким применением наиболее современных методов анализа, таких, как высокоэффективная газовая и жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия с компьютерной обработкой данных (в том числе масс-фрагментография), спектры ЯМР на ядрах ^{13}C .

Однако наиболее мощным методом исследования, успешно применяемым в органической геохимии, является синтез эталонных соединений. Фактически подавляющее большинство рассмотренных далее углеводородов были сначала синтезированы, а затем лишь определены в нефтях.

В результате проведенных работ в нефтях было определено свыше 700 индивидуальных углеводородов состава C_1 — C_{40} сложного и своеобразного строения. Исследования убедительно показали, что

углеводороды нефти — это сложные и чрезвычайно разнообразные по своему составу и строению органические молекулы, хранящие информацию о составе и строении соединений, составляющих липидную основу древней живой материи: водорослей, бактерий и высших растений. Особенно большое значение имело открытие так называемых реликтовых углеводородов, или биологических меток (хемофосфорилей), — соединений, сохранивших основные черты строения, свойственные исходным биологическим молекулам. Суммарная концентрация таких соединений достигает в ряде нефтей 35—40%, а число таких углеводородов превышает цифру 500. Именно этим, реликтовым углеводородам и будет уделено основное внимание в настоящей работе.

Высокий уровень знания состава нефтей необходим не только для геохимических исследований, но также и для исследований в области нефтехимии. Здесь автор полностью разделяет мнение такого крупного био- и геохимика, как М. Кальвин, который в монографии «Химическая эволюция» справедливо отметил: «...состав нефти необходимо знать очень точно вплоть до мельчайших деталей»¹.

Действительные методы разделения углеводородов нефти непрерывно улучшаются и совершенствуются, и в будущем нам представляется вполне вероятным практическое использование более широкого круга индивидуальных углеводородов, чем это делается в настоящее время.

Главным тезисом настоящей монографии является утверждение о том, что нефть (ее углеводороды) — это не только сырье для получения топлив и масел и тем более не объект для сжигания, а ценнейшая смесь сложных органических соединений, запасы которых все же не беспредельны. И, видимо, одним из лучших путей, способствующих более бережному отношению к этому природному богатству, является показ того, что же дала нам природа и какова химическая ценность нефтяных углеводородов, добываемых в настоящее время в количестве, превышающем 2 млрд. т в год.

Предлагаемая читателю монография состоит из шести глав.

В первой главе рассматриваются некоторые общие свойства углеводородов нефтей, а также приводятся примеры новых классификационных схем (химическая типизация), основанных на сочетании молекулярных и структурно-групповых методов исследова-

ния нефтяных углеводородов. Рассматриваются также вопросы гомологичности углеводородов нефти.

Глава вторая посвящена нефтяным алканам различного строения состава C_5 — C_{40} . Здесь приведены примеры ГЖХ-анализа различных нефтяных фракций и даны значения индексов удерживания большого числа разветвленных алканов.

В третьей главе содержатся сведения о составе, строении и закономерностях распределения наиболее интересного и характерного для нефтей класса углеводородов — цикланов (нафтенов). Рассмотрение цикланов начинается с простейших моноциклических углеводородов и заканчивается сложными полициклическими реликтовыми молекулами — стеранами и гопанами.

В четвертой главе рассмотрены ароматические углеводороды с различным числом ароматических ядер в молекуле, а также углеводороды смешанного (нафтенно-ароматического) типа строения, как известно, обычно широко представленные в нефтях. Особый интерес в этом плане имеют относительно малоизученные ароматические углеводороды реликтового типа строения.

Рассмотрение особенностей состава и строения нефтяных углеводородов в главах 2—4 проводится с учетом современных представлений об источниках и путях образования этих углеводородов в природе. В то же время эти вопросы более подробно изложены в пятой главе, специально посвященной химии процессов нефтеобразования. Глава эта содержит сведения о термодинамическом и кинетическом контроле реакций образования некоторых нефтяных углеводородов. Приведены также экспериментальные данные по лабораторному моделированию реакций нефтеобразования.

Шестая глава посвящена процессам химической эволюции нефтей в земной коре. Здесь рассмотрено влияние таких факторов, как термические превращения и биodeградация, на формирование углеводородного состава нефти. Приведены данные соответствующих лабораторных исследований.

Автор по возможности уделял особое внимание научной литературе, опубликованной в 1975—1982 гг. Более ранние работы цитируются реже, так как соответствующий материал изложен в ряде монографий и обзоров, ссылки на которые приведены в тексте.

Из особенностей данной работы хотелось бы отметить широкое использование газовых хроматограмм как удобного метода передачи обширной информации о составе сложных смесей нефтяных углеводородов.

При изложении фактического материала автор всюду, где это

было возможно, приводил данные не только о строении, но и о стереохимии нефтяных углеводородов (главным образом о пространственном строении эпимеров). Укажем, что более подробные данные о стереохимии таких углеводородов приведены нами в недавно опубликованной монографии ².

Автор старался по возможности уделять меньшее внимание геохимическим проблемам нефтеобразования, в частности составу исходной биомассы, строению и превращению керогена, роли геологических факторов и пр., поскольку все эти вопросы исчерпывающе изложены в монографии Тиссо и Вельте ³.

В заключение автор считает своим приятным долгом поблагодарить всех сотрудников и аспирантов лаборатории геохимии нефти, непосредственно принимавших участие как в экспериментальных работах по исследованию углеводородного состава нефтей, так и в работах по синтезу эталонных углеводородов.

Автор благодарен также И. А. Матвеевой и Н. Н. Абрютиной за помощь при подготовке графического материала.

Ал. А. Петров

² *Петров Ал. А.* Стереохимия насыщенных углеводородов. М.: Наука, 1981. 254 с.

³ *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КЛАССИФИКАЦИИ

Углеводороды являются важнейшей составной частью любой нефти. И хотя содержание их в различных нефтях далеко не одинаково: от 30—40 до 100% (в газовых конденсатах), все же в среднем до 70 мас. % всех нефтей составляют углеводороды. История развития такой научной дисциплины, как химия нефти, — это фактически история развития химии углеводородов. Начало исследований по химии нефти было положено известным немецким химиком К. Шорлеммером, обнаружившим в нефтях Пенсильвании (США) *n*-бутан, *n*-пентан и *n*-гексан. Успех работы во многом был связан с тем, что ранее Шорлеммер выполнял работы по синтезу нормальных алканов в лаборатории своего учителя А. Вюрца. Спустя 20—25 лет русский химик В. В. Марковников, исследуя отечественные (бакинские) нефти, пришел к выводу о том, что основными углеводородами в этих нефтях являются уже не алифатические, а циклические — насыщенные углеводороды ряда циклопентана и циклогексана, названные им нафтенами. И здесь Марковникову помогли его более ранние работы по синтезу и исследованию свойств циклоалканов, выполненные в лаборатории А. М. Бутлерова. Таким образом, еще в конце прошлого столетия были заложены методологические основы химии нефти, т. е. синтез модельных углеводородов с последующим нахождением их в нефтях. Тогда же были сформулированы и первые представления о химической классификации нефтей, предполагающей деление нефтей на два основных класса: парафиновый и нафтовый.

«Индивидуальный» (молекулярный) подход к исследованию нефтей развивался и в XX столетии, однако это развитие шло медленно, чему в немалой степени способствовали сложность состава нефтяных углеводородов и недостаточно совершенная аналитическая техника. Все же к концу 50-х годов в исследованиях по проекту № 6 Американского нефтяного института, осуществляемых под руководством Ф. Россини, удалось в эталонной нефти охарактеризовать свыше 150 углеводородов, относящихся главным образом к легкокипящей части нефти.

В то же время растущее значение нефти в мировой экономике и стремительно развивающаяся нефтепереработка требовали хотя

бы общих знаний химического состава большого числа нефтей. Поэтому параллельно с исследованиями на молекулярном уровне развивалось и другое направление — структурно-групповое, основанное на суммарном определении в нефтях углеводородов трех различных классов: алканов, цикланов и аренов. Для целей классификации использовались данные по содержанию углеводородов этих трех основных классов, а также сведения, важные для технологических процессов, такие, как содержание смол, асфальтенов, серы, твердых парафинов и пр.

В 40-х годах Наметкин и Добрянский [1, 2] предложили схему классификации нефтей, основанную на определении группового состава. Группирование нефтей проводилось по 14 признакам и 7 классам, отличающимся концентрацией углеводородов ряда метана. В дальнейшем схемы эти все более и более усложнялись. Например, полная формально-логическая классификация Конторовича [3] включает 180 (!) различных по своим физико-химическим характеристикам классов нефтей, причем по содержанию углеводородов в дистилляте выделяют уже 18 различных классов. Близкие схемы классификации были предложены Вассоевичем [4]. Несомненным методологическим достижением этих авторов являлось то, что предложенные классификационные схемы были основаны на анализе свойств всей нефти в целом, а не только на анализе легкокипящих фракций, как нередко делалось ранее. Однако следует иметь в виду, что из выделяемых классов углеводородов в природе реально встречается лишь небольшое число. Кроме того, использовать целиком эти схемы из-за их громоздкости практически невозможно. Поэтому сам Конторович предлагает выделять только четыре основных типа нефтей: А — алкановый, парафинистый; В — алкановый малопарафинистый; С — циклано-алкановый и D — циклановый. Тиссо и Вельте в недавно опубликованной обширной монографии [5] выделяют шесть различных типов нефтей: парафиновый, парафино-нафтенный, нафтенный, ароматико-смешанный, ароматико-нафтенный и ароматико-асфальтеновый. Различные классификационные схемы рассмотрены в монографии [6].

Все рассмотренные выше схемы классификации удовлетворяют требованиям, предъявляемым к нефтям как источнику топлив и масел, но лишь частично удовлетворяют потребностям геохимии, где наиболее важные данные могут быть получены только с использованием аналитических методов и классификационных схем, основанных на концентрационном распределении индивидуальных (особенно реликтовых) углеводородов.

В начале 60-х годов были разработаны новые мощные аналитические методы (ГЖХ, хромато-масс-спектрометрия), совершенно изменившие наши представления о составе и строении нефтяных углеводородов, а отсюда и о принципах и методах классификации нефтей. Безусловным «открытием века» явилось обнаружение в нефтях большого числа так называемых реликтовых углеводородов (хемофоссилий). К таким углеводородам мы будем относить все углеводороды, сохранившие характерные черты строения исходных

биологических молекул независимо от того, присутствовали ли эти углеводороды в исходной биомассе или образовались позднее из других соединений (химия процессов нефтеобразования будет рассмотрена далее в главе 5).

РЕЛИКТОВЫЕ И ПРЕОБРАЗОВАННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Все углеводороды нефтей могут быть условно разделены на две основные группы: 1) преобразованные углеводороды, утратившие черты строения, свойственные исходным биоорганическим молекулам и 2) реликтовые углеводороды, или хемофоссилии. К числу наиболее важных реликтовых углеводородов относятся: нормальные и изопреноидные алканы, циклические изопреноиды — стераны, три-терпаны и пр.

В свою очередь все реликтовые углеводороды нефтей могут быть разбиты на две основные группы:

а) реликтовые углеводороды изопреноидного типа строения, как алифатического, так и алициклического, с числом циклов в молекуле от одного до пяти.

б) реликтовые углеводороды неизопреноидного типа строения представлены главным образом алифатическими соединениями, имеющими *n*-алкильные или слабобарветленные цепи.

Реликтовые углеводороды изопреноидного типа в большинстве случаев представлены регулярными структурами, хотя в нефтях найдены и углеводороды, в которых изопреновые единицы связаны по типу «голова к голове» или «хвост к хвосту». Группа изопреноидных реликтов в нефтях представлена значительно большим числом различных соединений, чем группа неизопреноидных реликтов.

Интересно, что еще в начале 60-х годов нашего столетия существовали весьма пессимистические взгляды на возможность открытия в нефтях реликтовых углеводородов. Так, известный химик-нефтяник Добрянский [2] в монографии «Химия нефти» в 1961 г. писал: «...В. И. Вернадский, говоря о том, что свойства нефти зарождаются в организмах, прав только в отношении незначительного содержания особо устойчивых соединений, вроде порфиринов. Углеводородный же материал до такой степени переработан, что уже не сохранил унаследованных признаков исходного вещества».

Однако уже в 1962 г. в нефти были открыты алифатические изопреноиды. Далее последовало открытие стеранов, гопанов и т. п.

С тех пор реликтовые углеводороды нефтей, углей, сланцев и рассеянного органического вещества совершают поистине триумфальное шествие по страницам научных журналов, монографий, трудов конгрессов и пр. Как уже указывалось, найдено свыше 500 таких углеводородов, и число их растет ежегодно.

ГОМОЛОГИЧНОСТЬ РЕЛИКТОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Важнейшим свойством реликтовых нефтяных углеводородов является их гомологичность. Гомологичность связана с тем, что углеводороды эти присутствуют обычно в виде серии гомологов, имеющих в основе общую структурную группу. Здесь необходимо отметить, что гомологичность рассматривается нами в несколько ином — более широком смысле, чем это обычно делается в учебных курсах органической химии. Так, кроме гомологического ряда нормальных алканов можно выделить гомологические ряды 2-метилалканов, 3-метилалканов, 4-метилалканов и т. п. Выделяются гомологические ряды 1-метил-2-алкилциклогексанов, 1-метил-3-алкилциклогексанов и т. д. Во всех случаях гомологический ряд образует единая для данной серии структурная группа, к которой добавлена алкильная цепь различной длины. Гомологичность реликтовых углеводородов нефтей связана с особенностями их образования путем равновероятной деградации алифатической цепи соответствующих геопалимеров (кероген). Подробности этой реакции будут рассмотрены далее (см. также главу 5). С этих позиций понятно, почему гомологические серии изопреноидных соединений характеризуются обычно «провалами» концентраций каждого пятого гомолога, так как разрыв цепи в месте разветвления, естественно, невозможен (см. главы 2 и 3).

Другим важным свойством реликтовых углеводородов является их высокая концентрация в нефтях, обычно значительно превышающая равновесные концентрации близких по строению изомеров.

Реликтовые углеводороды интересны еще и тем, что они являются источником образования определенной части глубоко преобразованных углеводородов нефтей и таким образом облегчают исследование этой трудно анализируемой части нефти.

Реликтовые углеводороды, как уже отмечалось, тесно связаны с исходными биологическими молекулами. Эта связь значительно облегчает исследование строения нефтяных углеводородов, так как гомологические серии имеют обычно характерные для исходных веществ черты строения, которые реализуются затем и в нефтяных производных. Этот принцип ранее был использован для определения строения изопреноидных соединений согласно различным биогенетическим схемам [7]. Некоторые примеры таких построений будут рассмотрены в главе 3.

Роль реликтовых углеводородов, особенно в геохимии нефти, трудно переоценить. Прежде всего высокая концентрация их в нефтях является доказательством биоорганической природы нефтей. Кроме того, хемофоссилии используются как индикаторы условий осадконакопления [5] для определения источников образования тех или иных месторождений, для построения многочисленных корреляций в системах нефть—нефть и нефть—рассеянное органическое вещество, для оценки степени катагенного созревания рассеянного органического вещества и т. д. Широко применяются эти соединения и в поисковых работах при оценке перспектив нефтеносности различных регионов.

Успехи органической геохимии и геохимии нефти создали предпосылки для разработки новых схем классификации (химической типизации) нефтей, основанных на применении результатов анализа нефтей на молекулярном уровне. При этом наиболее удовлетворительные результаты могли быть получены при оптимальном сочетании индивидуальных и структурно-групповых методов анализа. Одной из таких классификаций является химическая типизация нефтей, разработанная в лаборатории геохимии нефти (ИГиРГИ) и основанная на сочетании данных ГЖХ по распределению важнейших реликтовых алканов и масс-спектрометрических данных по количественному распределению насыщенных молекул в соответствии с числом циклов в молекуле [8]. Предлагаемая далее схема типизации является дальнейшей разработкой схемы типизации нефтей, предложенной нами в монографии «Химия алканов» [9].

ХИМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ НЕФТЕЙ

Основой для проведения химической типизации нефтей, как уже указывалось, является ГЖХ всей нефти, определяемая на капиллярных колонках эффективностью в 25—30 тыс. т.т. в режиме линейного программирования температуры. Экспериментальные подробности изложены в работе [8]. Проведение анализа целиком всей нефти позволяет избежать количественных неточностей, связанных обычно с выделением тех или иных фракций, и дает возможность определить неискаженные значения относительных концентраций важнейших реликтовых углеводородов: нормальных (состава C_{12} — C_{35}) и изопреноидных алканов (состава C_{14} — C_{25}). Дополнительной характеристикой является определение группового состава основной фракции нефтей (так называемое тело нефти), т. е. фракции, выкипающей в пределах 200—430° С (н. C_{11} —н. C_{27}).

Определяемое методом масс-спектрометрии [10] распределение насыщенных молекул в соответствии с числом циклов в молекуле (0—5 циклов) дает достаточно подробную характеристику насыщенных углеводородов в исследуемых нефтях. При желании можно провести соответствующий масс-спектрометрический анализ и ароматических углеводородов (см. главу 4). Кроме того, масс-спектрометрия позволяет определять общее содержание алканов отдельно нормального и отдельно разветвленного строения. Близкая схема анализа была использована также в работах Французского института нефти, посвященных характеристике большого числа нефтей [5].

По упомянутой выше методике было исследовано около 400 нефтей различных месторождений Советского Союза, принадлежащих практически ко всем известным нефтегазоносным бассейнам: Южно-Каспийскому, Западно-Сибирскому, Тимано-Печорскому, Волго-Уральскому, Прикаспийскому, Днепровско-Донецко-Припятскому, Восточно-Сибирскому и ряду других. По возможности нефти отбирались из многопластовых месторождений, с тем чтобы проследить изменение состава нефтей как в зависимости от глубины залегания и возраста вмещающих пород, так и от термобарических условий.

Таблица 1. Состав фракции 200—520° С в нефтях различных химических типов

Исходная нефть	Температура, °С	Состав фракции, %		Атмос. °С		Температура, °С		Температура, °С	
		Температура, °С	Состав, %	Температура, °С	Состав, %	Температура, °С	Состав, %	Температура, °С	Состав, %

Тяжелые-Перевозный нефтегазовый бассейн

Самарское, св. 8	1000	41	22,1	25,9	20,0	29,9	11,8	5,3	1,0	0,8	1,8	27,3	22,9	29,7	13,7	13,6
Дальнее, св. 122	800	41	22,1	18,0	15,2	22,2	62,6	1,1	3,3	0,8	0,8	20,6	28,6	15,3	8,7	7,2
Валдайское, св. 3	—	41	19,6	14,3	25,9	25,1	10,7	61,3	4,1	0,6	2,6	22,9	30,3	23,8	13,8	7,6
Бресовое, III пласт	200	37	4,6	5,0	7,4	—	3,7	51,5	4,4	—	—	24,9	20,1	21,1	16,3	8,3
Зан. Тасук																
св. 246	1000	41	33,0	32,2	34,8	28,3	6,4	62,1	1,1	0,7	1,1	31,7	30,9	17,4	12,5	7,9
св. 63	—	41	28,1	37,8	37,8	21,0	23,5	51,9	1,2	3,1	0,7	22,0	25,8	18,8	10,2	1,6
Войское																
св. 55	1055	41	58,7	38,1	17,4	22,3	1,1	32,6	0,7	0,4	1,3	33,4	30,7	12,3	11,1	6,3
св. 77	1057	41	23,3	37,0	31,7	25,8	6,9	67,3	1,2	0,3	3,1	27,7	30,7	21,3	12,1	7,2
Вост. Гривор. св. 2	2055	41	36,8	14,7	18,5	19,8	6,1	71,1	2,3	0,5	3,2	34,5	31,0	17,3	11,1	7,1
Павловское, св. 30	1314	41	25,6	32,9	30,5	36,9	8,1	61,3	1,7	0,7	1,6	28,0	28,1	23,6	12,2	8,1
Павловское, св. 75	2363	41	22,9	25,9	28,2	25,0	3,8	70,2	1,0	0,8	1,0	31,0	29,1	20,3	15,9	3,7
Удильное, св. 7	2200	41	12,2	23,9	28,9	25,2	3,9	68,9	1,8	0,6	2,2	33,5	24,8	16,3	13,4	5,9

Вост.-Уральский нефтегазовый бассейн

Наровское	—	47	9,6	44,9	4,3	—	13,3	87,5	1,3	—	—	25,6	27,1	19,9	17,3	11,4
Турваловское	1500	41	22,6	15,1	22,0	29,5	10,7	55,8	1,7	0,7	1,7	38,7	28,7	13,2	12,3	5,1
Былаловское, св. 475	1880	41	35,0	30,2	24,8	35,6	6,6	65,5	0,6	0,4	3,1	34,8	28,0	18,7	12,0	7,5
Елаушское, св. 51	1465	41	20,4	19,6	20,0	27,2	8,3	63,9	0,9	0,6	0,8	20,5	21,5	20,9	10,2	6,8

Таблица 1 (продолжение)

Условие разгрузки, м³/сек	Температура, градусов Цельсия	Средняя температура, градусов Цельсия					Амплитуда, °C	Δt , градусов	Надбавочный расход, м³/сек							
		в начале	в середине	в конце					в начале	в середине	в конце	в среднем	в среднем			
Мощность	3000	А	31,2	30,8	28,0	18,6	10,3	11,1	1,0	1,1	1,1	21,8	20,9	21,0	19,7	20,5
Загрузка, м³/сек	3025	А	13,7	20,1	138,9	2,9	9,6	15,7	1,67	0,9	0,5	23,9	20,1	22,0	23,5	10,9

Ново-Каспийский нефтегазовосполь бассейн

а) Азербайджан

Баканское																	
в градусах	1302	Б	17,1	20,0	23,0	—	16,4	18,3	1,1	—	—	20,8	26,5	31,0	32,2	16,1	—
в градусах	1307	А	28,8	37,2	38,0	21,6	2,5	17,6	1,25	—	—	22,9	26,8	18,6	21,0	10,6	—
Нефтегазовосполь бассейн	1400	А	20,9	18,0	12,0	15,1	12,2	19,4	1,1	14,6	1,0	33,9	29,9	29,1	16,3	8,9	—
Баканское	2774	Б	14,3	14,7	14,0	—	1,1	8,9	1,1	—	—	21,1	26,6	19,3	19,0	9,6	—
в градусах	2807	А	28,8	37,2	38,0	21,6	2,5	17,6	1,25	2,1	0,1	25,8	27,2	18,5	18,8	1,4	—
Баканское, м³/сек	1782	А	25,1	40,2	21,4	31,6	8,8	17,6	1,67	0,7	1,1	22,6	26,6	20,7	19,8	9,8	—
Азербайджан																	
в градусах	3100	А	21,1	36,9	39,0	32,3	19,3	15,9	1,38	1,9	0,9	21,2	25,9	24,5	21,1	10,4	—
в градусах	3100	А	17,5	30,8	32,0	23,8	16,6	14,6	1,13	6,6	1,5	16,3	24,6	22,3	23,1	11,1	—
в градусах	3003	А	29,3	14,3	25,5	23,9	22,1	15,9	1,67	2,7	0,9	18,1	23,8	23,2	22,6	12,0	—
в градусах	4294	А	28,8	37,2	38,0	21,6	2,5	17,6	1,25	0,8	1,0	20,3	25,8	25,6	22,1	11,3	—
в градусах	3203	А	14,4	31,8	34,0	25,0	7,2	16,3	1,67	6,6	0,8	21,0	27,3	23,9	25,4	9,7	—
в градусах	—	А	25,9	37,7	36,1	29,8	17,7	19,3	1,35	1,5	0,1	16,9	22,1	25,1	25,8	12,2	—
в градусах	3006	Б	9,1	13,9	17,0	—	—	—	—	—	—	20,1	26,7	21,8	17,5	8,1	—
Грузия	1074	Б	6,9	19,1	16,0	—	—	—	—	—	—	22,1	27,6	21,3	19,1	8,9	—

Таблица 2. Групповой состав нефтей различных химических типов фракции 200—430° С (%)

Углеводороды	Тип нефти			
	А ¹	А ²	Б ²	В ¹
Алканы	15—60(25—50)	10—30(15—25)	5—30(10—25)	4—10(6—10)
нормальные	5—25(8—12)	0,5—5(1—3)	0,5	—
изопrenoид- ные	0,05—6,0(0,5—3)	1—6(1,5—3)	0,5—6(0,2—3)	—
Циклоалканы	15—45(20—40)	20—60(35—55)	20—70(35—55)	20—70(50—65)
Ароматические	10—70(20—40)	15—70(20—40)	20—80(20—45)	25—80(25—50)

Примечание. В скобках приведены наиболее часто встречающиеся значения.

Результаты исследований суммированы в табл. 1, где приведены результаты анализа 100 типичных нефтей различных нефтегазоносных бассейнов Советского Союза. На рис. 1 представлены хроматограммы нефтей различных химических типов, о которых более подробно будет сказано далее.

Данные по групповому составу нефтей показывают, что основную часть углеводородов, выкипающих в интервале 200—430° С, составляют насыщенные углеводороды (алканы + цикланы), на долю которых приходится 60—80% всей фракции. Соотношение же между концентрациями алканов и цикланов весьма различно. Так, например, концентрация алканов изменялась в пределах от 6 до 60%, поэтому следует предположить, что эта величина является определяющим фактором в разнообразии углеводородного состава нефтей. В то же время среднее содержание алканов, цикланов и аренов приблизительно равное, что хорошо согласуется с работами Французского института нефти, в которых, также в среднем (для 517 изученных нефтей), было найдено для фракций с т. кип. >210° С равное соотношение углеводородов этих трех типов [5]. Вместе с тем отдельно взятые нефти различаются большим разнообразием группового состава. В табл. 2 приведены пределы изменения и наиболее часто встречающиеся значения группового состава для нефтей различных химических типов, рассмотренных в табл. 1.

Разнообразие группового состава нефтей хорошо заметно также на треугольной диаграмме (рис. 2). Наиболее представительная группа нефтей (категории А), содержащая в среднем равные количества алканов, цикланов и аренов, концентрируется в центре диаграммы. Другая группа характеризуется низким содержанием алканов (не выше 15%) и широким диапазоном изменения соотношений ароматических и нафтеновых углеводородов. Нефти этой второй группы (категории Б) расположены на диаграмме вдоль левой стороны треугольника. Между нефтями этих двух типов расположены нефти переходных типов.

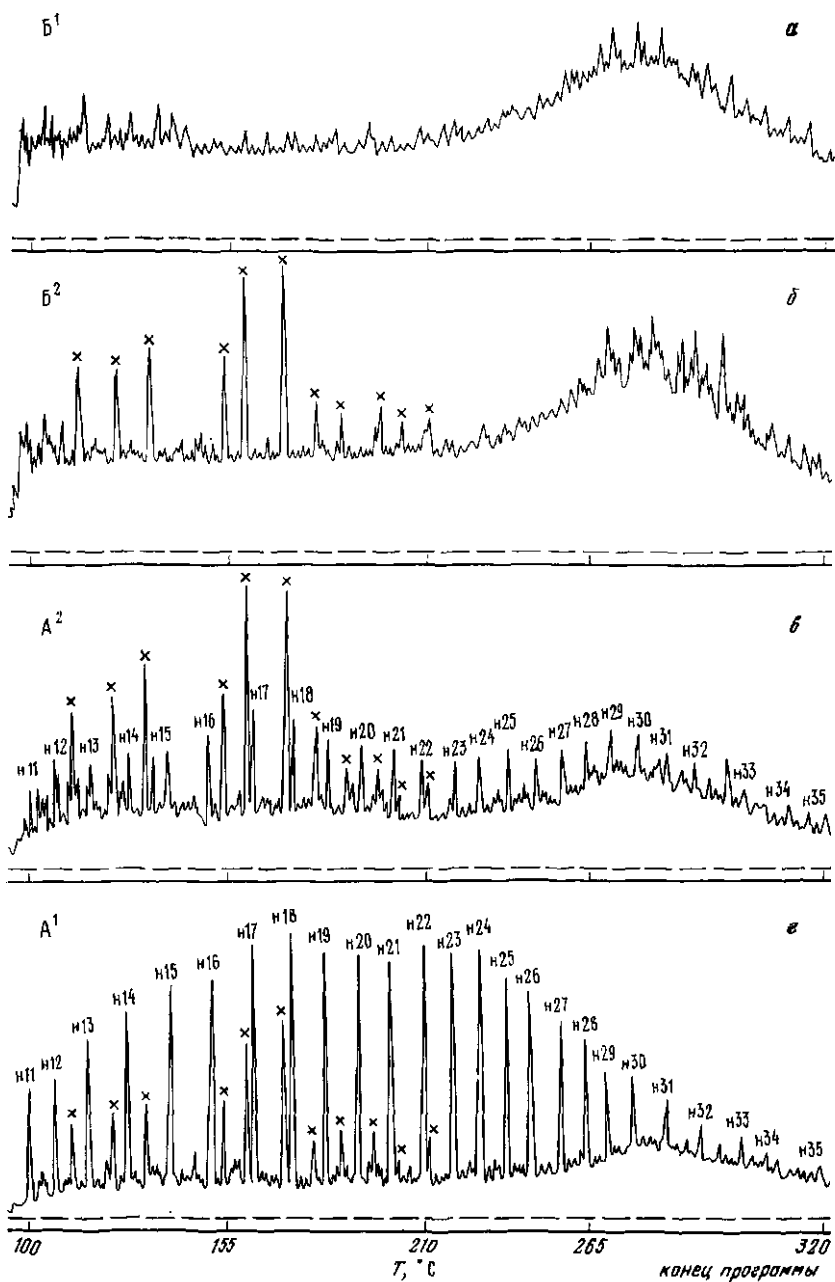


Рис. 1. Хроматограммы нефтей различных химических типов

Месторождения: а — Сураханское (скв. 1616), б — Балаханское (скв. 128), в — Котур-Тепе (скв. 62), г — Самотлор (скв. 16)

Цифры показывают число атомов углерода в молекулах. Знаком \times отмечены пики изопреноидных алканов.

Капиллярная колонка 30 м, ашизон; линейное программирование температуры $100 \rightarrow 3^\circ/\text{мин}$

Рассмотрим теперь фиксируемое ГЖХ-анализом различие нефтей четырех типов, указанных в табл. 1, 2 и на рис. 1 (т. е. нефтей A^1 , A^2 , B^2 и B^1). Как уже указывалось, в основу типизации положено распределение нормальных и изопреноидных алканов. В общем виде все нефти можно разделить на две большие группы: нефти категории А, на хроматограммах которых проявляются аналитически определяемые количества нормальных и изопреноидных алканов, и нефти категории Б, на хроматограммах которых пики нормальных алканов отсутствуют. В свою очередь, в зависимости от относительной концентрации нормальных и изопреноидных алканов в нефтях А и от наличия или отсутствия изопреноидных алканов в нефтях Б нефти каждой из категорий разбиваются еще на два типа: A^1 , A^2 и B^2 , B^1 .

На хроматограммах нефтей типа A^1 на относительно небольшом нафтеновом фоне¹ (состоящем из неразделенных ГЖХ углеводородов) четко прослеживаются пики нормальных и изопреноидных алканов, причем пики нормальных алканов заметно преобладают. При переходе к нефтям типа A^2 несколько увеличивается высота фона, пики нормальных алканов заметно уменьшены, а преобладают пики изопреноидных алканов. На хроматограммах нефтей типа B^2 над фоном, величина которого еще более увеличена, проявляются четко только пики изопреноидных алканов. На хроматограммах нефтей типа B^1 полностью отсутствуют пики как нормальных, так и изопреноидных алканов. Фактически эти хроматограммы представляют сплошной фон, образованный неразделимыми углеводородами всех трех классов. Далее (в главе 6) будет показана генетическая взаимосвязь нефтей всех четырех указанных типов, в составе которых отражены различные этапы биохимической эволюции нефтей в земной коре. Наблюдается достаточно четкая связь между химическим типом нефтей (A^1 , A^2 , B^2 , B^1) и соотношением в них алканов и цикланов (рис. 3).

Ниже приведена краткая характеристика всех четырех рассматриваемых химических типов нефтей.

Нефти типа A^1 по групповому составу фракции 200—430° С соответствуют нефтям парафинового и нафтен-парафинового основания. Чаще всего это нефти с высоким содержанием бензиновых фракций и с относительно низкой смолистостью. В составе насыщенных высококипящих углеводородов значительную роль играют углеводороды ряда метана, содержание которых в пересчете на насыщенную часть фракции 200—430° С составляет 40—70%. Для нефтей этого типа характерна высокая концентрация нормальных алканов (5—25% на исследуемую фракцию). Содержание изопреноидных алканов в этих нефтях колеблется в пределах 0,05—6%. При этом содержание алканов всегда выше содержания изопреноидов и изопреноидный коэффициент $K_i = (n.C_{19} + i.C_{20}) / (n.C_{17} + i.C_{18}) < 1$.

¹ Фон — расстояние от нулевой линии до начала рассматриваемого пика.

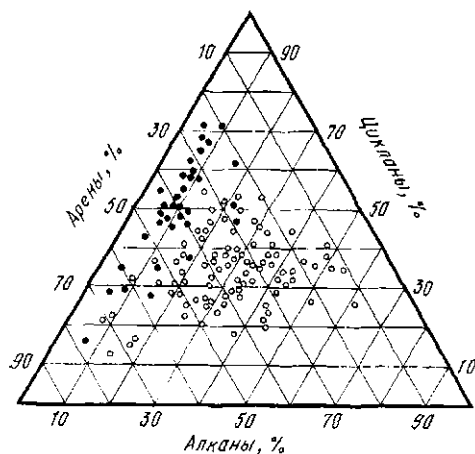


Рис. 1

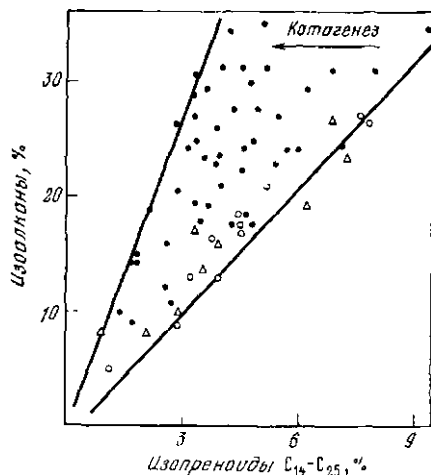


Рис. 2

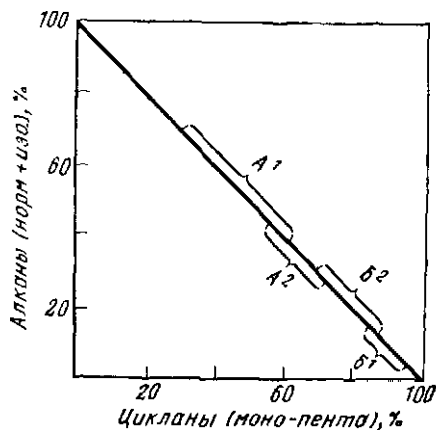


Рис. 3

Рис. 2. Диаграмма распределения углеводородов различных классов в нефти
● — нефти типа Б, ○ — нефти типа А

Рис. 3. Относительное распределение алканов и цикланов в нефти различных химических типов

Рис. 4. Связь между суммарным содержанием в нефти изопреноидных алканов и суммарным содержанием прочих изоарифинов

● — нефти типа А¹, ○ — нефти типа А², Δ — нефти типа В²

Суммарное содержание разветвленных алканов в таких нефти практически всегда выше содержания нормальных алканов, а соотношение изоалканов и нормальных алканов колеблется в пределах 1—6. Наличие в нефти большого количества разветвленных алканов, составляющих обычно значительную долю «горба» на хроматограмме, т. е. углеводородов, не разделяющихся методами ГЖХ, факт сам по себе весьма интересный. Имеются основания утверждать, что эти углеводороды генетически связаны с изопреноидными алканами, о чем свидетельствует графическая зависимость, приведенная на рис. 4 (см. также табл. 1)².

² Возможно, что высокие концентрации разветвленных алканов связаны с ошибками при масс-спектрометрическом анализе. Работы последних лет показали, что масс-спектры цикланов с длинными изопреноидными цепями характеризуются набором фрагментных ионов, обычно наблюдаемых в разветвленных алканах (например, m/e 113, 183 и т. д.).

Пока еще нет убедительных доказательств особенностей строения большей части разветвленных алканов во фракциях, кипящих выше 200° С. Во всяком случае, разветвленные алканы, находящиеся в «горбе», представлены структурами, имеющими значительное число разветвлений, так как все монометилзамещенные алканы элюируются в виде достаточно хорошо разделяющихся пиков.

Общая концентрация циклоалканов в нефтях типа А¹ несколько меньше концентрации алканов. Циклоалканы в основном представлены моно- и бициклическими соединениями, причем содержание моноциклоалканов чаще равно или больше содержания бициклянов. Нефти этого типа наиболее распространены в природе и встречаются во всех нефтегазоносных бассейнах Советского Союза, в отложениях любого геологического возраста, чаще всего на глубине свыше 1500 м. По классификации А. А. Карцева, они относятся к налето-типным нефтям. Нефти типа А¹ — это основные высокодебитные промышленные нефти. Эти нефтеносные месторождения, такие, как, например, Ромашкино, Самотлор, обычно представлены нефтями этого типа. Благодаря большой распространенности нефтей типа А¹ этот тип, конечно, не может быть описан одним видом нефти, хроматограмма которого приведена на рис. 1. На этом рисунке изображен лишь наиболее часто встречающийся подтип нефти А¹ с достаточно равномерным распределением нормальных алканов. Однако существуют и другие подтипы. Первый из них характеризуется тем, что концентрация нормальных алканов выше С₂₀ значительно более низкая (как, впрочем, и количество фракций, выкипающих выше 350° С). Этот тип может быть назван катагенно преобразованным (часто встречается в виде первичных газовых конденсатов). Для другого подтипа нефтей А¹, напротив, характерны уже высокие концентрации нормальных алканов выше С₂₀ и весьма низкие концентрации изопреноидных алканов. Этот подтип может быть назван парафинистым. Типичная хроматограмма высокопарафинистой нефти приведена на рис. 5.

По характеру концентрационного распределения нормальных алканов нефти типа А¹ часто различаются между собой. Одна из групп нефтей характеризуется максимумом в области н.С₂₀—н.С₂₃; в другой группе нефтей этот максимум сдвинут к алканам н.С₁₆—н.С₁₈; в третьей группе максимум сдвинут в сторону еще более легких углеводородов. Типичные диаграммы распределения нормальных алканов в нефтях этих групп приведены на рис. 6. Добавим также, что большой материал по закономерностям распределения нормальных алканов в нефтях приведен в обстоятельной монографии Сафоновой [11].

В качестве количественного критерия для отнесения нефти А¹ к той или иной группе может быть использовано соотношение $\Sigma \text{н.С}_{13} / \Sigma \text{н.С}_{15} / \Sigma \text{н.С}_{25} / \Sigma \text{н.С}_{27}$. Для нефтей первой группы оно изменяется от 0,5 до 1,2; для нефтей второй — от 1,2 до 3 и для третьей — от 3 до 8 (см. табл. 1). Известно, что различия в распределении высокомолекулярных нормальных алканов в нефтях обусловлены особенностями состава исходного органического вещества [5, 13—15]. Подробнее этот вопрос будет обсуждаться в главе 5. Здесь же,

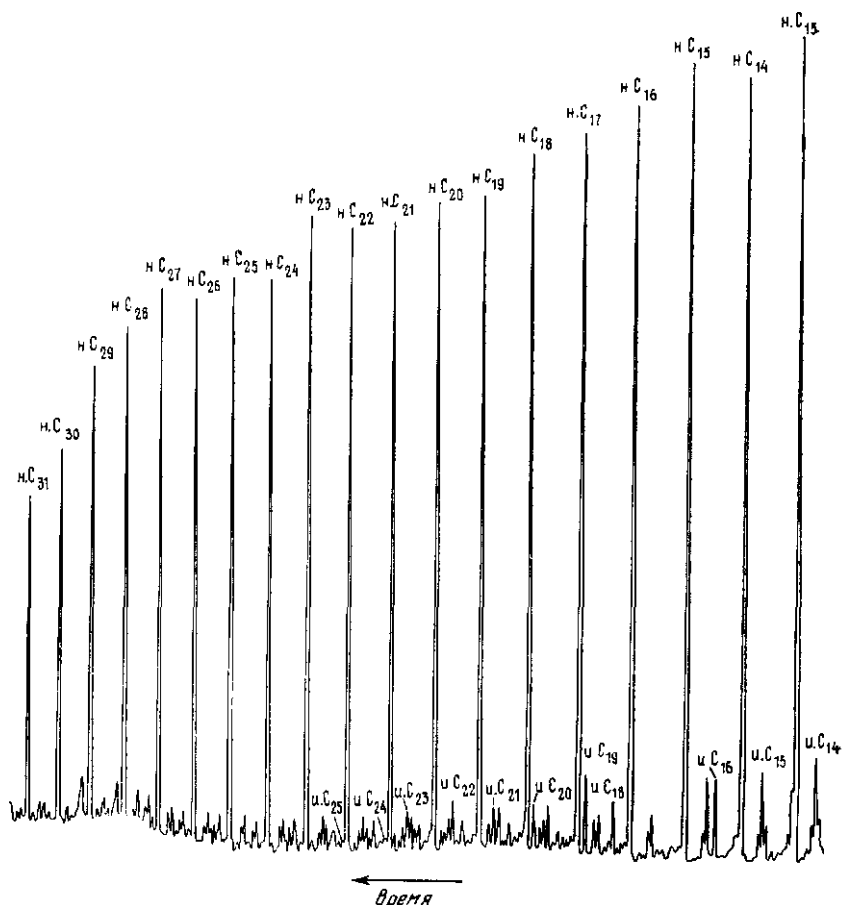


Рис. 5. Хроматограмма высокопарафинистой нефти типа А¹

Условия анализа те же, что и на рис. 1. и.С₁₄, и.С₁₅ и т. д. — пики соответствующих изопреноидных алканов

чтобы закончить обсуждение особенностей распределения нормальных алканов, отметим, что нами, как и в работе [5], не было найдено четких закономерностей в распределении четных и нечетных углеводородов в нефтях. Значения коэффициента нечетности ($K_{\text{неч}}$) колеблются в зависимости от типа нефти и ее фракционного состава в пределах 0,9—1,1 и вряд ли могут быть использованы для каких-либо генетических или катагенетических построений. По сравнению с другими каустобиолитами и рассеянным органическим веществом нефть — продукт сравнительно глубокого катагенного преобразования исходного вещества, поэтому значительные процессы деструкции исходного органического вещества снижают информативность $K_{\text{неч}}$. Впрочем, в ряде нефтей (преимущественно морского происхождения) устойчиво наблюдались повышенные концентрации н.п.н.

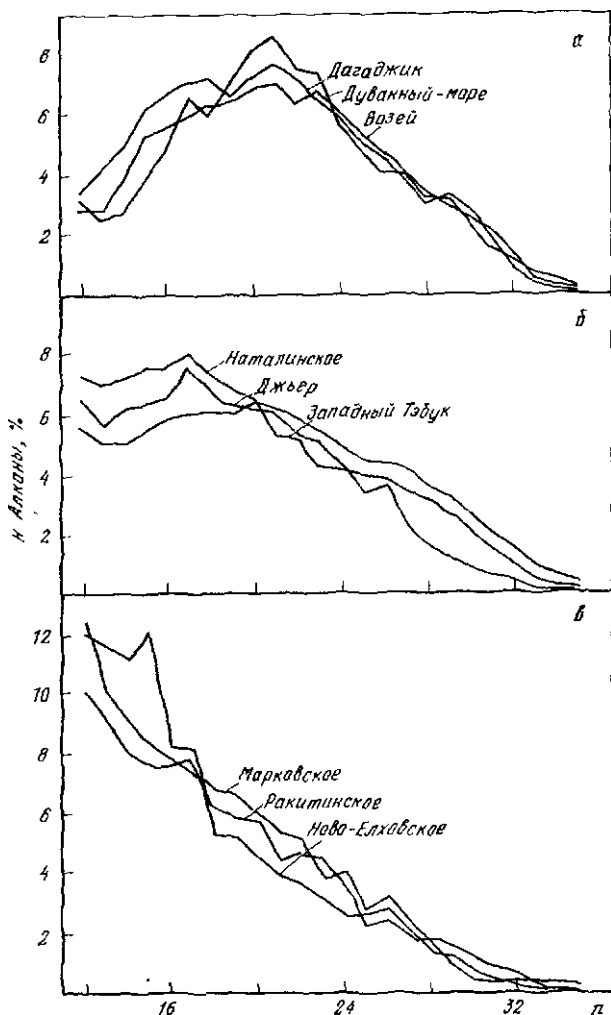


Рис. 6. Диаграммы распределения нормальных алканов в нефтях различных групп типа А¹

а — I группа, б — II группа, в — III группа; n — число атомов углерода в молекуле

тадекана и н.гептадекана ($K_{\text{неч}} = (n.C_{15} + n.C_{17})/2n.C_{18} = 1,1-1,15$). Этот признак может быть использован для оценки фациальной обстановки и типа исходного вещества [5]. Однако механизм образования повышенных концентраций н.пента- и н.гептадекана пока еще не совсем ясен. Во всяком случае, это не простое декарбоксилирование четных жирных кислот, так как при термическом крекинге высококипящих (состава C_{35} и выше) углеводородов тех же нефтей неизменно получались аналогичные соотношения н. C_{15} , н. C_{16} и н. C_{17} . Для оценки степени катагенеза органического веще-

ства континентального происхождения определение $K_{\text{неф}}$ лучше проводить по формуле $(n.C_{25} + n.C_{27})/2n.C_{26}$. Рассмотренные коэффициенты $K_{\text{неф}}$ могут быть применены с большим успехом, чем коэффициент CPI (carbon preference index) [6], при котором обычно учитывается соотношение целого ряда нечетных и четных гомологов (например, от C_{21} до C_{34}). Вместе с тем хотелось бы еще раз подчеркнуть, что все сказанное о $K_{\text{неф}}$ относится лишь к нефтям. Напротив, для алканов рассеянного органического вещества, а также для алканов катагенно незрелых углей и сланцев $K_{\text{неф}}$ играет исключительно большую роль, тем более что абсолютные величины этого коэффициента здесь достигают значений 3—5, а нередко и выше, т. е. представляют собой величины, совершенно несопоставимые с $K_{\text{неф}}$ нефтей.

Нефти типа A^2 по групповому составу соответствуют нафтенопарафиновым и парафино-нафтеновым нефтям. Содержание алканов по сравнению с нефтями типа A^1 несколько ниже и достигает значений 25—40%. Концентрация нормальных алканов колеблется в пределах 0,5—5%, а изопреноидов — в пределах 1—6%. Отличительной чертой большинства нефтей типа A^2 является значительное количественное преобладание изопреноидных алканов над нормальными ($K_i > 1$). Содержание последних на порядок меньше, чем в нефтях A^1 , хотя характер относительного распределения нормальных алканов сохраняется. Суммарная концентрация изопарафинов в 6—8 раз выше содержания нормальных алканов. Общая концентрация циклоалканов составляет 60—75%. Среди нафтенов по-прежнему преобладают моно- и бициклические углеводороды, хотя количество трицикланов несколько выше, чем в нефтях A^1 . Нефти типа A^2 встречаются не столь уж часто. Найдены они в кайнозойских и отчасти в мезозойских отложениях на глубинах, не превышающих 1500—2000 м. Общим хроматографическим признаком нефтей категории A^2 являются относительно невысокий фон («горб») на хроматограммах³ и одинаковый характер распределения нормальных, изопреноидных и монометилзамещенных алканов. В качестве типичных представителей нефтей A^2 могут служить нефти Южного Каспия (Сураханы, Нефтяные Камни, Дуванный-море), Западной Сибири (Самотлор, пласт AB^2 , Соленинское), Прикаспия (Кошкар, Каламкас, Кара-Тюбе) и др.

Для нефтей категории A можно рекомендовать использование коэффициента $H_{\text{ф}}$ (учитывающего нафтеновый фон), представляющего собой на хроматограммах соотношение суммы высот пиков $n.C_{17} + n.C_{18}$ к высоте нафтенового фона (ϕ) в местах элюирования данного пика (расстояние от нуля прибора до основания пика нормального алкана), вычисленного из соотношения $H_{\text{ф}} = (n.C_{17} + n.C_{18})/\phi$. (Название «нафтеновый фон», или «горб», — чисто услов-

³ Отметим, что достаточно заметный фон на хроматограммах является характерным признаком нефтей. Этот элемент обычно мал или вовсе отсутствует при ГЖХ углеводородов, выделяемых из объектов слабой степени катагенеза (например, бурые угли, рассеянное органическое вещество и пр.).

ное, так как нефтеный фон содержит определенные количества разветвленных алканов и ароматических углеводородов.)

Значения H_f колеблются в пределах 4—70 (чаще всего в пределах 6—15) для нефтей типа A^1 и в пределах 0,1—6 (чаще 0,5—4) для нефтей типа A^2 .

Понятно, что величина H_f связана с относительными концентрациями нормальных алканов и может служить дополнительной характеристикой рассматриваемых нефтей.

Нефти типа B^2 соответствуют нефтям парафино-нафтового и особенно нафтового оснований. Среди насыщенных углеводородов преобладают циклоалканы, содержание которых изменяется от 60 до 75%. Среди циклоалканов, как правило, преобладают моно-, би- и трициклические углеводороды. Алкановые же углеводороды, содержание которых колеблется в пределах 5—30%, представлены главным образом только разветвленными структурами. Небольшое количество нормальных алканов найдено только с помощью молекулярных сит или путем термической диффузии. На хроматограммах нефтей пики нормальных алканов не проявляются, так как их суммарная концентрация не превышает десятых долей процента. Концентрация изопреноидов 0,5—6% на фракцию 200—430° С.

Распределение изопреноидных алканов C_{14} — C_{25} в большей части нефтей B^2 такое же, как и в нефтях A^1 и A^2 , хотя встречаются нефти B^2 с нетипичным распределением изопреноидов. Например, в нефтях Норио и Анастасиевско-Троицкого месторождения (IV горизонт) почти полностью отсутствуют пики пристана и фитана, но высоки концентрации изопреноидов C_{14} — C_{16} . Отличительной чертой нефтей типа B^2 является отсутствие на хроматограммах пиков метилзамещенных алканов.

Нефти типа B^2 встречаются чаще, чем нефти A^2 , и распространены в основном в кайнозойских отложениях на глубинах 1000—1500 м. Типичными представителями таких нефтей являются нефти Грузии (Норио, Мирзаани), Северного Кавказа (Старо-Грозненское, Анастасиевско-Троицкое) и др.

Нефти типа B^1 по групповому составу относятся к нефтям нафтового или нафто-ароматического основания. Они, как правило, содержат мало легких фракций. Характерной чертой нефтей этого типа является полное отсутствие нормальных и изопреноидных алканов и малое количество других разветвленных алканов (4—10%). Среди циклоалканов наблюдается преобладание бициклических над моноциклическими углеводородами. Нефти типа B^1 чаще распространены в кайнозойских отложениях многих нефтегазоносных бассейнов Советского Союза на глубинах 500—1000 м. Наиболее характерными нефтями являются нефти Южного Каспия и Севера Западной Сибири (месторождения Грязевая Сопка, Сураханы, Балаханы, Русское и др.). По классификации Карцева [12], они относятся к кайнотипным нефтям.

На рис. 7 представлено среднестатистическое распределение нефтей различных химических типов по глубине залегания и по геологическому возрасту вмещающих пород (последний показатель

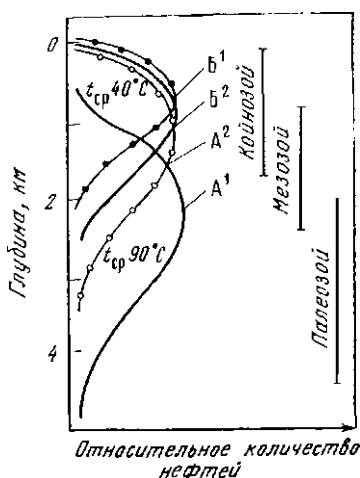


Рис. 7. Среднестатистическое распределение нефтей различных химических типов по глубине залегания и по возрасту вмещающих отложений

щей массы нефтей типа A^1 характерны пластовые температуры выше $90^\circ C$. Имеются, конечно, и отклонения от этих общих закономерностей изменения типов нефтей с изменением глубины, однако количество таких исключений невелико и ограничивается отдельными районами. Так, найдены единичные нефти с низким содержанием алканов на глубинах свыше 1500 м и, наоборот, нефти с высоким содержанием алканов, залегающие сравнительно неглубоко. Например, нефть месторождения Курсай в Прикаспии, находящаяся на глубине 4410 м, имеет химический тип B^1 ; в Сивинском месторождении (Волго-Урал) на глубине 2806 м найдена нефть типа B^2 . На Тиховском месторождении на глубинах 800 м — нефть типа A^1 , а на месторождении Дуванн-море (Южный Каспий) на глубине 3900 м — нефть типа A^2 . Как уже отмечалось, влияние геологического возраста вмещающих пород на углеводородный состав нефти проявляется менее отчетливо, что, впрочем, уже неоднократно отмечалось в литературе [5, 16, 17].

В целом независимо от геологического возраста вмещающих пород, как правило, с увеличением глубины залегания нефтей наблюдается постепенный переход от нефтей типа B^1 к нефтям типа A^1 . Закономерности изменения суммарного содержания алканов и отдельно содержания нормальных и изопреноидных алканов представлены на рис. 8. Однако эта последняя закономерность проявляется не столь четко. Для большинства исследованных нефтей увеличение глубины залегания, а следовательно и ужесточение современных термобарических условий, сопровождается увеличением содержания алканов. Особенно резко их содержание возрастает до глубин 2000 м. Затем темп роста замедляется (рис. 8, а). При этом

менее коррелятивен). Здесь отчетливо наблюдается ярко выраженная зональность: максимум залежей нефтей типов A^2 , B^2 и B^1 приурочен к верхней зоне и находится в пределах глубин 500—1500 м, что соответствует, как правило, гипергенной зоне. Нефти типа A^1 становятся преобладающими на глубинах свыше 2000 м. Такое зональное распределение нефтей отмечается иногда не только по разрезу, но и в пределах одной залежки.

Весьма важным является тот факт, что распределение нефтей различных химических типов имеет строгие температурные границы, что явно свидетельствует о важном значении температурных условий в геохимическом превращении нефтей (см. далее главу 6). Нефти типов A^3 , B^2 и B^1 располагаются обычно в области средних температур (40 — $70^\circ C$), в то время как для подавляю-

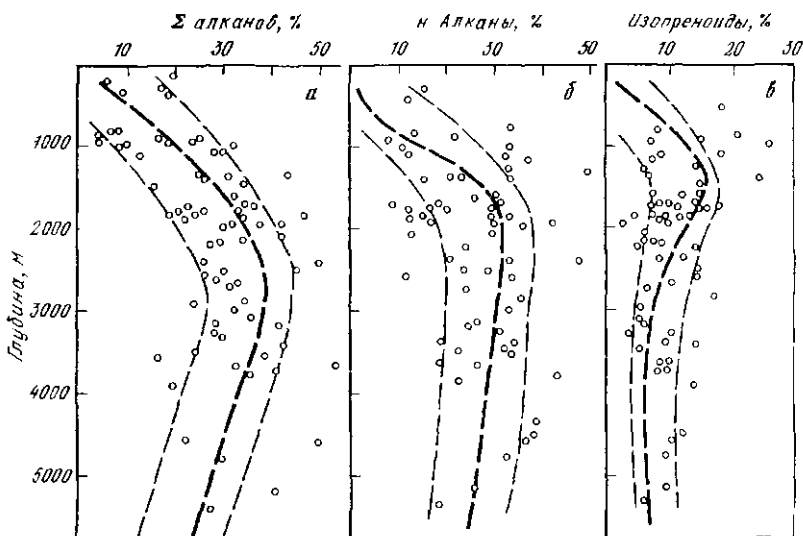


Рис. 8. Зависимость суммарного содержания алканов (а), а также отдельно нормальных (б) и изопреноидных (в) алканов от глубины залегания нефтей

происходит и закономерное изменение в составе нормальных и изопреноидных алканов. Как видно из рис. 8, б, в нефтях, залегающих до глубин 500—600 м, нормальные алканы обычно отсутствуют, а начиная с глубины 800 м наблюдается резкое увеличение их концентрации, которое имеет место примерно до глубины 2000 м. Дальнейшее повышение глубины не приводит к существенным изменениям. Для изопреноидных алканов наблюдается вначале возрастание их концентраций от следовых количеств до максимальных значений, причем этот максимум расположен (по глубине залегания) ранее максимума концентрации нормальных алканов. Затем в интервале глубин 1500—2000 м отмечается спад (примерно в 2 раза) их концентрации, а дальнейшее увеличение глубины залегания уменьшает концентрацию изопреноидов уже менее существенно. Отмеченная закономерность была найдена также в работе [18].

Причины всех этих изменений достаточно сложны. Здесь происходит как новообразование этих углеводородов за счет процессов деструкции, так и их разрушение в результате процессов биodeградации. Подробнее все эти факторы будут рассмотрены далее в главах 5 и 6. Представленные здесь схематические описания классификации (химической типизации) нефтей и методы исследования, на которых они основаны, достаточно широко используются в научной литературе. Так, например, в монографии [5] для характеристики различных нефтей обычно приводятся либо хроматограммы исследованных нефтей, либо диаграммы количественного распределения нормальных и изопреноидных алканов в соответствии с их молекулярной

массой (числом атомов углерода в молекуле). Конечно, предлагаемая химическая типизация нефтей не свободна от недостатков. В частности, нет отдельного типа для высокоароматических нефтей, содержащих во фракции $200-430^{\circ} \geq 50\%$ ароматических углеводородов. Правда, таких нефтей встречено нами не так уж много (приблизительно 10—12 нефтей из 400 исследованных), а их хроматограммы отвечали обычным хроматограммам нефтей A^1 , A^2 , B^2 и B^1 .

В заключение хотелось бы отметить, что разработанный нами способ химической типизации предназначен главным образом для геохимических исследований. В то же время эта схема интересна и для химической переработки нефти, так как дает достаточно полное представление о содержании углеводородов тех или иных групп и о возможных путях и направлениях дальнейшего использования отдельных нефтей. Так, например, нефти категории В могут служить базой для получения высококачественных смазочных масел и др.

СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЯХ

(нафтенный паспорт)

Нафтеновые углеводороды, составляющие значительную часть высококипящих фракций любой нефти, изучены явно недостаточно, что объясняется сложностью их состава. Большое число структурных и пространственных изомеров невозможно полностью идентифицировать на индивидуальном уровне, хотя в этом направлении уже достигнуты заметные успехи (см. главу 3). Наиболее важным структурно-групповым методом исследования нафтенос является масс-спектрометрическое определение концентраций цикланов, содержащих от 1 до 5 циклов в молекуле. Относительное концентрационное распределение нафтенос в зависимости от числа циклов в молекуле будет называться нами далее нафтенным паспортом. Данные о нафтенном паспорте приводились уже в табл. 1, однако из-за большого числа цифр их трудно интерпретировать. Поэтому дополнительно нафтенные паспорта нефтей различных нефтяных регионов представлены нами на рис. 9 и 10 в виде диаграмм. Заштрихованные на диаграммах участки соответствуют областям изменения нафтенных паспортов для нефтей указанных регионов.

Характер нафтенных паспортов изученных нефтей весьма разнообразен, и для каждого исследованного района имеются свои определенные особенности. Так, например, в нефтях Южного Каспия (см. рис. 10) в количественном отношении преобладают би- и тетрациклические нафтенные углеводороды, что не наблюдается в нефтях других регионов. Сопоставление нафтенных паспортов нефтей различных регионов позволяет выявить в них черты сходства и различия. Отметим также большие исследования по нафтенным паспортам

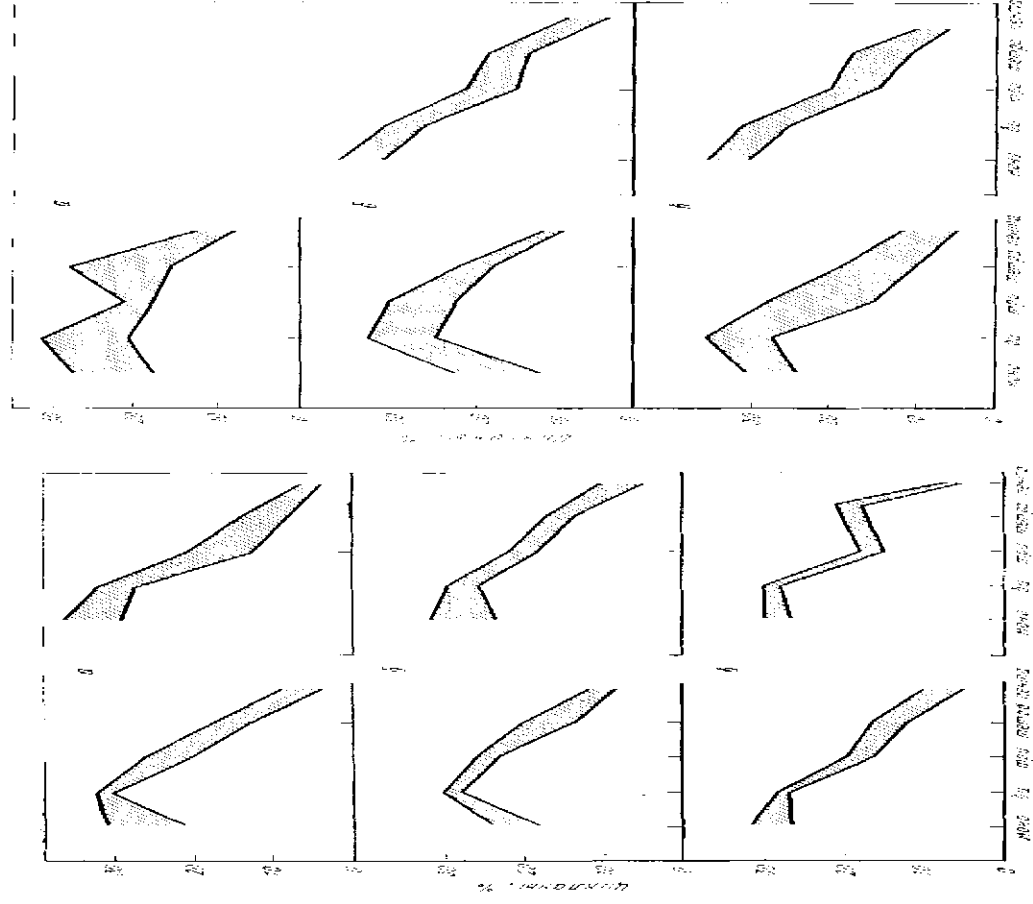


Рис. 9. Направлене поширення фразми 20-40% С листяї різних місцевостей

а — Тихино-Поворозький національний заказник, б — Національний заказник, в — Дніпро-Дністрівський заказник, д — Дністр, е — Дніпро-Дністрівський заказник, ж — Дніпро-Дністрівський заказник

Рис. 10. Направлене поширення фразми 20-40% С листяї різних місцевостей

а — Дніпро-Дністрівський заказник, б — Національний заказник, в — Дніпро-Дністрівський заказник

нефтей, опубликованные в работе [12]. В качестве общей закономерности можно отметить частое преобладание моно- и бицикланов над остальными нафтенами. В среднем для большинства нефтей на долю этих углеводородов приходится 50—60% от суммарного содержания нафтенов, в то время как пентациклических структур в нефтях не более 10%. Основное различие нафтенowych паспортов нефтей заключается главным образом в характере распределения моно- и бициклических нафтенов. Встречаются нефти, в которых концентрация этих цикланов одинакова, есть нефти с преобладанием моноциклических нафтенов, в то время как у нефтей с низким содержанием нормальных алканов, как правило, наблюдается обратная картина, т. е. преобладают бициклические структуры. Концентрация полициклических углеводородов обычно почти во всех нефтях убывает с ростом числа циклов в молекуле.

Характерно, что в каждом исследованном регионе или на отдельных участках некоторых регионов нефти различного химического типа имеют достаточно близкие соотношения концентраций моно-, би-, три-, тетра- и пентацикланов. Более того, было обнаружено, что нефти близко расположенных месторождений с одинаковым соотношением пристан/фитан имеют и идентичные нафтеновые паспорта. Отсюда следует, что относительное распределение цикланов с различным числом циклов в молекуле (для генетически связанных нефтей) не зависит от суммарного содержания нафтенов. Установленная особенность имеет важное значение для выявления причин и закономерностей образования нефтей различных химических типов. Нафтеновые углеводороды по сравнению с алканами характеризуются большим постоянством состава и сохраняют генетические признаки, обусловленные особенностями исходного органического вещества и условиями его преобразования в нефтяные углеводороды.

При изучении изменения содержания нафтенowych углеводородов с глубиной залегания основные изменения в концентрации нафтенов, как и алканов, наблюдались на глубинах, не превышающих 2000 м. На больших глубинах состав нефтей меняется значительно меньше. Весьма любопытно изменение нафтенового паспорта с глубиной залегания. Оказалось, что для отдельных регионов с разными этажами нефтеносности практически во всех многопластовых месторождениях у нефтей разного химического состава, залегающих на разных глубинах, но генетически (по соотношению пристан/фитан) между собой связанных, нафтеновые паспорта идентичны.

Данные табл. 3 иллюстрируют идентичность нафтенowych паспортов генетически связанных нефтей различных химических составов на примере нефтей некоторых месторождений Советского Союза.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что нафтеновый паспорт унаследован нефтью от исходного органического вещества и определяется также литолого-фациальными условиями его преобразования. Как соотношение пристан/фитан, так и нафтеновый паспорт можно использовать в качестве дополнительных критериев для установления генетических связей нефтей.

Таблица 3. Ориентировочное распределение массовых долей углерода по фракциям 20-200 С в нефтях эфирных остатков

Материал	Температура, °С	Массовый состав, %				Нормированный состав, %				Среднее значение, %			Анализ				
		C ₁₀ -C ₂₀				C ₂₀ -C ₄₀				C ₄₀ -C ₆₀							
		C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀	C ₂₅	C ₂₀	C ₂₅	C ₃₀	C ₃₅	C ₄₀	C ₄₅	C ₅₀					
Керосин	250	1,5	1,0	2,0	2,0	2,1	1,2	18,8		5,1	43,6	38,9	48,6	12,5	12,1	21,5	
	170	1,5	2,1	1,5	2,1	2,6	2,7	19,6		1,1	30,3	29,7	30,2	33,7	3,6	21,3	
Дизельное	360	1,0	0,5	0,5	2,0	2,3	1,6	19,1		8,7	55,8	41,2	35,1	40,7	12,9	33,6	32,2
	300	1,5	1,5	0,8	2,0	2,6	2,9	20,2	17,6	7,3	43,0	26,3	29,9	43,2	46,9	2,8	21,2
	200	1,5	—	—	2,5	2,0	1,7	19,6		8,2	32,0	48,1	34,9	31,8	13,3	—	32,1
	200	1,0	0,8	0,5	2,5	2,3	1,5	18,7		6,9	48,1	51,5	46,4	39,2	13,4	8,5	19,9
Навозное	170	0,5	0,5	0,5	2,0	2,6	2,1	15,4	15,9	7,1	22,1	47,6	16,3	43,5	13,2	19,5	4,9
	120	0,35	0,5	0,7	2,0	2,3	1,6	19,2		3,6	41,6	30,1	11,2	43,8	12,9	3,7	36,9
	170	2,1	0,5	1,4	3,5	2,2	2,1	17,5		6,5	26,2	63,5	39,1	37,2	4,7	3,1	17,1
	130	—	2,1	0,9	2,3	3,2	1,5	15,4		7,2	43,9	33,2	48,6	38,7	12,7	7,5	36,4
Дизельное	360	1,0	0,8	0,5	2,0	2,3	2,1	21,8		10,6	44,5	36,5	—	—	—	—	14,5
	300	1,5	3,2	1,2	3,6	2,3	1,5	18,7		4,5	40,6	30,4	35,1	31,3	13,6	4,3	35,1
Зал. Топк	1465	1,08	0,75	3,8	2,5	3,9	17,3	13,2		7,9	53,6	40,4	38,0	39,5	12,5	13,4	26,2
	1377	1,08	2,1	2,0	2,6	3,5	1,6	11,6		5,2	43,9	33,1	47,7	41,4	40,9	9,5	34,4
Бензин	1265	0,55	0,5	0,2	2,5	3,6	2,9	20,2		6,8	40,7	29,3	44,7	42,1	33,2	22,5	38,2
Магнетитовый	80	0,02	—	—	2,9	3,5	2,5	11,9		3,4	26,3	63,2	26,1	46,5	15,4	—	36,8
Дизельное	360	1,5	1,6	2,3	2,4	2,5	2,5	20,2		9,7	58,2	4,8	39,8	29,1	10,1	6,1	42,1
	300	1,5	2,7	1,2	19,1	22,8	21,2	22,6		14,1	33,5	68,7	38,2	47,3	14,1	7,1	24,2
	350	1,43	0,5	1,1	19,4	21,6	2,5	23,5		11,1	25,3	74,5	26,5	31,1	12,4	6,1	39,2
	340	1,46	1,1	7,2	2,2	22,9	2,2	21,0		10,4	29,5	61,5	37,0	49,6	13,4	12,8	26,7

Таким образом, следует отметить единый характер изменения углеводородного состава нефтей многопластовых месторождений для различных регионов. При этом необходимо обратить внимание на то, что содержание нормальных и изопrenoидных алканов в отличие от содержания нафтеновых углеводородов более чутко реагирует на изменение геохимических условий залегания нефтей.

Обобщая итоги рассмотренного, следует еще раз отметить существование двух зон, где изменение нефтей протекает с разной интенсивностью. Первая, верхняя зона охватывает интервал глубин от дневной поверхности до 1800—2000 м. В этой зоне встречаются наиболее разнообразные по составу нефти, часто залегающие на одинаковых глубинах. Вторая, нижняя зона располагается на глубинах около или выше 2000 м и характеризуется более однородными по составу нефтями; изменение состава нефтей с изменением глубины здесь менее значительно.

Выделенные зоны по характеру изменения реликтовых алканов совпадают с хорошо известными зонами гипер- и катагенеза, существование которых в земной коре неоднократно обсуждалось в работах Н. Б. Вассоевича, В. А. Успенского, А. Ф. Добрянского, А. И. Богомолова, А. А. Карцева, А. Г. Габриэляна, Б. Тиссо, Д. Вельте и других геохимиков.

Подробные экспериментальные данные о характере и причинах изменения углеводородного состава нефтей в этих зонах будут рассмотрены нами далее в главе 6.

Добавим также, что большой материал по региональной характеристике химического и индивидуального состава нефтей различных месторождений Советского Союза содержится в книге [19].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Наметкин С. С.* Химия нефти. 3-е изд. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 800
2. *Добрянский А. Ф.* Химия нефти. Л.: Гостонтехиздат, 1961. 223 с.
3. *Конторович А. Э., Стасова О. Ф.* Типы нефтей осадочной оболочки земли. — Геология и геофизика, 1978, № 8, с. 3—13.
4. *Вассоевич П. Б., Бергер М. Г.* К наименованию нефтей и их фракций по углеводородному составу. — Геология нефти и газа, 1968, № 12, с. 38—41.
5. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
6. *Соколов В. А.* Процессы образования и миграции нефти и газа. М.: Недра, 1965. 276 с.
7. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами: Пер. с англ./Под ред. А. Вайсбергера. М.: Химия, 1967. Кн. 1. 531 с.
8. *Забродина М. Н., Арефьев О. А., Макушина В. М., Петров Ал. А.* Химические типы нефтей и превращение нефтей в природе. — Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 280—289.
9. *Петров Ал. А.* Химия алканов. М.: Наука, 1974. 243 с.
10. *Полякова А. А.* Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. М.: Недра, 1973. 181 с.
11. *Сафонова Г. И.* Реликтовые структуры в углеводородах нефтей различных стратиграфических подразделений. М.: Недра, 1980. 260 с.
12. *Карцев А. А.* Основы геохимии нефти и газа. М.: Недра, 1978. 279 с.

13. Мартин Р., Уинтерс Дж., Уильямс Дж. Распределение углеводородов в составе нефти и ее генезис. — В кн.: Новые исследования в области генезиса нефти и газа. М.: ЦНИИТЭнефтегаз, 1964, с. 38—78.
14. Philippi G. T. On the depth, time and mechanism of origin of the heavy to medium-gravity naphthenic crude oils. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1977, vol. 41, p. 33—52.
15. Гусева А. П., Лейфман И. Е., Вассович Н. Б. К биогеохимии липидов, липоидов, родственных полимерных соединений. — В кн.: Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1976, с. 25—56.
16. Андреев П. Ф., Богомолов А. И., Добрянский А. Ф., Карцев А. А. Превращение нефти в природе. Л.: Гостоптехиздат, 1958. 416 с.
17. Химия нефти и газа/Под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. Л.: Химия, 1981. 359 с.
18. Солодков В. К., Галкина Г. А., Драгунская В. С., Камьянов В. Ф. О геохимии алканов нефти. — Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1977, № 4, с. 81—84.
19. Каталог параметров региональной характеристики химического и индивидуального состава нефтей Советского Союза /Под ред. С. П. Максимова, Т. А. Ботневой. М.: Недра, 1981. 294 с.

В предыдущей главе были рассмотрены некоторые групповые характеристики нефтей. Настоящая глава, как и две следующие, посвящена индивидуальным углеводородам нефтей, т. е. содержит результаты работ, выполненных на молекулярном уровне. Все полученные ниже данные были достигнуты с применением наиболее современных методов исследования, таких, как ГЖХ с использованием капиллярных колонок и программирования температуры и хромато-масс-спектрометрии с компьютерной обработкой и реконструкцией хроматограмм по отдельным характеристическим фрагментным ионам (масс-фрагментография или масс-хроматография). Широко использовались также спектры ЯМР на ядрах ¹³C. Большинство рассматриваемых далее нефтяных углеводородов было получено также путем встречного синтеза в лаборатории. При этом применялись как обычные методы синтеза, так и каталитический синтез, приводящий к получению хорошо разделяемых смесей близких по структуре углеводородов, строение которых устанавливалось спектрами ЯМР на ядрах ¹³C. Идентификация любого углеводорода в нефтях считалась доказанной, если пики на хроматограммах (чаще всего использовались две фазы) совпадали, а масс-спектры этого пика и модельного (эталонного) углеводорода были при этом идентичны.

В настоящей главе основное внимание будет уделено алканам с реликтовой структурой, особенно углеводородам изопреноидного типа строения. Напомним, что вопросы стереохимии алканов, синтеза и термодинамической устойчивости этих соединений, а также вопросы анализа алканов в нефтях были подробно изложены нами в монографии [4].

Вначале, однако, рассмотрим некоторые методические вопросы анализа углеводородов ряда метана в нефтях. Поскольку алканы присутствуют во всех без исключения нефтяных фракциях, то методы их исследования являются одновременно и методами исследования углеводородов нефти вообще. Наиболее мощным и наиболее информативным методом исследования алканов является ГЖХ.

ГАЗО-ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В АНАЛИЗЕ АЛКАНОВ

Современные схемы анализа нефтяных углеводородов (на молекулярном уровне) предусматривают предварительное разделение нефтей на две или три фракции с различными температурами кипения.

¹ Газообразные алканы C₁—C₄ подробно рассмотрены в ряде книг [1—3].

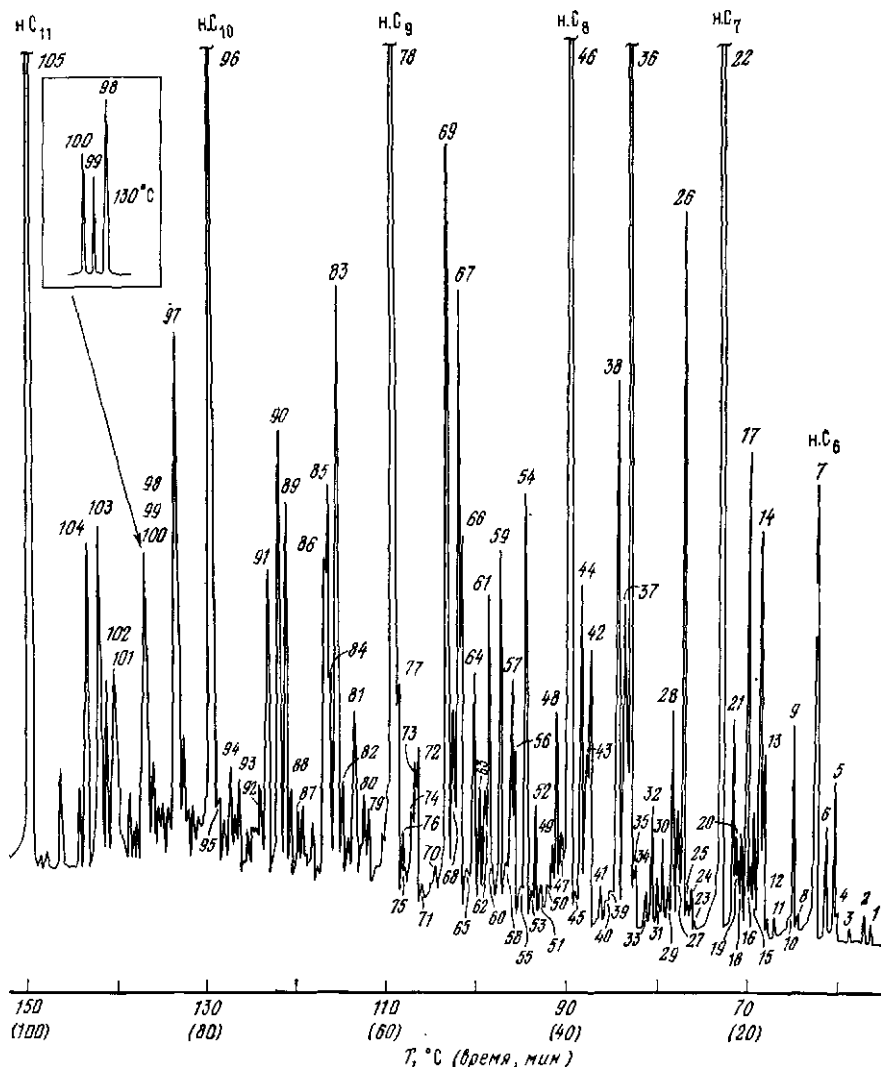


Рис. 11. Хроматограмма смеси насыщенных углеводородов C_3 — C_{11} сургутской нефти

Обозначения пиков приведены в тексте.

Капillaryная колонка 100 м, сквалан; линейное программирование температуры $50^\circ \rightarrow 1^\circ/\text{мин}$

Затем в каждой из фракций проводится разделение (жидкостная хроматография на силикагеле) на парафино-нафтеновые (насыщенные) и ароматические углеводороды. Последние, особенно в высококипящих фракциях, в зависимости от поставленной задачи рекомендуется разделять (также путем жидкостной хроматографии с использованием оксида алюминия) на моно-, би- и полиароматические углеводороды.

Фракция I (н. к. — 200° С). Углеводороды состава C₅—C₁₁. Анализ проводится на капиллярной колонке со скваланом эффективностью 80—100 тыс. т. т. Применяется режим линейного программирования температуры (скорость подъема 1°/мин). Начальная температура 50° С. Конец анализа (момент выхода н.удекана) — 150° С. Давление на входе в колонку выбирается в зависимости от типа колонки (выход н.декана 130° С, н.лонана 140° С и т. д.).

На рис. 11 приведена типичная хроматограмма бензина (насыщенные углеводороды) парафинистой нефти (тип А¹). Аналогичный анализ бензинов нафтенных нефтей более сложен и возможен лишь для фракций, выкипающих не выше 150° С (C₅—C₉). На рис. 12 в качестве примера приведена хроматограмма насыщенных углеводородов C₅—C₉, выделенных из нефти типа Б². Следует обратить внимание на необычное распределение алканов по типу строения и главным образом на высокие концентрации геминальных и вицинально замещенных структур.

Обозначения пиков к рис. 11 и 12 приведены ниже:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1 — изопентан | 34 — 2,3-диметилгексан |
| 2 — н.пентан | 35 — 2,3,3-триметилпентан — |
| 3 — 2,2-диметилбутан | + 2-метил-3-этилпентан |
| 4 — циклопентан | 36 — 2-метилгептан |
| 5 — 2-метилпентан + 2,3-диметил- | 37 — 4-метилгептан } 1,1,2-триме- |
| бутан | тилциклопентан |
| 6 — 3-метилпентан | 38 — 3-метилгептан — 3-этилгексан |
| 7 — н.гексан | 39 — 1,2,4-триметилциклопентан- |
| 8 — 2,2-диметилпентан | цис, транс |
| 9 — метилциклопентан | 40 — 1,2,4-триметилциклопентан- |
| 10 — 2,4-диметилпентан | цис, цис + 2,2,5-триметилгек- |
| 11 — 2,2,3-триметилбутан | сан |
| 12 — 3,3-диметилпентан | 41 — 1,2,3-триметилциклопентан- |
| 13 — циклогексан | цис, транс |
| 14 — 2-метилгексан | 42 — 1,3-диметилциклогексан- |
| 15 — 2,3-диметилпентан | цис + 1,4-диметилциклогек- |
| 16 — 1,1-диметилциклопентан | сан-транс |
| 17 — 3-метилгексан | 43 — 1,1-диметилциклогексан + |
| 18 — 1,3-диметилциклопентан-цис | + 1-метил-3-этилциклопеп- |
| 19 — 3-этилпентан | тан-цис |
| 20 — 1,3-диметилциклопентан- | 44 — 1-метил-3-этилциклопентан- |
| транс | транс + 1-метил-2-этилцик- |
| 21 — 1,2-диметилциклопентан- | лопентан-транс |
| транс | 45 — 1-метил-1-этилциклопентан |
| 22 — н.гептан | 46 — н.октан |
| 23 — 2,2-диметилгексан | 47 — 1,2,3,4-тетраметилцикло- |
| 24 — 1,2-диметилциклопентан-цис | пентан-транс, транс, транс |
| 25 — 1,1,3-триметилциклопентан | 48 — 1,2-диметилциклогексан- |
| 26 — метилциклогексан + 2,5-диме- | транс |
| тилгексан | 49 — 1,3-диметилциклогексан- |
| 27 — 2,4-диметилгексан | транс + 1,4-диметилцикло- |
| 28 — этилциклопентан | гексан-цис |
| 29 — 2,2,3-триметилпентан | 50 — 2,3,5-триметилгексан |
| 30 — 1,2,4-триметилциклопентан- | 51 — 2,2-диметилгептан + |
| транс, цис | + 1,1,2,4-тетраметилцикло- |
| 31 — 3,3-диметилгексан | пентан-транс + -цис |
| 32 — 1,2,3-триметилциклопентан- | 52 — 2,4-диметилгептан |
| транс, транс | 53 — 2-метил-4-этилгексан |
| 33 — 2,3,4-триметилпентан | 54 — 2,6-диметилгептан |

- 55 — 1,1-диметил-3-этилциклопентан
 56 — 2,5-диметилгептан
 57 — 3,5-диметилгептан + пропициклопентан
 58 — 1,2-диметилциклогексан-*цис*
 59 — этилциклогексан
 60 — 1,4-диметил-2-этилциклопентан-*транс, цис*
 61 — 1,1,3-триметилциклогексан + 1,4-диметил-2-этилциклопентан-*транс, транс* + 1,3-диметил-1-этилциклопентан
 62 — 1,1,4-триметилциклогексан + 1,3,5-триметилциклогексан-*цис, цис* + 1,3-диметил-2-этилциклопентан-*транс, транс*
 63 — 1,2-диметил-3-этилциклопентан-*транс, транс*
 64 — 2,3-диметилгептан
 65 — 4-этилгептан
 66 — 4-метилоктан
 67 — 2-метилоктан
 68 — 1,2,4-триметилциклогексан-*транс, цис* + 3-этилгептан
 69 — 3-метилоктан
 70 — 1,2-диметил-3-этилциклопентан-*транс, цис*
 71 — 1,2-метил-3-этилциклопентан-*цис, транс*
 72 — 1-метил-2-пропилциклопентан-*транс*
 73 — 1,2,3-триметилциклогексан-*транс, транс* + 1-метил-3-пропилциклопентан-*цис*
 74 — 1-метил-3-пропилциклопентан-*транс*
 75 — 1,1,2-триметилциклогексан
 76 — 1,2-диэтилциклопентан-*транс* + 1,1,3,5-тетраметилциклогексан-*цис*
 77 — 1-метил-3-этилциклогексан-*цис*
 78 — н.нонан + 1-метил-4-этилциклогексан-*транс*
 79 — 1-метил-2-этилциклогексан-*транс*
 80 — 2,4-диметилоктан
 81 — 2,5-диметилоктан + 1,1,3,4-тетраметилциклогексан-*транс*
 82 — изопропилциклогексан + 2,7-диметилоктан
 83 — 2,6-диметилоктан
 84 — бутилциклопентан + 3,6-диметилоктан
 85 — пропилциклогексан
 86 — 2-метил-3-этилгептан
 87 — 4-этилоктан + 2,3-диметил-1-этилциклогексан
 88 — 5-метилнонан
 89 — 4-метилнонан
 90 — 2-метилнонан + 3-этилоктан
 91 — 3-метилнонан
 92 — 1,4-диметил-2-этилциклогексан-*транс, цис*
 93 — 1-метил-2-бутилциклопентан-*транс*
 94 — 1-метил-3-изопропилциклогексан-*цис*
 95 — 1-метил-4-изопропилциклогексан-*транс*
 96 — н.декан
 97 — 2,6-диметилнонан
 98—100 — 3,7-диметилнонан + амилциклопентан + бутилциклогексан (тройной пик 98—100 хорошо разделяется в изотермическом режиме на той же колонке при 130° С)
 101 — 5-метилдекан
 102 — 4-метилдекан
 103 — 2-метилдекан
 104 — 3-метилдекан
 105 — н.ундекан

Падежная качественная расшифровка хроматограмм была выполнена при помощи добавки эталонных углеводородов и хромато-масс-спектрометрии. При воспроизведении этих работ можно воспользоваться индексами удерживания разветвленных алканов, приведенных в конце этой главы в табл. 20. Использование значений индексов удерживания для анализа алканов нефтей всегда удобно, так как нормальные алканы обычно имеются в большинстве нефтей и доступны как эталоны. Опыт работы показал, что значения индексов удерживания разветвленных алканов достаточно хорошо воспроизводимы и мало зависят от условий хроматографирования, чего, к сожалению, нельзя сказать об индексах удерживания цикланов и ароматических углеводородов.

Из приведенной расшифровки состава фракции (н. к. — 200° С) видно, что некоторые пики являются составными, включающими два,

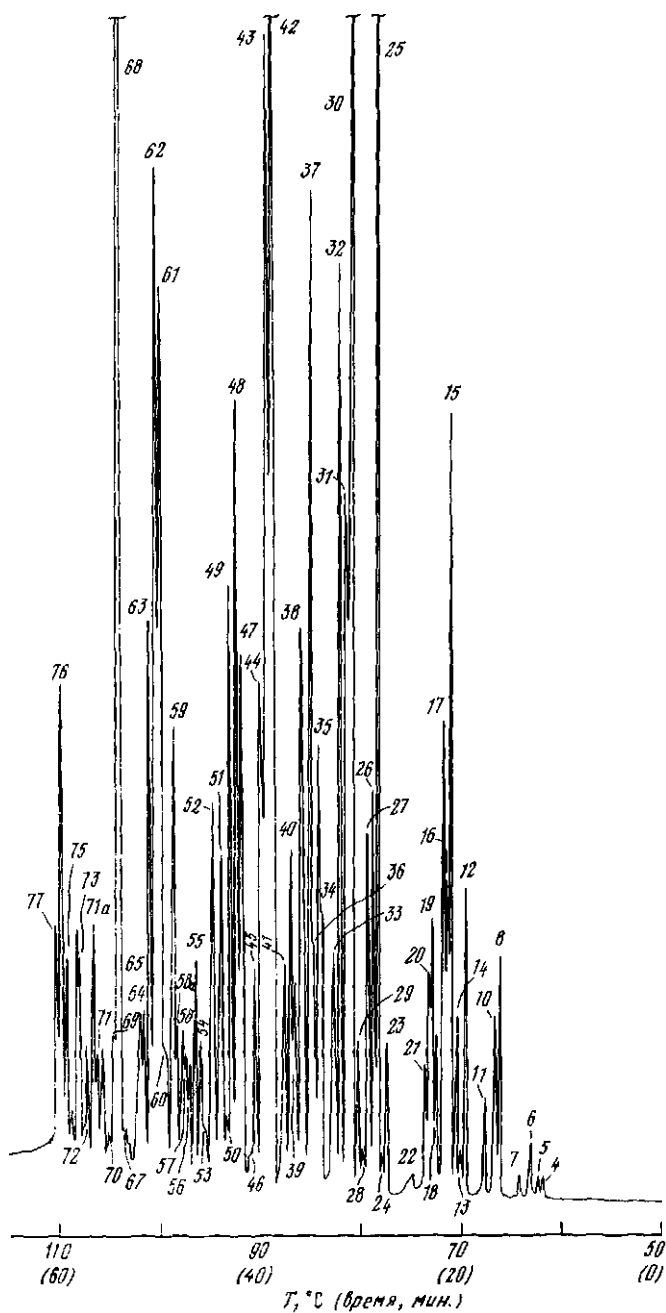


Рис. 12. Хроматограмма смеси насыщенных углеводородов нефти Апастасиевско-Троицкого месторождения

Условия анализа и обозначения пиков те же, что и на рис. 11

а иногда и три компонента. Для разделения того или иного составного пика необходимо изменить условия анализа. При этом следует помнить, что повышение давления на входе в колонку будет сопровождаться относительно более поздним элюированием алканов по сравнению с цикланами. Понижение давления приведет к обратному эффекту. Можно также рекомендовать различные изотермические режимы, рассмотренные в работе [5]. В дублетных пиках парафинистой (сургутской) нефти первыми всюду указаны преобладающие компоненты.

Фракция II (200—430° С). Углеводороды состава C_{12} — C_{27} . Анализ проводится на капиллярной колонке с апиезоном эффективностью 40—60 тыс. т. т. Газ-носитель водород (применение водорода всегда предпочтительнее при высокотемпературной ГЖХ, так как предохраняет неподвижную фазу от окисления). Начальная температура программы 100° С, конец 300—310° С. Скорость подъема 2°/мин. В этом интервале, кроме, конечно, нормальных алканов, определяются монометилзамещенные алканы, а также алканы изопреноидного типа строения.

Типичная хроматограмма смеси насыщенных углеводородов состава C_{12} — C_{27} (фракция 200—430° С) приведена на рис. 13 (индексы удерживания даны также в табл. 20). Следует обратить внимание на «гомологичность» порядка элюирования и значений индексов удерживания монометилзамещенных изомеров. Для углеводородов любой молекулярной массы значения индексов удерживания в ряду: 6-метилалканы, 5-метилалканы, 4-метилалканы, 2-метилалканы, 3-метилалканы практически совпадают. Индексы удерживания используются только для режима линейного программирования температуры; они рассчитаны по несколько упрощенному уравнению, взятому из работ [6]:

$$I_{\text{удерж}} = n \cdot 100 + L/M \cdot 100,$$

где n — число атомов углеводорода в ближайшем нижекипящем нормальном алкане; L — расстояние между пиками рассматриваемого углеводорода и нижекипящего нормального алкана, а M — расстояние между ближайшими выше- и нижекипящими нормальными алканами.

Основная закономерность в порядке элюирования метилзамещенных алканов следующая: в интервалах между предыдущим и последующим алканами элюируются все моно- и дизамещенные изомеры последнего углеводорода. Вначале элюируется группа дизамещенных, а затем группа монозамещенных алканов. Триметил- и тетраметилзамещенные алканы (например, изопреноидные углеводороды) элюируются значительно раньше. Так, например, пристан и фитан элюируются раньше нормальных алканов, имеющих на два атома углерода меньше, а ликопан (C_{40}) элюируется перед алканом состава C_{35} !

Фракция III (>430° С). Углеводороды состава C_{28} — C_{40} . Анализ этой фракции проводится главным образом для определения стеранов и гонанов. Используется капиллярная колонка с апиезоном. В за-

Таблица 4. Температуры кипения нормальных алканов (пересчитано для 760 мм)

Углеводород	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈
Т. кип., °C	196	216	235	254	271	287	303	317
Углеводород	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆
Т. кип., °C	327	345	357	371	383	395	406	417
Углеводород	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄
Т. кип., °C	427	437	447	457	466	475	484	493
Углеводород	C ₃₅	C ₃₆	C ₃₇	C ₃₈	C ₃₉	C ₄₀		
Т. кип., °C	501	509	517	525	532	539		

висимости от поставленных задач используется или программный, или изотермический режим. Подробности соответствующих исследований будут приведены в главе 3. Нередко в исследованиях используются и фракции II + III, которые анализируются в режиме линейного программирования температуры.

Для удобства выделения отдельных нефтяных фракций и предварительного суждения о температурных пределах их выкипания в табл. 4 приведены значения температур кипения нормальных алканов состава C₁₁—C₄₀.

Перейдем теперь непосредственно к рассмотрению содержания и количественного распределения алканов различного строения в нефтях.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКАНОВ В НЕФТЯХ.

ВЕРОЯТНЫЕ ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ

Алканы принадлежат к числу наиболее хорошо изученных углеводородов любой нефти. Отличительной чертой нефтяных углеводородов этого класса являются их достаточно высокие концентрации, особенно концентрации некоторых ключевых структур. К таким структурам относятся, например, нормальные алканы, монометилзамещенные алканы с различным положением замещающего радикала, а также алканы изопреноидного типа строения, или изопрены [7]. Самое замечательное это то, что относительное содержание таких углеводородов мало зависит от их молекулярной массы и мы вправе говорить о различных гомологических рядах алканов в нефтях. Гомологичность эта распространяется на достаточно большие пределы выкипания нефтяных углеводородов. В то же время, несмотря на большие успехи в области изучения алканов на молекулярном уровне, следует иметь в виду, что, как показали масс-спектрометрические данные, некоторая часть разветвленных алканов элюируется в виде «горба». Состав и строение этих углеводородов пока еще не исследованы. Можно лишь предположить, что, как уже указывалось, они представлены структурами весьма разветвленными (имеющими

не менее двух заместителей в цепи). Весьма вероятно, что эти структуры являются несколько видоизмененными (изомеризованными) изопреноидными углеводородами.

Существует несколько способов рассмотрения количественного содержания индивидуальных углеводородов в нефтях. Наиболее простой из них — это определение абсолютной концентрации данного соединения в нефти. Однако при этом теряются весьма важные закономерности, связанные с концентрационным распределением изомеров. Кроме того, незначительные по своей абсолютной величине цифры (например, 0,02, 0,005 % и т. д.), характеризующие концентрации отдельных углеводородов, плохо воспринимаются и плохо запоминаются. Более интересной является оценка относительного распределения изомеров или гомологов. Этот способ, предложенный в работе [8], весьма удобен для различных теоретических обобщений и дает наглядное представление о связи между строением алканов и их концентрацией в различных нефтях.

Кроме относительного распределения изомеров, известный интерес представляет также оценка относительного распределения алканов в различных гомологических рядах, т. е. оценка содержания углеводородов того или иного типа строения в зависимости от их молекулярной массы. Оба эти способа и будут в дальнейшем использоваться при оценке закономерностей количественного содержания алканов различного строения в нефтях. В настоящее время имеются надежные данные о количественном содержании в нефтях различных алканов C_5 — C_{40} . Эти данные получены методом газовой хроматографии и отличаются достаточно большой точностью.

АЛКАНЫ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

Впервые подробные количественные данные о распределении нормальных алканов в нефтях были получены в работе [9]. Большой материал по распределению таких алканов в нефтях различных месторождений Советского Союза опубликовал в монографии [10].

Наиболее характерные закономерности распределения нормальных алканов, наблюдаемые в различных нефтях, уже обсуждались нами ранее в главе 1. Несомненно, что характер распределения этих алканов в нефтях является отражением состава исходного вещества. Так, преобразование исходной биомассы континентального генезиса — липидов высших растений — приводит к появлению нефтей с относительно высоким содержанием нормальных алканов C_{25} — C_{33} [11]. Подробнее об этом будет сказано в главе 5. Дополнительный материал по относительной концентрации нормальных алканов (среди изомеров) будет приведен ниже.

АЛКАНЫ РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ.

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗОМЕРОВ (углеводороды C_8 — C_{10})

Определение компонентного состава легких фракций нефти не представляет сейчас особых затруднений. В настоящее время имеются данные по распределению изомерных алканов в десятках, а может

быть, и в сотнях нефтей. Суммируя результаты этих работ, следует отметить, что можно выделить три основных типа бензинов, которые соответствуют, конечно, химическим типам нефтей, описанным в главе 1.

1. **Бензины парафинистых нефтей (нефтей типа А¹).** Состав легких фракций здесь достаточно близок. Имеются лишь небольшие вариации в соотношениях между нормальными и разветвленными изомерами.

2. **Бензины нефтей типа А²** (встречаются значительно реже). Отличие состава этих бензинов от состава бензинов нефтей А¹ заключается в значительно более низких концентрациях нормальных алканов. Распределение же разветвленных алканов примерно то же, что и в нефтях А¹.

3. **Бензины нефтей типа Б.** В этих объектах нередко наблюдается весьма своеобразное распределение изомеров. Очень часто наблюдаются относительно высокие концентрации *гем*-замещенных, а также *виц*-замещенных структур. Как уже указывалось, эти характерные отличия особенно заметны в составе углеводородов С₅—С₈. Ниже в табл. 5—8 приведены данные о распределении изомеров в ряде характерных нефтей типа А¹, А² и Б. В качестве типичных нефтей использованы: 1) сургутская нефть (мел) — Западная Сибирь; 2) ромашкинская нефть — Татария (девон); 3) грозненская парафинистая (мел); 4) старогрозненская — третичные отложения (Чокрак); 5) нефть месторождения Грязевая Сопка — третичные отложения Апшерона; 6) анастасовско-троицкая (IV горизонт) — Западное Предкавказье (миоцен) и газовые конденсаты Шур-Тепе и Овал-Товал — Западная Туркмения (третичные отложения).

Приведенные в табл. 5—8 данные хорошо отражают различие в составах бензинов нефтей категорий А и Б. В нефтях первой группы,

Таблица 5. Относительное распределение гексанов в нефтях (в %)

Углеводород	Нефть типа А ¹			Нефть типа А ² (старогрозненская)	Нефть типа Б		Газовый конденсат	
	сургутская	ромашкинская	грозненская парафинистая		«Грязевая Сопка»	анастасовско-троицкая	«Шур-Тепе»	«Овал-Товал»
н.Гексан	58,8	71,0	52,0	12,0	19,0	4,0	67,8	1,0
2-Метилпентан	24,3	14,5	26,6	38,4	8,0	13,0	14,7	1,5
3-Метилпентан	15,0	12,5	18,4	37,0	49,0	34,0	14,3	1,0
2,3-Диметилбутан	1,6	1,0	2,7	12,3	12,2	31,0	2,7	64,5
2,2-Диметилбутан	0,3	1,0	0,3	0,3	11,8	18,0	0,5	32,0
Σ монозамещенных	20,7	13,5	15,0	3,9	2,37	0,16	9,0	0,026
Σ дизамещенных								

Таблица 6. Относительное распределение гештанов в нефтях (в %)

Углеводород	Нефть типа А ¹			Нефть типа А ² (старороэинская)	Нефть типа Б		Газовый конденсат («Шу р-Тепе»)
	сугучская	ромашкин- ская	гроэинская парафини- стая		«Грисвал Соцка»	анасгелен- ско-тройи- кан	
н.Гештап	55,9	61,0	56,0	9,5	6,0	2,0	53,8
2-Метилгексан	15,9	11,4	11,0	27,0	6,4	7,0	18,3
3-Метилгексан	18,1	16,1	22,0	33,8	21,6	17,0	19,0
3-Этилпентап	2,2	2,6	2,5	9,6	12,0	7,0	0,7
2,3-Диметилпентап	4,0	6,0	6,0	15,5	40,0	31,0	5,1
2,4-Диметилпентап	1,5	1,0	2,0	0,6	3,0	8,5	1,6
2,2-Диметилпентап	2,1	1,0	0,5	1,2	2,5	12,0	0,7
3,3-Диметилпентап	0,3	0,6	0,3	1,1	6,8	11,5	0,5
2,2,3-Триметилбутап	Следы	0,3	0,2	1,2	1,7	4,0	0,3
∑ монозамещенных	4,6	4,0	3,9	3,8	0,74	0,5	4,8
∑ диамещенных							

особенно в нефтях типа А¹, высоки относительные концентрации нормальных алканов. Среди разветвленных изомеров резко преобладают метиламещенные структуры. Концентрации геш-амещенных углеводородов незначительны. Напротив, в нефтях группы Б выделяются своей высокой концентрацией диметиламещенные структуры, как гешнальные, так и вицинальные. Интересно также, что в этих нефтях среди моноамещенных структур более высокими концентрациями обладают 3-метилалканы (по сравнению с 2-метилалками).

На первый взгляд может показаться, что в изомерных углеводородах нефтей категории А имеются соотношения (для углеводородов одной степени замещения), близкие к равновесным. Однако вопрос этот решается далеко не так просто. Безусловно, в распределении изомерных углеводородов нефтей имеются определенные тенденции к достижению равновесия. Настоящее равновесие среди изомеров не имеет места. В нефтях может лишь наблюдаться преобладание термодинамически устойчивых структур. Наиболее приближены к состоянию равновесия некоторые метилалканы и диметилалканы [4]. Однако и в данном случае кажущееся равновесие между монометилалками обусловлено главным образом термодинамическим контролем механизма образования ряда изомеров, а не реальным достижением состояния равновесия (подробности об этом см. в главе 5).

Таблица 7. Относительное распределение октанов в нефтях (в %)

Углеводород	Нефть типа А ¹			Нефть типа А ² (старогорюшечная)	Нефть типа Б		Газовый конденсат («Шур-Тепе»)
	сургутская	ромашкин- ская	грозненская парафини- стая		«Грозная Сопка»	апастасий- ско-триш- кая	
н.Октап	54,8	41,0	43,3	4,3	7,0	3,2	41,3
2-Метилгептап	18,6	22,2	23,8	31,3	9,3	6,4	24,5
3-Метилгептап	10,7	17,1	14,0	22,6	8,8	12,8	15,7
4-Метилгептап	5,6	7,5	5,8	13,7	19,6	7,2	5,9
2,3-Диметилгексап	0,8	1,6	2,0	3,1	7,0	4,8	2,5
2,4-Диметилгексап	3,2	2,6	4,0	8,7	10,4	11,2	4,4
2,5-Диметилгексап	2,8	2,9	4,0	8,6	3,1	4,0	4,2
3,4-Диметилгексап	1,7	0,8	1,1	—	7,5	8,0	1,0
2,2-Диметилгексап	0,4	0,3	0,5	0,8	5,6	4,8	1,0
3,3-Диметилгексап	0,6	0,7	0,5	0,9	1,4	16,8	0,9
2,3,4-Триметилпентап	Следы	0,5	0,9	0,5	5,7	6,4	0,5
2,2,3-Триметилпентап	0,13	0,5	0,1	1,2	1,2	4,8	0,5
2,3,3-Триметилпентап	0,5	2,3	Следы	4,3	13,4	9,6	0,6
∑ монозамещенных	3,7	5,9	3,7	3,2	1,06	0,53	3,1
∑ дизамещенных							

В табл. 9 и 10 приведены имеющиеся в литературе данные по равновесным концентрациям изомеров гептана и нонана².

Для геохимических целей и для понимания механизма и источников образования значительно более интересными нам представляются углеводороды, присутствующие в нефтях в концентрациях выше, чем равновесные. Имели такие углеводороды, являющиеся реликтовыми структурами, дают наиболее ценную информацию о путях генезиса нефти и о строении исходных нефтематеринских веществ.

С этих позиций несомненный интерес представляют нормальные алканы. Однако и среди разветвленных алканов нефтей типа А, начиная с нонанов, появляются группы углеводородов, интересные с точки зрения процессов нефтеобразования. Приведенные в табл. 8 данные убедительно свидетельствуют о значительном увеличении в

² Наличие в нефтях реликтовых углеводородов в достаточно высоких концентрациях исключает возможность существования равновесных соотношений среди большинства изомеров. Поэтому приводимые здесь и в последующих главах данные по равновесным соотношениям структурных изомеров следует, скорее, рассматривать в качестве доказательства неравновесности изомерных углеводородов нефтей; к тому же данные по равновесным соотношениям изомеров представляют и самостоятельный научный интерес.

Таблица 8. Относительное распределение нонапов в нефтях (н %)

Изомер	Нефть типа А ¹			Нефть типа А ² (старогорючая)	Нефть типа Б		Газовый конденсат («Шур-Тене»)
	сурская	ромашин- ская	грознен- ская парафини- стая		«Гриасан Сонка»	анагасан- ско-грознен- ская	
н.Нонан	38,4	30,7	34,4	5,2	Следы	Следы	28,7
2-Метилноктан	12,9	9,2	10,3	11,3	4,5	1,2	16,4
3-Метилноктан	14,2	15,6	9,7	15,3	17,5	1,4	15,9
4-Метилноктан	7,8	6,3	6,7	8,3	8,6	1,3	9,1
2,3-Диметилгептан	5,3	5,5	12,0	20,3	17,7	4,5	7,0
2,4-Диметилгептан	2,9	3,2	3,0	6,1	7,1	23,9	3,1
2,5-Диметилгептан	3,2	6,3	3,7	6,7	7,0	7,3	5,9
2,6-Диметилгептан	9,1	16,2	10,0	14,6	11,2	8,9	9,0
3,4-Диметилгептан	3,1	2,1	2,5	—	14,4	5,0	1,4
3,5-Диметилгептан	1,5	3,5	1,7	5,0	3,2	7,0	1,7
2,2-Диметилгептан	0,7	0,7	1,6	3,4	4,6	23,3	0,9
3,3-Диметилгептан	0,6	1,0	2,4	1,6	3,0	9,7	1,1
2,2,5-Триметилгексан	—	—	—	1,8	2,6	6,5	—
∑ монозамещенных	1,07	0,82	0,68	0,6	—	0,05	1,04
∑ дизамещенных							

Таблица 9. Состав равновесной смеси гептанов при 300 К (н %)

н Гептан	2-Метилгексан	3-Метилгексан	2,3-Диметилпентан	2,4-Диметилпентан	3-Этилпентан
5,5 (55,5)	30,7 (13,8)	20,8 (19,2)	10,9 (6,1)	30,7 (1,7)	1,4 (2,6)

Примечание В скобках приведены суммарные данные по 16 нефтям [9] 2,5- и 3,3-диметилпентаны в экспериментах не обнаружены

алканах состава C_9 относительного содержания диметилзамещенных структур. Причиной этого являются весьма высокие концентрации двух углеводородов: 2,3- и 2,6-диметилгептанов. Высокие относительные концентрации этих алканов особенно хорошо видны на рис. 14. Оба эти углеводорода по своей структуре принадлежат к соседним реликтового типа, сохранившим фрагменты структур исходных нефтематеринских веществ. Это и объясняет их относительно высокие концентрации. Характерно, что 2,3-диметилалканы присутствуют в высоких концентрациях не во всех случаях. Так, в нефтях кроме

Таблица 10. Равновесные соотношения попанов (в %) * (эксперимент)

Изомер	300 К	600 К	Изомер	300 К	600 К
п.Попан	3,7	16,5	2,2-Диметилгептан	65,0	51,8
2-Метиллоктан	42,8	30,1	3,3-Диметилгептан	33,4	39,4
3-Метиллоктан	36,4	35,9	4,4-Диметилгептан	1,6	8,8
4-Метиллоктан	16,5	24,1	Σ геми-дизамещенных	12,6	5,6
3-Этилгептан	2,4	5,7			
4-Этилгептан	1,9	4,2	Всего дизамещенных	100 (47,8)	100 (27,7)
Σ монозамещенных	100 (21,2)	100 (54,4)			
2,3-Диметилгептан	5,6	13,6	2,2,4-Триметилгексан	2,8	7,1
2-Метил-3-этилгексан	0,6	1,4	2,2,5-Триметилгексан	79,3	35,7
2,4-Диметилгептан	13,7	15,8	2,3,4-Триметилгексан	8,8	—
2-Метил-4-этилгексан	1,1	0,5	2,3,5-Триметилгексан	7,7	43,0
2,5-Диметилгептан	39,5	30,0	2,4,4-Триметилгексан	0,7	7,1
2,6-Диметилгептан	26,7	14,0	2,4-Диметил-3-этилгептан	0,7	7,1
3,4-Диметилгептан	3,0	10,7	Σ тризамещенных	100 (27,3)	100 (1,4)
3,5-Диметилгептан	9,8	14,0			
Σ дизамещенных	100 (35,2)	100 (22,1)			

Примечание В скобках приведены абсолютные концентрации углеводородов данной степени замещения

* В расчете на группу одновесных изомеров

2,3-диметилгептана имеется довольно большое количество 2,3-диметилпентана (рис. 15).

В алканах C_{10} место 2,3-диметиллоктана занимает близкий по типу строения 2-метил-3-этилгептан, впервые обнаруженный в нефтях Б. Мейром. Углеводород этот обычно присутствует в нефтях в высоких концентрациях.

В табл. 11 приведено распределение некоторых изомеров состава C_{10} , характерное для нефтей категории А.

Наиболее интенсивная закономерность — это явное преобладание 2,6-диметиллоктана и 2-метил-3-этилгептана, на долю которых приходится до 75% всех дизамещенных алканов C_{10} рассматриваемых нефтей. Цифры эти явно превышают равновесные соотношения, ко-

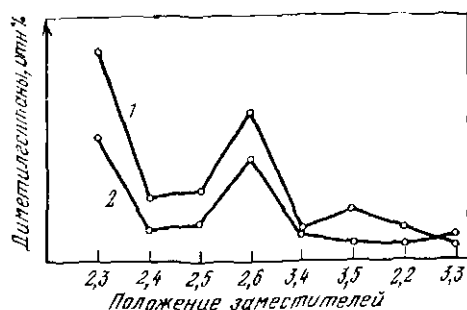


Рис. 14. Относительное распределение диметилгептанов в различных нефтях

1 — старогрозненская нефть; 2 — грозненская парафинистая. Цифры на оси абсцисс показывают положение метильных заместителей

Рис. 15. Относительное распределение 2,3-диалкилалканов в сургутской нефти

1 — 2,3-диметилалканы; 2 — 2-метил-3-этилалканы. n — число атомов углерода в молекуле

Таблица 11. Относительное распределение декапов в нефтях (в %)

Углеводород	Нефть типа А ¹		Нефть типа А ² (старогрозненская)
	сургутская	грозненская парафинистая	
п.Декап	39,4	39,9	2,0
2-Метилнопан	8,9	7,7	9,0(38,8)
3-Метилнопан	7,7	10,7	6,0(25,9)
4-Метилнопан	7,5	8,9	6,9(29,7)
5-Метилнопан	1,6	0,9	1,3(5,6)
2,3-Диметил-октан	1,1	1,8	6,3(8,3)
2,4-Диметил-октан	1,6	1,8	11,1(14,7)
2,5-Диметил-октан	3,4	4,2	15,7(20,8)
2,6-Диметил-октан	12,9	12,8	20,6(27,3)
2-Метил-3-этилгептан	15,8	13,5	21,8(28,9)

Примечание. В скобках приведены данные в расчете на сумму однотипных изомеров.

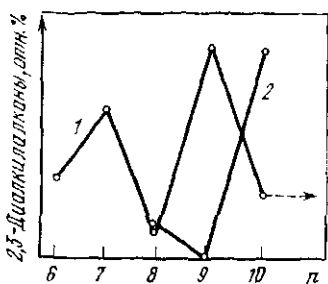


Таблица 12. Равновесные концентрации деканов (в %) (эксперимент)

Изомер	300 К	700 К
2-Метилнопан	36	29
3-Метилнопан	29	32,5
4-Метилнопан	21	19
5-Метилнопан	11	8
4-Этилоктап *1	3	11,5
Σ монозамещенных	100	100
2,4-Диметил-октан	11	12
2,5- + 3,5-Диметил-октапы	23	23
2-Метил-5-этилгептан *2	5	8
2,7-Диметил-октан	19	9
2,6-Диметил-октап	26	25,5
3,6-Диметил-октан	9	13,5
2,3- + 3,4-Диметил-октан	7	9
Σ дизамещенных	100	100
2,4,6-Триметилгептан	1	—
2,2,6-Триметилгептан	45	—
2,2,5-Триметилгептан	32	—
2,5,5-Триметилгептан	22	—
Σ тризамещенных	100	—

*1 Наиболее устойчивый этилоктап.

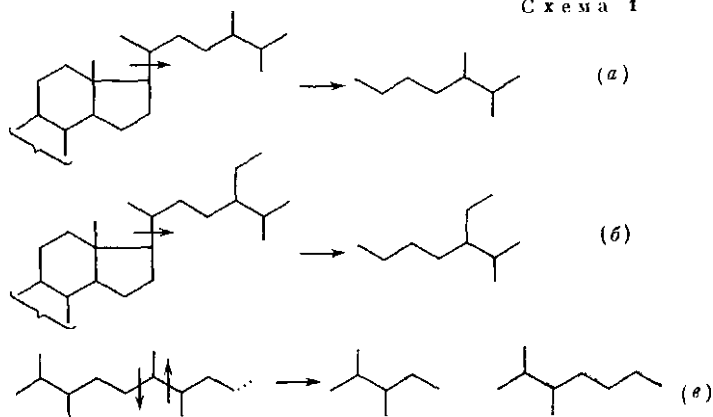
*2 Наиболее устойчивый метилэтилгептан.

*3 При 700 К образование углеводородов этого типа не обнаружено.

торые (для структуры одного типа замещения) представлены в табл. 12. (Отметим, что 2-метил-3-этилгептан обладает особенно низкой термодинамической устойчивостью.)

Несомненно, что 2,6-диметилоктан, так же как и 2,6-диметилгептан, является первым представителем изопреноидных углеводородов нефтей, которые более подробно будут рассмотрены ниже. В то же время высокие концентрации 2-метил-3-этилгептана, так же как и концентрации 2,3-диметилалканов C_7 и C_8 , заслуживают специального разъяснения. На наш взгляд, эти углеводороды могут образовываться двумя путями (схема 1). Первый [(a) или (б)] — это отрыв алифатических цепей от молекул реликтовых высокоциклических углеводородов — стеранов — или их предшественников — фитостеринов. Как известно, стераны были найдены в больших количествах в различных нефтях. Другой возможный путь (в) образования 2,3-диметилалканов — разрыв алифатической цепи ботриоксана, углеводорода, также найденного в нефтях.

Схема 1



Мейр, обнаруживший в нефтях большие количества 2-метил-3-этилгептана, считает, что в образовании этого углеводорода участвует лимонен [12]. Высокие концентрации рассмотренных дизамещенных алканов еще раз подтверждают отсутствие в нефтях состояния равновесия среди изомеров, тем более, что структуры эти кинетически весьма реакционноспособны и должны были бы легко превратиться в более устойчивые изомеры той же степени замещения [4].

МОНО- И ДИМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ АЛКАНЫ C_{11} — C_{15}

Относительно простой состав метилзамещенных алканов в нефтях группы A^1 позволил провести качественное и количественное определения углеводородов этого типа и в более высококипящих фракциях. В работе [13] сообщалось об определении этих углеводородов методом ГЖХ с использованием высокоэффективных капиллярных колонок. Метилзамещенные алканы большой молекулярной массы определялись методом молекулярной масс-спектрометрии [14]. Ти-

**Таблица 13. Содержа-
ние и относительное
распределение моно-
метилзамещенных ал-
канов в нефтях (в %)**

Примечание. Неф-
ти I — сургутская, II —
ромашкинская, III —
грозненская парафинис-
тая

* В расчете на нефть.

Изомер	C ₁₁			C ₁₂		
	I	II	III	I	II	III
2-Метилалкан	32	26	35	30	34	37
3-Метилалкан	20	30	21	22	17	16
4-Метилалкан	21	27	17	19	20	13
5-Метилалкан	27	17	27	17	16	20
6-Метилалкан	—	—	—	12	13	14
6- и 7-Метилалканы	—	—	—	—	—	—
Σ метилалканов *	—	—	—	0,52	0,43	0,70
Метилалканы (н.алкан)	0,60	0,58	—	0,72	0,60	0,66

Изомер	C ₁₃			C ₁₄			C ₁₅		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
2-Метилалкан	29	38	36	32	26	42	26	27	29
3-Метилалкан	22	29	25	30	22	17	27	38	23
4-Метилалкан	19	14	20	13	16	20	17	10	13
5-Метилалкан	17	10	10	13	10	9	20	11	27
6-Метилалкан	12	9	9	—	—	—	—	—	—
6- и 7-Метилалканы	—	—	—	12	26	12	10	14	8
Σ метилалканов	0,54	0,42	0,63	0,45	0,47	0,43	0,60	0,44	0,55
Метилалканы (н.алкан)	0,59	0,51	0,78	0,47	0,59	0,53	0,64	0,63	0,51

пичные хроматограммы насыщенных углеводородов средних фрак-
ций приведены на рис. 13 и ниже на рис. 16. Данные по содержанию
и количественному распределению монометилалканов [13] в нефтях
приведены в табл. 13.

Несмотря на некоторую условность и возможные количественные
ошибки в определении отдельных метилалканов, общий порядок
цифр одинаков для углеводородов различных нефтей. Метилзамещен-
ные алканы симметричного строения (5-метилпентан, 6-метилгексан)
присутствуют в значительно меньших концентрациях, чем осталь-
ные изомеры. Такая же картина была отмечена ранее и для 4-метил-
гептана и 3-метилпентана.

В распределении метилзамещенных алканов наблюдается общая
тенденция — уменьшение концентрации изомеров по мере переме-
щения метильной группы к центру молекулы. Так, среднее соотноше-

Приведены пики важнейших алканов и некоторых циклоалканов. Цифры показывают положение метильных заместителей 2,5-M9 2,5-диметилнонан, 2,6,10-M12 2,6,10-триметилдодекан и т.д.

Капиллярная колонка 50 м, сквалан, линейное программирование температуры $50^\circ \rightarrow 1^\circ/\text{мин}$

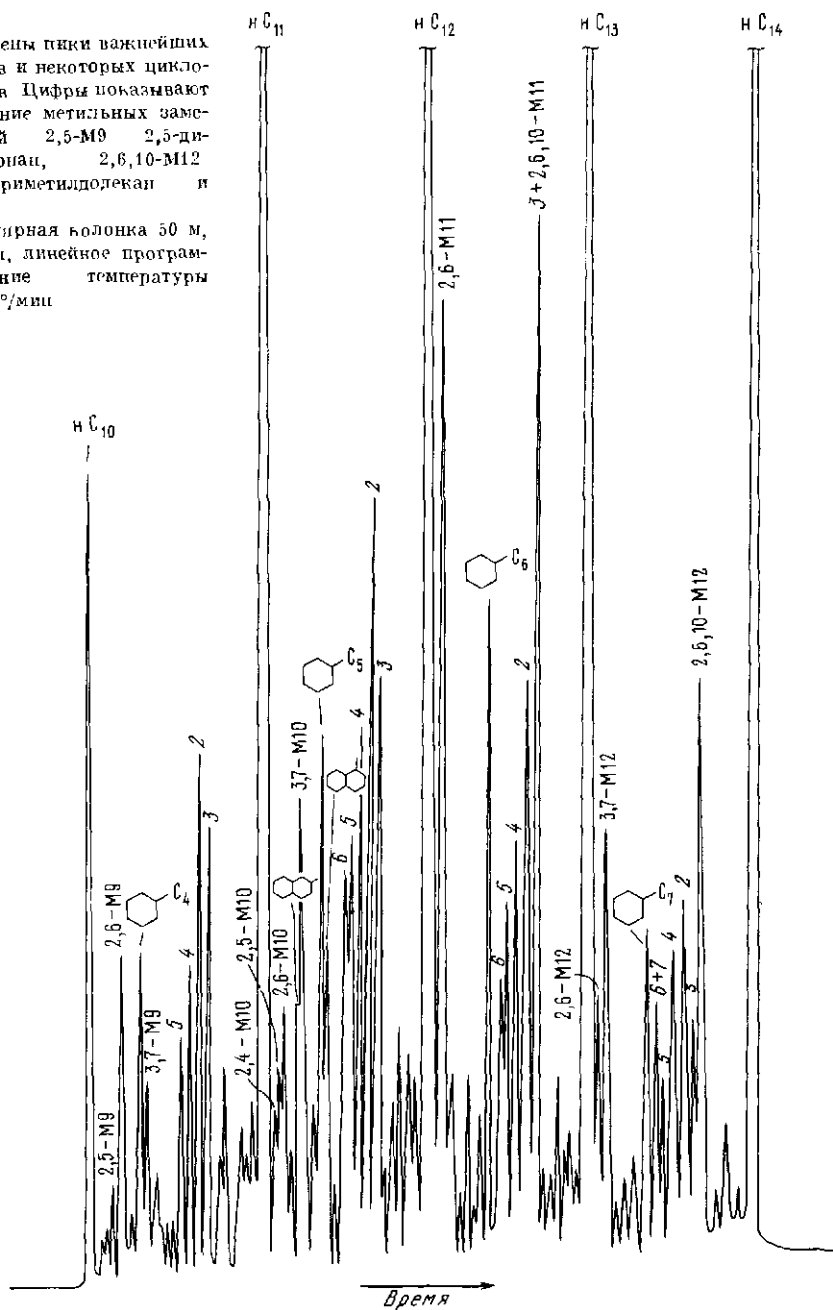


Рис. 16. Хроматограмма смеси насыщенных углеводородов C_{10} — C_{14} сургутской нефти

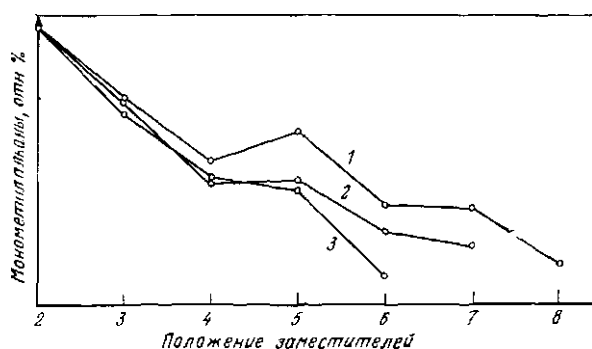


Рис. 17. Относительное распределение монометилалканов с различным положением метильного заместителя в равновесных (300 К) смесях углеводородов состава C_{12} , C_{15} и C_{16} .

На оси абсцисс указано положение заместителя. 1 — C_{16} , 2 — C_{15} , 3 — C_{12} .

Таблица 14. Равновесные концентрации метилзамещенных углеводородов $C_{12}-C_{16}$ (в %)

Изомер	300 К	700 К	Изомер	300 К	700 К
Тридеканы			Пентадеканы		
2-Метилтридекан	25	22	2-Метилпентадекан	27	18
3-Метилтридекан	22	23	3-Метилпентадекан	21	21
4-Метилтридекан	19	19	4-Метилпентадекан	13	17
5-Метилтридекан	20	19	5-Метилпентадекан	18	17
6-Метилтридекан	14	17	6-Метилпентадекан	11	14
			7-Метилпентадекан	10	13
2-метил- 3-метил-	1,20	0,90	2-метил- 3-метил-	1,27	0,82
Тетрадеканы			Гексадеканы		
2-Метилтетрадекан	26	19	2-Метилгексадекан	23	15
3-Метилтетрадекан	19	22	3-Метилгексадекан	19	20
4-Метилтетрадекан	15	17	4-Метилгексадекан	14	14
5-Метилтетрадекан	20	19	5-Метилгексадекан	16	15
6-Метилтетрадекан	13	15	6-Метилгексадекан	11	14
7-Метилтетрадекан *1	7	8	7-Метилгексадекан	11	14
			8-Метилгексадекан *1	6	8
2-метил- 3-метил-	1,37	0,87	2-метил- 3-метил-	1,28	0,75

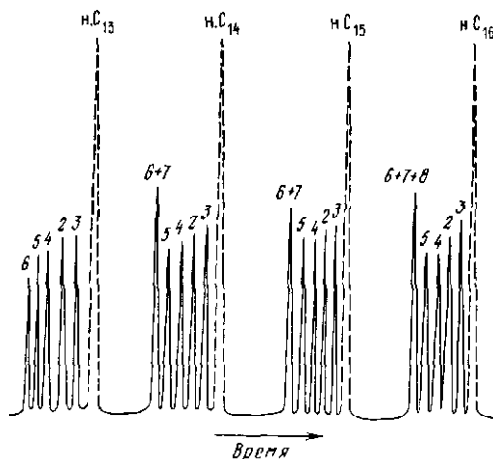
*1 Структуры имеют плоскость симметрии.

*2 Определены суммарно. Концентрация отдельных изомеров рассчитана ориентировочно, по аналогии с близкими по строению изомерами состава C_{12} и C_{14} .

ние концентраций 2-метилалканы : 3-метилалканы : 4-метилалканы : 5-метилалканы : 6-метилалканы равно 1 : 0,75 : 0,52 : 0,34 : 0,28 (симметричные структуры не рассматриваются). Отношение суммарного содержания монометилзамещенных алканов к содержанию

Рис. 18. Хроматограмма равновесных (300 К) смесей монометилалканов состава C_{13} — C_{16}

Цифры указывают положение метильного заместителя. Капиллярная колонка 80 м, аппарат: линейное программирование температуры $100^\circ \rightarrow 2^\circ/\text{мин}$



изомера нормального строения в углеводородах различной молекулярной массы в общем сохраняется, хотя и имеется некоторая тенденция к снижению этой величины. Рассмотренные соотношения монометилалканов имеют определенную аналогию с составом равновесной смеси тех же изомеров. Однако причины этого заключены, вероятнее всего, в термодинамическом контроле механизма их образования из алкенов-1 и будут подробно рассмотрены в главе 5. В табл. 14 и на рис. 17 приведены данные о составе равновесных смесей монометилалканов C_{13} — C_{16} . Хроматограммы равновесных смесей этих углеводородов представлены на рис. 18.

Значительно труднее определить состав диметилзамещенных алканов C_{11} — C_{13} даже в относительно простых нафтильных нефтях. Основными соединениями здесь являются углеводороды изопреноидного типа строения, которые из-за больших концентраций затрудняют исследование остальных изомеров.

Для додеканов благодаря низкой концентрации изопреноида — 2,6-диметилдодекана удалось определить следующее относительное количество диметилдодеканов (сургутская нефть): 2,4-диметил — 12%; 2,5-диметил — 17%; 2,6-диметил — 20,6%; 3,6-диметил — 8,5%; 3,7-диметил — 24,2% (изопреноид); 2,9-диметил — 9,2%; 2,8-диметил — 8,7%. Общая концентрация перечисленных диметилдодеканов составила 0,25% на нефть, т. е. примерно половину суммарной концентрации изомерных метилундеканов. Равновесные концентрации метилундеканов и диметилдодеканов приведены в табл. 15 и 16. Хроматограммы равновесных смесей представлены на рис. 19.

МЕТИЛАЛКАНЫ C_{16} — C_{23} (изо- и антиизоалканы)

Определение всех метилалканов состава C_{16} и выше в нефтях достаточно сложно. Однако имеется группа весьма важных для химии нефти углеводородов этого типа строения, а именно 2- и 3-метилалканы. Из предыдущего материала можно уже сделать вывод о том,

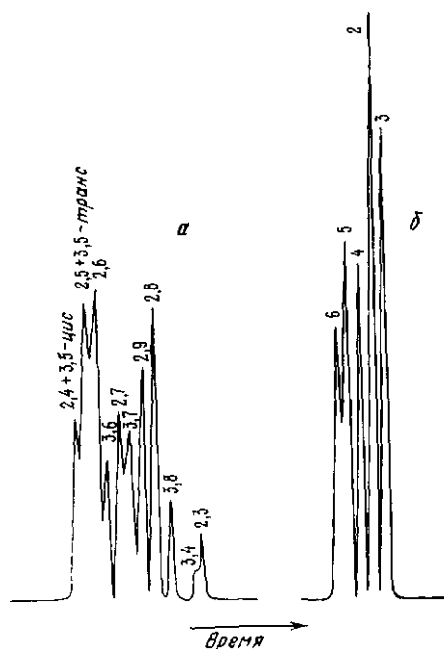


Рис. 19. Хроматограмма равновесных (300 К) смесей додеканов

а — диметилдеканы, б — метилундеканы. Цифры показывают положение метильных заместителей.

Капиллярная колонка 50 м, сквалан, 90° С

Таблица 15. Равновесные концентрации метилундеканов (в %)

Изомер	300 К	450 К	700 К
2-Метилундекан	32	28	25
3-Метилундекан	24	27	28
4-Метилундекан	16	17	19
5-Метилундекан	19	18	20
6-Метилундекан *	9	10	8
2-метил-	1,33	1,04	0,72
3-метил-			

* Структура имеет плоскость симметрии.

Таблица 16. Равновесные концентрации диметилдеканов

Изомер	Равновесная концентрация, %		Изомер	Равновесная концентрация, %	
	300 К	700 К		300 К	700 К
2,3-Диметилдекан	4	4	2,8-Диметилдекан	14	11
2,4-Диметилдекан	7	7	2,9-Диметилдекан *1	11	9
3,5-Диметилдекан	3	4	3,6-Диметилдекан	6	8
2,5-Диметилдекан	10	9	3,7-Диметилдекан	8	8
4,7-Диметилдекан	3	4	3,8-Диметилдекан *2	6	9
2,6-Диметилдекан	12	11	4,6-Диметилдекан	5	6
2,7-Диметилдекан	11	10			

*1 Структура имеет плоскость симметрии.

*2 В 3,8-диметилдекане, а также в 5,6- и 4,7-диметилдеканах транс-изомеры имеют центр симметрии; цис-изомеры хиральны.

что 2- и 3-метилалканы обычно отличаются от других однотипных изомеров несколько более высокими концентрациями. Это и предопределило возможности их определения во фракциях с т. кип. выше 300° С.

2- и 3-Метилалканы играют известную роль в доказательстве генетических связей углеводородов нефти и ряда природных соединений, в частности алифатических изо- и антеизокислот. В органической геохимии эти углеводороды получили название изо- и антеизоалканов [15] в соответствии с названиями близких по строению жирных кислот. Отметим, что карбоксильная группа в этих разветвленных кислотах находится на другом конце алифатической цепи, что и определяет название соответствующих им углеводородов. Например, 8-метилнонановая кислота (изокислота) при декарбоксилировании переходит в 2-метилоктан (изоалкан), в то время как 7-метилнонановая (антеизокислота) при декарбоксилировании превращается в 3-метилоктан (антеизоалкан). (Приставка анте («до») означает, что метильная группа в антеизоалканах расположена на один атом углерода ближе к карбоксилу, чем в изокислотах).

Типичная хроматограмма углеводородов 200—430° С с обозначением пиков, соответствующих 2- и 3-метилалканам, приведена на рис. 13.

В табл. 17 рассмотрены отношения суммарного содержания этих углеводородов к содержанию изомерных нормальных алканов для углеводородов различной молекулярной массы. Заметно, что для низкомолекулярных алканов это соотношение более высокое, однако с ростом числа атомов углерода в молекуле оно постепенно уменьшается и начиная с C_{12} — C_{13} изменяется незначительно.

В природных соединениях наибольшая концентрация изо- и антеизокислот приходится на кислоты состава C_{15} .

Еще один интересный углеводород этой серии, а именно 7-метилгептадекан, заслуживает специального рассмотрения. Место элюирования этого алкана хорошо заметно на рис. 13. Абсолютная концентрация его в нефтях не очень велика, но все же примерно вдвое превышает количество изомерного ему 2-метилгептадекана. Заметим, что для ближайших гомологов эти соотношения обратные. Причиной относительно высокого содержания 7-метилгептадекана является его типичное реликтовое происхождение — углеводород этот содержится

Таблица 17. Соотношения изо- и антеизоалканов и нормальных алканов (ромашкинская нефть)

Углеводород	2- и 3-метилалканы н. алкан	Углеводород	2- и 3-метилалканы н. алкан
C_7	0,60	C_{15}	0,24
C_8	0,53	C_{16}	0,21
C_9	0,43	C_{17}	0,19
C_{10}	0,44	C_{18}	0,18
C_{11}	0,33	C_{19}	0,20
C_{12}	0,25	C_{20}	0,24
C_{13}	0,21	C_{21}	0,23
C_{14}	0,22	C_{22}	0,23

в заметных концентрациях в сине-зеленых водорослях. Имеются предположения, что 7-метилгептадекан присутствует в неразделяемой методами ГЖХ смеси с изомерным ему 8-метилгептадеканом. Подробности определения этих углеводородов в органическом веществе земной коры можно найти в монографии [15].

12- И 13-МЕТИЛАЛКАНЫ $C_{24}-C_{30}$

Недавно в ряде нефтей Восточной Сибири в докембрийских залежах (всид) была найдена группа монометилзамещенных алканов: 12- и 13-метилалканы состава $C_{24}-C_{30}$ [16]. Эти реликтовые соединения интересны тем, что они представлены в нефтях углеводородами достаточно большой молекулярной массы. Известно, что чем выше молекулярная масса реликта, тем обычно интереснее и характернее его строение и тем ценнее заложенная в нем геохимическая информация.

Рассматриваемые углеводороды образуют две серии (два гомологических ряда): 12-метилалканы состава $C_{24}-C_{30}$ и 13-метилалканы состава $C_{26}-C_{30}$. Интересно, что концентрации углеводородов обеих серий одинаковы. Кроме «истинных» 12- и 13-метилалканов в нефтях найдены также явные продукты их деструкции — углеводороды состава $C_{19}-C_{24}$.

Таким образом, рассматриваемые серии алканов могут быть представлены следующими общими формулами:

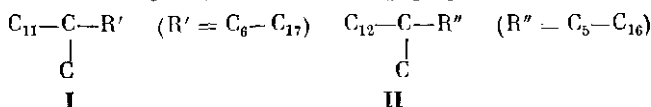


Таблица 18. Реликтовые метилзамещенные алканы $C_{19}-C_{30}$ в нефтях

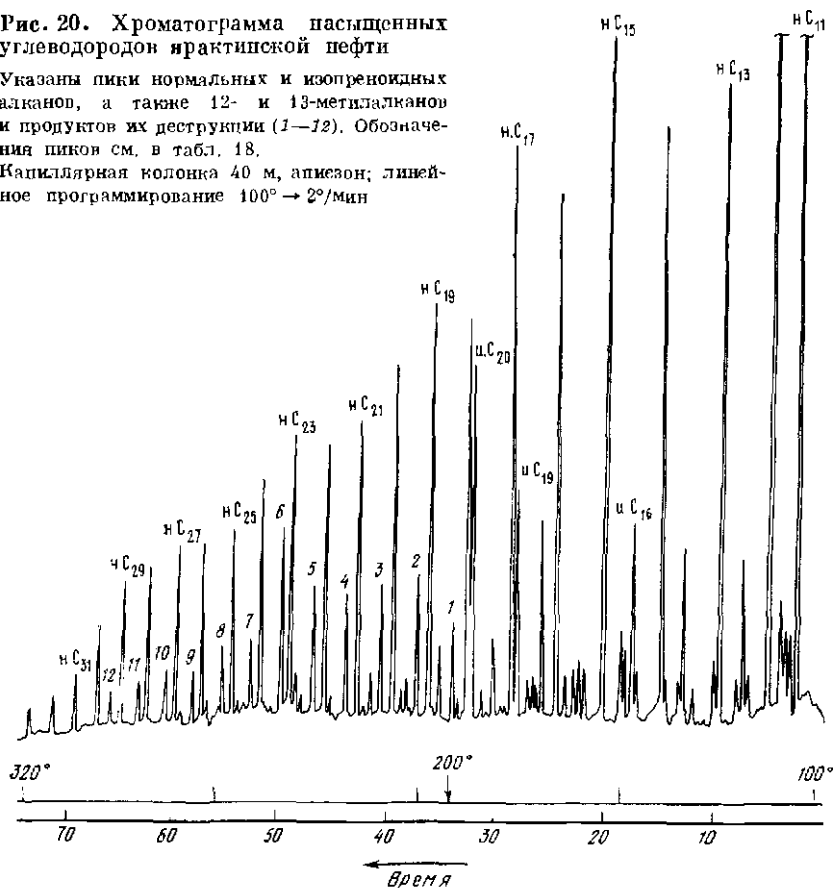
Углеводород	Номер пика на рис. 20	Серия I	Серия II
C_{10}	1	7-Метиллоктадекан	6-Метиллоктадекан
C_{11}	2	8-Метилнонадекан	7-Метилнонадекан
C_{21}	3	9-Метилэйкозан	8-Метилэйкозан
C_{22}	4	10-Метилгентайкозан	9-Метилгентайкозан
C_{23}	5	11-Метилдокозан	10-Метилдокозан
C_{24}	6	12-Метилтрикозан*	11-Метилтрикозан
C_{25}	7	12-Метилтетракозан	12-Метилтетракозан
C_{26}	8	12-Метилпентакозан	13-Метилпентакозан*
C_{27}	9	12-Метилгексакозан	13-Метилгексакозан
C_{28}	10	12-Метилгептакозан	13-Метилгептакозан
C_{29}	11	12-Метилоктакозан	13-Метилоктакозан
C_{30}	12	12-Метилнонакозан	13-Метилнонакозан

* Родоначальники соответствующих гомологических рядов 12- и 13-метилалканов. Углеводороды меньшей молекулярной массы рассматриваются как продукты деструкции высших алканов соответствующих серий.

Рис. 20. Хроматограмма насыщенных углеводородов ирактиской нефти

Указаны пики нормальных и изопреноидных алканов, а также 12- и 13-метилалканов и продуктов их деструкции (1—12). Обозначения пиков см. в табл. 18.

Капиллярная колонка 40 м, апиезон; линейное программирование $100^{\circ} \rightarrow 2^{\circ}/\text{мин}$



Углеводороды серии I и II элюируются на хроматограммах на обычном месте выхода монометилалканов с метильным заместителем, расположенным в середине молекулы. Состав и строение этих углеводородов были доказаны методом хромато-масс-спектрометрии. Количество рассматриваемых углеводородов в нефтях колеблется в пределах 10—90% от содержания нормальных алканов, элюирующихся в тех же интервалах. Типичная хроматограмма насыщенной фракции 200° — к.к. для рассматриваемых нефтей приведена на рис. 20. Перечень найденных в нефтях метилалканов данной серии помещен в табл. 18.

Высокое содержание и особенности концентрационного распределения, а также гомологичность идентифицированных в нефтях метилалканов не оставляют сомнений в их резидовой природе. Углеводороды, близкие к рассматриваемым, обнаружены, например, в нечистом воске, где найдено незначительное количество монометилалканов состава C_{26} , C_{28} и C_{30} , причем алканы C_{28} представлены смесью 9-метил-, 11-метил- и 13-метилгептаканов [17]. Однако

мечено наличие пика, соответствующего этим углеводородам состава C_{24} в концентрациях, не превышающих 3—10% от концентрации н.тетракозана, т. е. фактическая концентрация данных реликтов в других нефтях на порядок ниже, чем в нефтях Восточной Сибири, что затрудняет определение остальных углеводородов данной серии. К этому следует добавить, что нефти Восточной Сибири (юг Сибирской платформы) уникальны, как уже указывалось, и по геологическому возрасту. Так, возраст коллекторов здесь колеблется от венда до пизов кембрия. Очевидно, имеется определенная связь между возрастом нефтей и особым составом нефтематеринских веществ и, как следствие, высоким содержанием реликтовых метилалканоов. Данные углеводороды могут служить характерным качественным признаком сингенетичности нефтей и битуминоов, а также признаком генетической однородности нефтей данной нефтяной площади.

Не следует, впрочем, полагать, что описанные углеводороды характерны вообще для всех докембрийских отложений. Так, в нефтях докембрия Волго-Урала (Пермская область) и в некоторых других нефтях докембрия высокие концентрации рассматриваемых углеводородов не найдены, хотя там в ряде случаев и определены интересные и своеобразные структуры, принадлежащие к углеводородам другого типа строения.

ИЗОПРЕНОИДНЫЕ АЛКАНЫ (изопрепапы)

Наиболее важным открытием в области химии нефти и органической геохимии за последние два десятилетия, безусловно, явилось обнаружение в нефтях, углях, сланцах и рассеянном органическом веществе большого числа изопреноидных алифатических углеводородов. Оказалось, что вся толща осадочных отложений буквально пропитана соединениями, имеющими изопреноидный тип строения, в то время как раньше было обнаружено наличие большого числа лишь алифатических соединений с неразветвленной цепью. Эти два основных строительных блока — неразветвленная алифатическая цепь и изопреноидная единица — составляют основную массу как биологического исходного вещества, так и углеводородов каустобиолитов. Трудно подсчитать, какие из этих блоков в большей степени участвовали в образовании нефтяных углеводородов. Одно только ясно, что «ассортимент» изопреноидных соединений неизмеримо выше и число соединений изопреноидного типа строения, обнаруживаемое в нефтях, растет ежегодно. Строение этих соединений весьма сложно и своеобразно. Поэтому изопреноидным углеводородам и будет уделено основное внимание в дальнейших главах этой монографии.

Первые публикации о присутствии в нефтях изопреноидов пристана и фитана (2,6,10,14-тетраметилпентадекан и 2,6,10,14-тетраметилгексадекан) относятся к началу 60-х годов. Затем изопреноидные углеводороды были обнаружены в многочисленных нефтях и других природных объектах. Число публикаций, посвященных определению этих соединений, растет из года в год, и,

кажется, нет ни одного места в земной коре, где бы эти соединения не были обнаружены. Сводку ранних работ по изопреноидам можно найти в работах [4, 15, 22].

Благодаря своему особому строению, характерному для насыщенной цепи полиизопрена, эти соединения получили названия «биологические метки». Действительно, своеобразие их строения и высокая концентрация в различных нефтях убедительно свидетельствуют в пользу их биогенного происхождения.

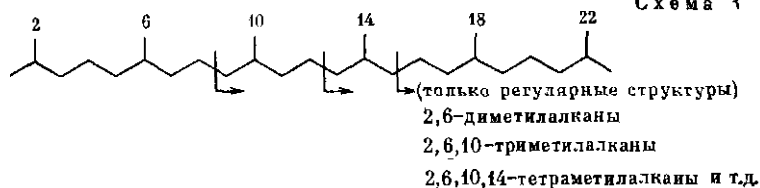
В советских нефтях изопреноидные алканы впервые были найдены в 1969 г. В настоящее время проведены массовые анализы по определению этих углеводородов в нефтях, причем результаты этих работ способствовали лучшему пониманию геохимических условий формирования нефтяных месторождений [10]. Если вначале идентифицировали лишь изопреноидные алкапы состава C_{10} — C_{20} , то вскоре были найдены высшие регулярные изопреноиды состава C_{21} — C_{25} [23, 24], а затем и изопреноиды вплоть до C_{40} [25, 26] и, наконец, в последние годы — изопреноидные алканы нерегулярного и псевдoreгулярного типов строения [27, 28].

Какие же структуры разветвленных алкапов можно отнести к углеводородам изопреноидного типа строения? Строго говоря, терминология здесь несколько произвольна, так как изопреноидные алканы нефтей не обязательно состоят из отдельных изопреновых единиц. В этих углеводородах, как в типичных реликтах, проявляется их гомологичность и, конечно, «неравновесность». Критерием для отнесения алкапов к изопреноидным углеводородам служит правильное чередование метильных групп. Гомологичность является, как и всюду, следствием процессов деструкции более высокомолекулярных источников. Однако в отличие от реликтовых неразветвленных алканов в изопреноидах всегда можно обнаружить «провалы» в концентрациях тех или иных гомологов. Эти провалы (отсутствие или малые относительные концентрации) некоторых гомологов являются следствием невозможности разрыва цепи (образования гомолога) в том месте, где находятся замещающие метильные радикалы. Эта особенность чрезвычайно важна для определения источников образования тех или иных изопреноидных алканов. Именно отсутствие некоторых гомологов дает иногда наиболее ценную информацию.

Регулярные и нерегулярные изопреноидные алканы

В настоящее время четко определились два главных источника образования изопреноидных алкапов: регулярного и нерегулярного строения. Понятно, что деструкция цепи молекул регулярного строения, таких, как, например, фитол (C_{20}), салонсан (C_{45}), имеющих разветвления у каждого пятого атома цепи, может привести лишь к образованию регулярных изопреноидных алканов (схема 3). Здесь и далее рассматривается возможность разрыва лишь одной связи C — C .

Регулярная структура:

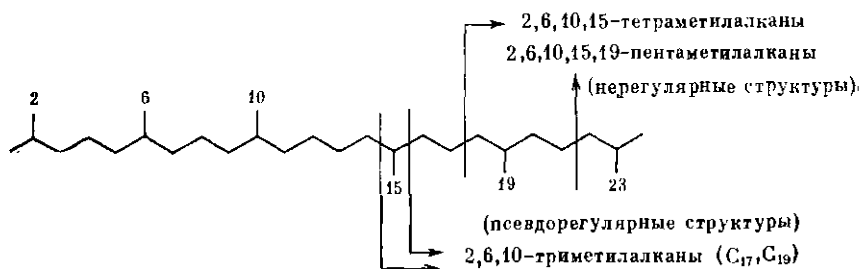


Нерегулярные структуры, такие, как кроцетан, сквалан и ликнан, могут образовывать два новых типа изопреноидных алканов. Так, если место деструкции приходится на нерегулярное звено, то могут возникнуть так называемые псевдoreгулярные структуры, т. е. структуры, имеющие регулярное расположение замещающих радикалов, но не могущие быть образованными из обычных регулярных источников (например, 2,6,10-триметилалканы состава C_{17} и C_{19}). При разрыве же цепи нерегулярного источника вдали от нерегулярного звена последнее, естественно, сохраняется и образующийся изопреноидный алкан будет иметь типичное нерегулярное строение. Регулярные изопреноиды построены исключительно по типу полимера изопрена «голова к хвосту», в то время как нерегулярные имеют фрагмент «хвост к хвосту». (Несколько дальше мы приведем примеры нахождения в нефтях также и нерегулярных изопреноидов с фрагментами «голова к голове».) Ниже даны схемы (схемы 4 и 5) образования различных псевдoreгулярных и нерегулярных изопреноидов. Конечно, нерегулярные структуры могут образовывать и некоторые регулярные, в основном низкомолекулярные структуры. Последние тождественны структурам, возникающим из регулярных источников.

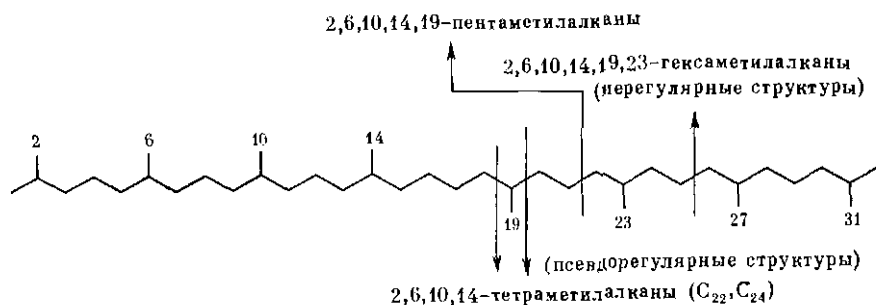
Нерегулярные структуры.

Сквалан (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан)

Схема 4



Рассмотрим вначале распределение в нефтях классических регулярных изопреноидов состава C_9 — C_{25} , для которых имеется большой фактический материал. К таким углеводородам могут быть отнесены 2,6-диметилалканы C_9 — C_{14} ; 2,6,10-триметилалканы C_{14} — C_{19} ; 2,6,10,14-тетраметилалканы C_{19} — C_{24} и 2,6,10,14,18-пентаметилэйкозан. Концентрации всех перечисленных углеводородов в нефтях



далеко не одинаковы. (Как нетрудно заметить, сюда включены и псевдoreгулярные структуры, концентрации которых обычно незначительны.)

Наилучшим методом определения изопrenoидных углеводородов является ГЖХ, проводимая в режиме линейного программирования температуры с применением высокоэффективных капиллярных колонок, или хромато-масс-спектрометрия. Хорошие результаты дает также предварительное концентрирование изопrenoидных алканов путем клатратообразования с тиомочевой. Изопrenoидные алканы нефтей весьма различны по своей молекулярной массе и поэтому находятся в различных по температурам выкипания фракциях. Самый низкомолекулярный нефтяной изопrenoид — 2,6-диметилгептан — имеет т. кип. 135°C , самый высококипящий — ликопан — 496°C .

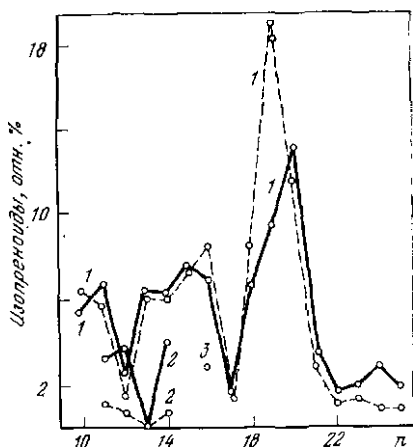
По содержанию и относительному распределению изопrenoидных алканов нефти категорий А и Б несколько различны. В нефтях типа A^1 обычно преобладают пристан или фитан (соотношение этих углеводородов — важный генетический показатель, зависящий от ряда причин, которые будут рассмотрены ниже); присутствуют также в заметных концентрациях и другие изопrenoиды состава C_9 — C_{25} . На рис. 21 приведены типичные кривые распределения изопrenoидов в нефтях типа A^1 (в одной из них преобладает пристан, в другой — фитан). Хорошо заметны также «провалы» в концентрациях псевдoreгулярных структур C_{12} и C_{17} . Это так называемый классический тип распределения изопrenoидных алканов в нефтях. Данные об относительных концентрациях изопrenoидных алканов в нефтях категории А приведены также в табл. 19.

Характерно, что, кроме фитана, не наблюдается преобладания изопrenoидных алканов с числом атомов углерода, кратным пяти. Это типично и для большинства остальных изопrenoидных реликтов.

Обычно высокое содержание нормальных алканов в нефтях связано с большим содержанием изопrenoидных алканов. Концентрация последних достигает 3—4% в расчете на нефть, а иногда и превышает эту цифру. Так, в нефти Азев-Салаушского месторождения (Татария) было найдено до 9% изопrenoидов, в том числе

Рис. 21. Относительное распределение изопреноидных алканов C_9-C_{25} в нефтях типа A^1

— сургутская нефть; — — — грозненская парафинистая нефть. 1 — 2,6-диметил-, 2,6,10-триметил-, 2,6,10,14-тетраметилалканы; 2 — 3,7-диметилалканы; 3 — 3,7,11-триметилтридекан. n — число атомов углерода в молекуле



2,4% пристана и 3,3% фитана [10]. Исключение в этих случаях составляют высокопарафинистые нефти, т. е. нефти с большим содержанием нормальных алканов состава выше C_{20} , обычно в этих случаях содержание изопреноидов невелико.

Иначе обстоит дело с изопреноидами в нефтях категории Б. Иногда эти нефти вовсе не содержат изопреноидов (нефти типа Б'), иногда содержат изопреноиды в соотношениях, отличных от соотношений в нефтях категории А. Встречаются также нефти категории Б с распределением изопреноидов, схожим с распределением в нефтях категории А.

Очень интересное и необычное распределение изопреноидных алканов было найдено в нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения (IV горизонт), добываемой из отложений мшопсена. При общем содержании изопреноидов, равном 2,5% в расчете на нефть, 24,6% их суммарного содержания падало на долю 2,6,10-триметилундекана, 28,5% — на долю 2,6,10-триметилдодекана и 40,5% — на долю 2,6,10-триметилтридекана. В то же время концентрация пристана и фитана была невысокой и составила всего лишь 5,6% в расчете на сумму изопреноидных алканов.

Рассмотрим теперь некоторые закономерности распределения изопреноидов в нефтях типа A^1 (см. рис. 21). Уже в ранних работах, посвященных определению изопреноидных соединений в каустобиолитах, были высказаны предположения о том, что основным источником образования этих соединений является неопредельный алифатический спирт фитол, входящий, как известно, в состав хлорофилла растений. И действительно, диаграмма распределения изопреноидных углеводородов, представленная на рис. 21, достаточно убедительно свидетельствует в пользу такого предположения.

Термическое или термокаталитическое превращение фитола (экспериментальные исследования этой реакции см. в главе 5) может привести к получению всей гаммы изопреноидов состава C_9-C_{29} (схема 6), за исключением изопреноидов C_{12} и C_{17} , образование

Таблица 19. Относительное распределение изопреноидных углеводов в нефтях (в %)

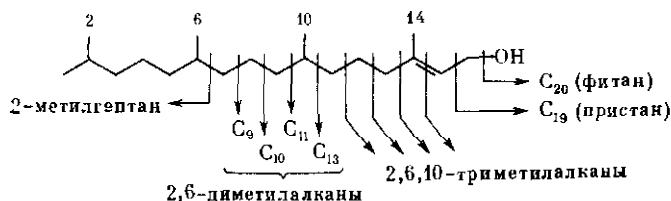
Углеводород	Число атомов угле-рода	Нефть типа А ¹			Нефть типа А ² (старо-грознон-ская)
		сургут-ская	ромаш-кинская	грознон-ская пар-рафини-стая	
2,6-Диметилгептан	9	3,80	3,66	5,74	—
2,6-Диметилоктан	10	4,26	4,14	6,44	—
2,6-Диметилнонан	11	6,78	5,75	5,74	—
3,7-Диметилнонан	11	3,26	1,30	1,19	—
2,6-Диметилдекан	12 * ¹	1,44	1,62	1,43	—
3,7-Диметилдекан	12	3,80	1,04	0,71	—
2,6-Диметилундекан	13	6,49	6,80	6,20	—
2,6,10-Триметилундекан	14	6,25	6,55	6,20	10,3
2,6-Диметилдodeкан	14 * ²	Следы	Следы	Следы	—
3,7-Диметилдodeкан	14	4,06	2,62	0,71	—
2,6,10-Триметилдodeкан (фарнезан)	15	7,58	10,40	7,40	11,2
2,6,10-Триметилтридекан	16	7,05	11,70	8,60	13,8
3,7,11-Триметилтридекан	16	1,90	1,83	1,43	—
2,6,10-Триметилтетрадекан	17 * ¹	1,63	2,35	1,43	—
2,6,10-Триметилпентадекан	18	6,78	8,10	8,60	12,2
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан (пристан)	19	9,48	9,40	19,10	24,2
2,6,10-Триметилгексадекан	19 * ²	Следы	Следы	Следы	—
2,6,10,14-Тетраметилгексадекан (фитан)	20	13,25	12,00	11,70	15,7
2,6,10,14-Тетраметилгептадекан	21	3,52	4,45	2,86	2,2
2,6,10,14-Тетраметилоктадекан	22 * ²	1,63	1,04	1,19	2,2
2,6,10,14-Тетраметилнонадекан	23	2,03	1,30	1,43	2,9
2,6,10,14,18-Пентаметилнонадекан	24	2,98	1,57	0,95	2,2
2,6,10,14-Тетраметилэйкозан	24 * ³	Не обнаружен			—
2,6,10,14,18-Пентаметилэйкозан	25	2,03	2,35	0,95	2,2
Σ, % в расчете на нефть	—	3,69	3,83	4,19	3,72

*¹ Структуры, образование которых из фитана или фитановой кислоты маловероятно.

*² Структуры, образующиеся только из изопреноидом нерегулярного строения.

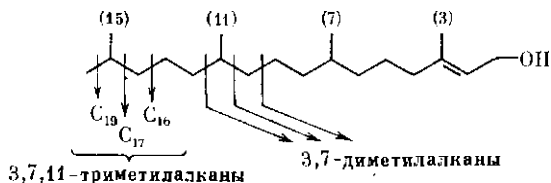
которых теоретически возможно лишь путем разрыва двух связей С—С, что, однако, значительно менее вероятно.

К изопреноидным углеводородам отчасти может быть отнесен и 2-метилгептан, хотя, вероятно, основная масса этого углеводорода возникла иным путем. Вместе с тем обычное преобладание 2-метилгептана (по сравнению с 3-метилгептаном) в нафенистых нефтях и более близкие соотношения этих структур для ближайших гомологов могут быть объяснены приведенной схемой распада фитола.



Значительно меньшее количество изопреноидных углеводов образуется путем деструкции удаленных от функциональных групп связей С—С фитола. Это не вызывает особого удивления, так как из той части фитола, где находятся кратная связь и гидроксильная группа, труднее получить насыщенные алифатические углеводороды неизмененного строения (схема 7).

Схема 7



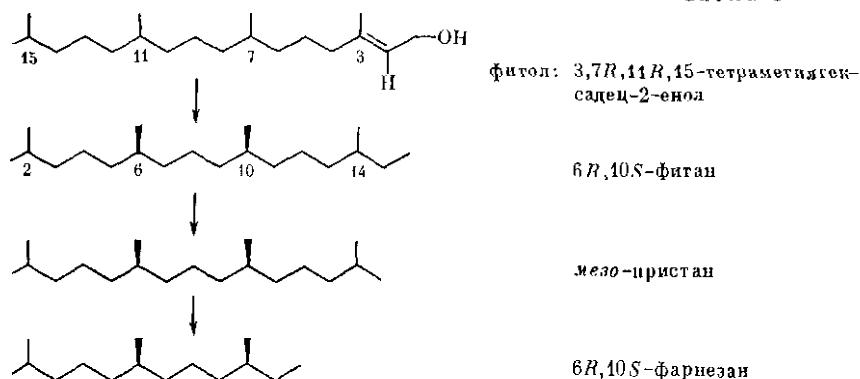
Впрочем, 3,7-диметил- и 3,7,11-триметилалканы могут возникнуть и при деструкции димеров фитала, образованных по типу «голова к голове» (об этом см. ниже).

Не следует полагать, что вначале образуется молекула фитана, которая затем подвергается деструкции, хотя такой путь частично и реализуется; фактически процесс здесь более сложный.

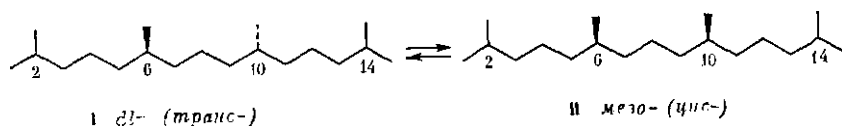
Стереохимия изопреноидных алканов

Важным доказательством образования изопреноидных углеводов из фитола могло бы явиться стереохимическое сходство фитола и образующихся из него изопреноидных алканов состава C_{15} — C_{20} , т. е. алканов, имеющих хиральные центры при С-6 и С-10. Известно, что образующийся путем биосинтеза фитол обладает строго определенной конфигурацией хиральных центров $7R$ и $11R$ (они соответствуют центрам С-10 и С-6 в изопреноидных алканах).

С точки зрения пространственного расположения замещающих метильных радикалов при С-7 и С-11 фитол в стандартной конформации [29] является *цис*-изомером. Если фарнезап (2,6,10-триметилдодекан), пристан или фитан образуются из фитола без нарушения конфигурации атомов С-7 и С-11, то в алканах атомы C_8 — C_{10} должны иметь ту же абсолютную конфигурацию, т. е. то же относительное расположение метильных радикалов (в стандартной конформации) в диастереомерах. На схеме 8 схематически изображены ожидаемые стереоспецифические превращения (для *dl*-пар приведено изображение лишь одного энантиомера).



Проведенные обширные экспериментальные исследования показали [30—34], что, к сожалению, в нефтях процессы эмеризации хиральных центров протекают весьма глубоко и пристан является равновесной смесью *dl*- (I) и *мезо*-форм (II), присутствующих примерно в равных концентрациях.



Аналогичен и стереохимический состав фарнезана (две *dl*-пары). И лишь в нефтяном фитане^а (четыре *dl*-пары) было обнаружено небольшое преобладание стереоизомеров, имеющих 6*R*-конфигурацию. Отметим, что атом С-6 наиболее удален от лабильной части молекулы.

В то же время пристан, находящийся в молодых сланцах [30, 31], а также пристан незрелого органического вещества на 80% состоит из *мезо*-формы, образующейся обычно при биологическом синтезе. Однако фитол является важнейшим, но далеко не единственным источником образования изопреноидных алканов нефтей. Определенное количество таких соединений может образоваться из изопреноидных кислот — фарнезановой, фитановой и некоторых других. Большое число этих кислот было найдено в различных нефтях [22, 35, 36]. Процесс образования изопреноидных алканов из кислот, очевидно, тот же, что и процесс превращения жирных кислот в нормальные алканы. Реакции эти будут рассмотрены в главе 5.

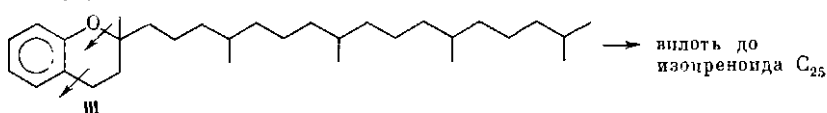
Большой интерес вызвало обнаружение в нефтях изопреноидных углеводородов выше C_{20} . Особенно вели и оказались относительные концентрации изопреноида состава C_{21} (см. табл. 19).

^а Конфигурация атома С-7 (С-10) при переходе от фитола к данному пространственному изomerу фитана не меняется. Обозначения *R* и *S* связаны здесь с общепринятыми номенклатуры Капа—Ингольда—Прелога.

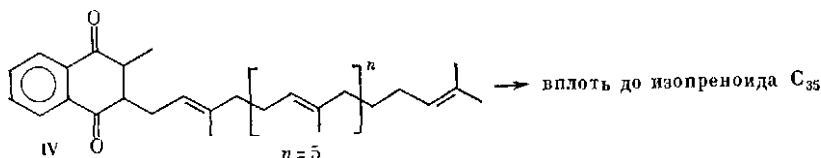
В ранних работах определяемые в нефтях изопреноидные алканы состава C_{21} и выше обычно принадлежали к типу регулярных изопреноидов. Вопросы, связанные с источниками образования этих углеводородов, подробно были обсуждены в монографии Кальвина [15]. Добавим, что изопреноиды состава C_{21} — C_{25} называют иногда сестертерпанами [26].

Интересные примеры возможных предшественников высокомолекулярных изопреноидов регулярной структуры (III—VI) приведены также в работе [37].

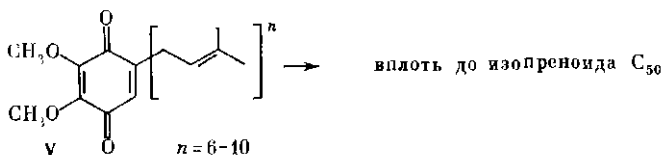
Токоферол



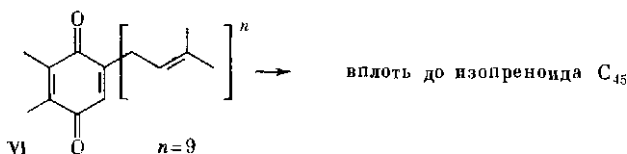
Витамин K_2



Убихинон

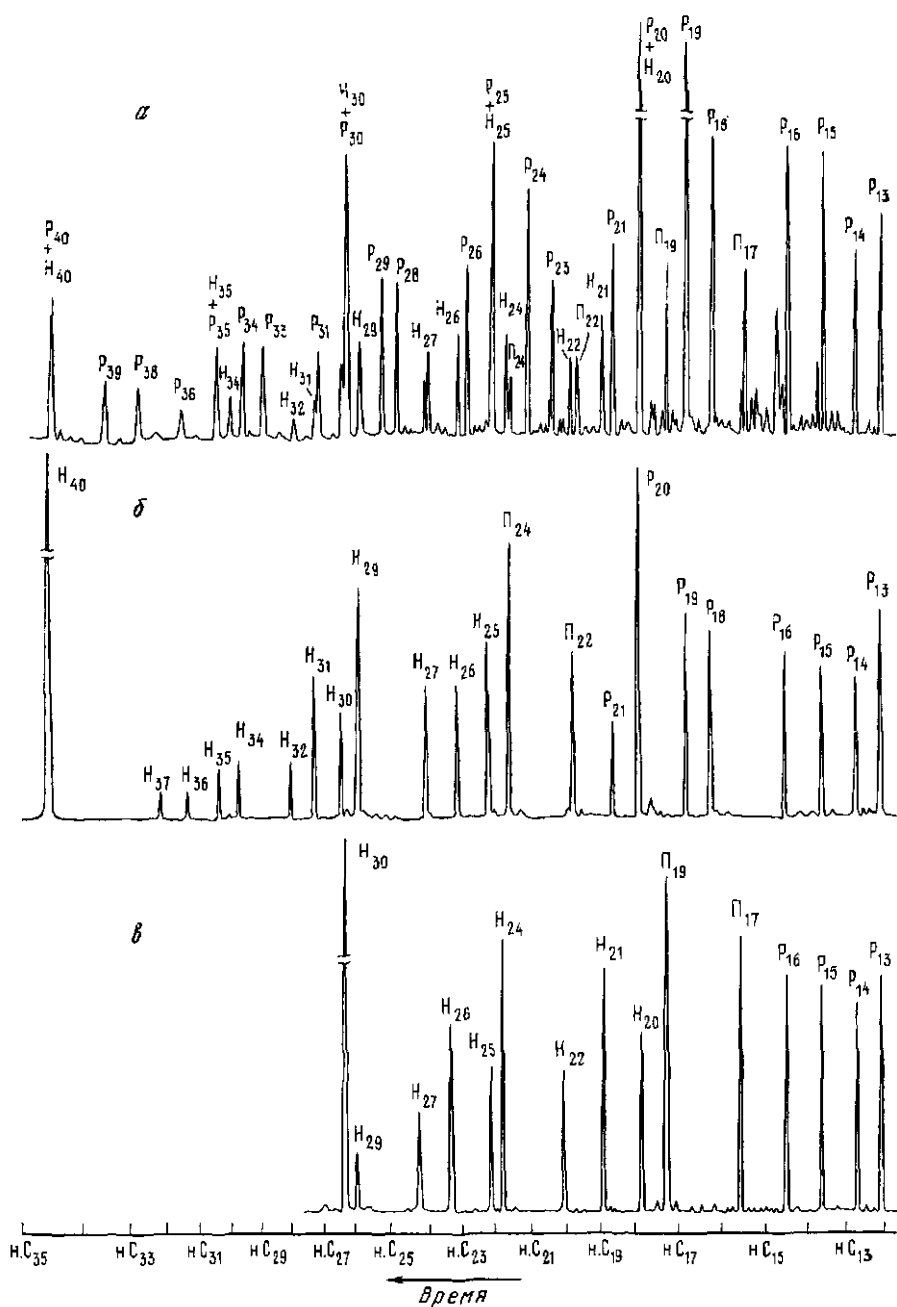


Пластохинон



Однако в последние годы были обнаружены нефти с весьма большими относительными концентрациями высших изопреноидов, а также изопреноидов нерегулярного и псевдoreгулярного типа строения [28]. Эти работы значительно расширили круг возможных источников образования изопреноидных алканов. К числу таких источников, видимо, следует отнести также сквалан и ликопан.

На рис. 22, а приведена хроматограмма выделенного с помощью тиомочевины концентрата изопреноидных алканов (фракция 200—500°С) нефти месторождения Каражанбас (п-ов Бузачи, северо-восток Прикаспийской низменности). Нефть типа Б² залегает в



юрских отложениях на глубине 800 м. Характерной особенностью этой нефти является высокая концентрация разветвленных алканов, которая по данным масс-спектрального анализа достигает 32%. Приведенная хроматограмма аналогична масс-фрагментограмме, реконструированной по иону с m/l 71. Такой вид записи помогает получить более простую хроматограмму нефтяной фракции, т. е. хроматограмму, представленную в данном случае исключительно пиками разветвленных алканов, а фактически только изопреноидными углеводородами.

Как видно из рисунка, в исследованной фракции определены как регулярные (Р) изопреноиды $C_{11}-C_{40}$, так и псевдoreгулярные (П) C_{17} , C_{19} , C_{22} , C_{24} и нерегулярные (Н) структуры состава $C_{21}-C_{40}$, в том числе сквалан и ликопан. Особо следует отметить относительно высокие концентрации сквалана и ликопана, а также псевдoreгулярных изопреноидов C_{17} , C_{19} и C_{22} , C_{24} . Возможные схемы образования этих углеводородов из сквалана и ликопана были уже приведены выше. Вместе с тем незначительные концентрации 2,6-диметилалканов состава C_{12} и C_{14} указывают на то, что такой нерегулярный изопреноид, как кроцетан (2,6,11,15-тетраметилгексадекан), заметного участия в образовании нефтяных изопреноидов не принимает. Обнаруженные в нефти месторождения Каражанбас нерегулярные структуры имеют число атомов углерода 20 и выше. Образование этих углеводородов возможно из сквалана (2,6,10,15-тетраметилалканы $C_{20}-C_{24}$ и 2,6,10,15,19-пентаметилалканы $C_{26}-C_{29}$), а также из ликопана (2,6,10,14,19-пентаметилалканы $C_{26}-C_{29}$ и 2,6,10,14,19,23-гексаметилалканы $C_{30}-C_{33}$). Многие из этих структур были обнаружены в нефти Каражанбас. В то же время низкокипящие нерегулярные изопреноиды, такие, как 2,6,11-триметилалканы, обнаружены не были, что также исключает кроцетан из числа возможных предшественников нефтяных изопреноидных алканов. Еще раз подчеркнем, что всюду нами рассматривались варианты деструкции одновременно лишь одной связи C—C в молекулах-источниках.

Для удобства определения источников образования тех или иных нерегулярных изопреноидных алканов нами приведены хроматограммы продуктов термической деструкции сквалана (рис. 22, а) и ликопана (рис. 22, б), на которых хорошо видны пики образующихся углеводородов. Кстати, этот метод удобен для получения эталонов, пригодных для ГЖХ-исследования нефтяных смесей.

Рис. 22. Хроматограммы смесей изопреноидных алканов

а — выделены из нефти месторождения Каражанбас; б — получены термической деструкцией ликопана; в — получены термической деструкцией сквалана.

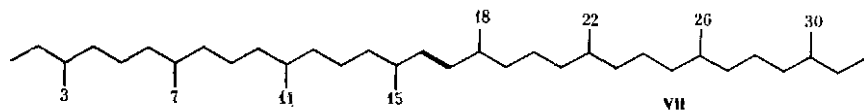
Р — регулярные изопреноиды, П — псевдoreгулярные изопреноиды, Н — нерегулярные изопреноиды.

Цифры показывают число атомов углерода в молекуле (строение углеводородов рассмотрено в тексте). На оси абсцисс указаны места элюирования нормальных алканов $C_{14}-C_{36}$

Капиллярная колонка 80 м, аписон; линейное программирование температуры $100^\circ \rightarrow 2^\circ/\text{мин}$

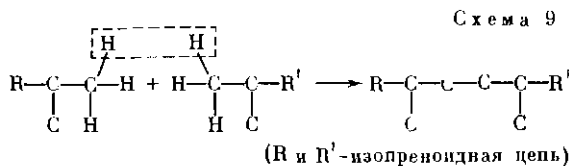
Термическая деструкция проведена путем нагревания сквалана или ликопана в замкнутом объеме при 400° С в течение 2 час. Глубина превращения исходных углеводородов при этом не превышает 5—10%, однако при незначительной глубине превращения в продуктах реакции обычно отсутствуют мешающие анализу непредельные углеводороды или вторичные продукты превращений.

Интересные изопреноидные (а также другие разветвленные алканы) были рассмотрены в работах [27, 38, 39]. В этих исследованиях описаны структуры изопреноидов, имеющих фрагменты «голова к голове». Наиболее интересным является дифитил, или бисфитил,— углеводород состава C₄₀ (VII).



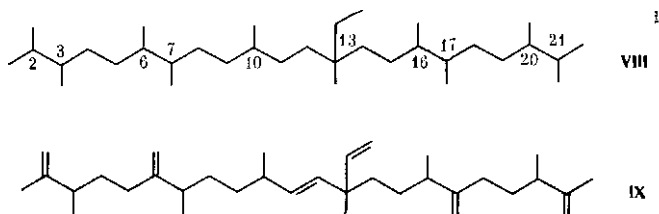
Этот углеводород может явиться также источником образования серии 3,7-диметилалканов и 3,7,11-триметилалканов, ранее обнаруженных в нефтях. Кроме дифитила найден также 13,16-диметил-октакозан, вероятнее всего *транс(мезо)-*изомер, являющийся продуктом «димеризации» 2-метилпентадекана. Полагают, что оба эти углеводорода образовались при бактериальном элиминировании водорода от метильных групп, находящихся в начале цепи фитана или 2-метилпентадекана с последующим образованием связи C—C (на формуле выделена жирной связью). Рассматриваемые углеводороды являются частью липидов мембран древних бактерий, составляющих значительную часть керогена — отложений, являющихся вероятными источниками образования нефтей.

В работе [39] также описаны несколько представителей изопреноидных алканов состава C₃₅—C₄₀, имеющих фрагменты «голова к голове». Помимо дифитила, найдена серия таких изопреноидов, образованных сшиванием различных изопреноидных алканов меньшей молекулярной массы. Так, в калифорнийской нефти (миоцен) были идентифицированы изопреноиды C₂₆—C₂₆, C₁₉—C₂₀, C₁₉—C₁₉, C₁₈—C₂₀ и C₁₈—C₁₉, т. е. C₄₀, C₃₉ и т. д. Общая концентрация указанных структур в нефти составила ~0,1%. Во всех случаях полимеризация «голова к голове» осуществлялась за счет элиминирования водородных атомов от метильных групп, находящихся у первого атома углерода в исходных «мономерях» (схема 9).



Есть основания считать, что процесс этот является микробиологическим, так как образующиеся углеводороды, как уже указывалось, входят в состав липидной части мембран древних бактерий.

Рассмотрим также интересный углеводород — ботрикоксан (2,3,6,7,10,13,16,17,20,21-декаметил-13-этилдокозан, VIII), присутствующий в количестве 1,4% в одной из индонезийских нефтей [40]. Этот углеводород образован из непредельного ботрикоксена (IX), являющегося составной частью некоторых водорослей.



Ботрикоксан может рассматриваться как дополнительный источник образования реликтовых 2,3-диметилалканов состава C_7 и C_9 .

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ИЗОПРЕНОИДНЫХ АЛКАНОВ

Геохимическое значение изопреноидных алканов заключается главным образом в определении генетических связей между нефтями, а также между нефтями и нефтематеринскими породами. Любая закономерность молекулярно-массового распределения разветвленных алканов может быть использована в генетических целях. Среди изопреноидных алканов наибольшую известность получило соотношение пристан/фитан [10]. После ряда споров и недоразумений в настоящее время достаточно однозначно установлено, что в нефтях, образованных из морских отложений, в восстановительной обстановке обычно преобладает фитан, в то время как в нефтях из континентальных отложений и в окислительной фациальной обстановке образуется главным образом пристан [11, 41]. Следует, однако, иметь в виду, что при слишком большом катагенезе рассеянного органического вещества или керогена, а возможно и нефтей, в новообразованных продуктах обычно наблюдается значительное преобладание пристана. Особый интерес в генетическом плане приобретают такие уникальные углеводороды, как ботрикоксан, высшие изопреноиды «голова к голове» и некоторые другие. Наличие в нефтях этих соединений обычно значительно облегчает поиск возможных источников нефтеобразования (см. также главу 6).

ИНДЕКСЫ УДЕРЖИВАНИЯ АЛКАНОВ

В заключение в табл. 20 приведены индексы удерживания рассмотренных в этой главе углеводородов. Индексы удерживания определены для режима линейного программирования температуры. Использовались капиллярные колонки длиной 80 м, газ-носитель — водород. Температурный режим для колонки со скваленом $50^\circ \rightarrow 1^\circ/\text{мин}$ (конец программы 150°C); для колонки с аллилоном $100^\circ \text{C} \rightarrow 2^\circ/\text{мин}$. (конец программы 320°C).

Таблица 20. Индексы удерживания алканов

Углеводороды	Индекс удерживания	Углеводороды	Индекс удерживания
Неподвижная фаза сквалан			
2,2-Диметилбутан	530	2-Метилостан	862
2,3-Диметилбутан	558	3-Этилгептан	867
2-Метилпентан	560	3-Метилостан	870
3-Метилпентан	580	2,4-Диметилостан	916
2,2-Диметилпентан	622	2,5-Диметилостан	922
2,4-Диметилпентан	624	2-Метил-5-этилгептан	925
2,2,3-Триметилбутан	632	2,7-Диметиллоктан	929
3,3-Диметилпентан	654	2,8-Диметиллоктан	933
2-Метилгексан	688	2-Метил-3-этилгептан	937
2,3-Диметилпентан	667	4-Этиллоктан	952
3-Метилгексан	673	2,3-Диметиллоктан	954
3-Этилпентан	687	5-Метилнонан	958
2,2-Диметилгексан	716	4-Метилнонан	961
2,4-Диметилгексан	724	2-Метилнонан	964
2,5-Диметилгексан	728	3-Метилнонан	970
2,2,3-Триметилпентан	734	2,4-Диметилнонан	1012
3,3-Диметилгексан	740	2,5-Диметилнонан	1015
2,3,4-Триметилпентан	744	2,6-Диметилнонан	1020
2,3-Диметилгексан	756	2,8-Диметилнонан	1028
2-Метил-3-этилпентан	759	2,7-Диметилнонан	1033
2-Метилгептан	762	3,7-Диметилнонан	1036
4-Метилгептан	764	5-Метилдекан	1054
3,4-Диметилгексан	766	4-Метилдекан	1055
3-Метилгептан	769	2-Метилдекан	1063
3-Этилгексан	769	3-Метилдекан	1070
2,2,5-Триметилгексан	773	2,4-Диметилдекан	1106
2,3,5-Триметилгексан	808	2,5-Диметилдекан	1112
2,2-Диметилгептан	814	2,6-Диметилдекан	1112
2,4-Диметилгептан	818	2,7-Диметилдекан	1121
2-Метил-4-этилгексан	822	3,7-Диметилдекан	1123
2,6-Диметилгептан	824	2,9-Диметилдекан	1126
2,5-Диметилгептан	830	2,8-Диметилдекан	1132
3,5-Диметилгептан	831	3,8-Диметилдекан	1138
3,3-Диметилгептан	836	6-Метилундекан	1151
2,3-Диметилгептан	853	5-Метилундекан	1155
4-Этилгептан	858	4-Метилундекан	1159
3,4-Диметилгептан	858	2-Метилундекан	1165
4-Метиллоктан	861	3-Метилундекан	1170
Неподвижная фаза алиэзон			
2,6-Диметилундекан	1206	6-Метилдодекан	1247
3,7-Диметилундекан	1222	5-Метилдодекан	1250

Таблица 20 (продолжение)

Углеводороды	Индекс удержива- ния	Углеводороды	Индекс удержива- ния
Неподвижная фаза апвезон			
4-Метилдодекан	1255	2-Метилдоктадекан	1860
2-Метилдодекан	1263	3-Метилдоктадекан	1865
2,6,10-Триметилундекан	1263	2,6,10,14-Тетраметилгепта- декан	1867
3-Метилундекан	1269	2,6,10,15-Тетраметилгепта- декан	1885
2,6-Диметилдодекан	1308	7- и 8-Метилнонадеканы	1940
3,7-Диметилдодекан	1310	2,6,10,14-Тетраметилдоктаде- кан	1957
6- и 7-Метилтридеканы	1342	2-Метилнонадекан	1963
5-Метилтридекан	1348	3-Метилнонадекан	1968
4-Метилтридекан	1355	2,6,10,15-Тетраметилдокта- декан	1970
2-Метилтридекан	1361	8- и 9-Метилэйкозаны	2038
3-Метилтридекан	1370	2,6,10,14-Тетраметилнона- декан	2050
2,6,10-Триметилдодекан (фарнезан)	1368	2-Метилэйкозан	2063
6- и 7-Метилтетрадеканы	1443	3-Метилэйкозан	2069
5-Метилтетра- и 2,6,10-три- метилтридеканы	1450	2,6,10,14,18-Пентаметилно- надекан	2105
4-Метилтетрадекан	1454	9- и 10-Метилгенэйкозаны	2135
2-Метилтетрадекан	1461	2,6,10,14-Тетраметилэйко- зан	2140
3,7,11-Триметилтридекан	1468	2,6,10,15-Тетраметилэйко- зан	2155
3-Метилтетрадекан	1470	2-Метилгенэйкозан	2163
2,6,10-Триметилтетрадекан	1533	3-Метилгенэйкозан	2169
7- и 8-Метилпентадеканы	1539	2,6,10,14,18-Пентаметилэй- козан	2210
6-Метилпентадекан	1542	2,6,10,14,19-Пентаметилэй- козан	2226
5-Метилпентадекан	1546	2,6,10,15,19-Пентаметилэй- козан	2229
4-Метилпентадекан	1554	10- и 11-Метилдокозаны	2234
2-Метилпентадекан	1562	2-Метилдокозан	2263
3-Метилпентадекан	1569	3-Метилдокозан	2269
2,6,10-Триметилпентадекан	1633	2,6,10,14,18-Пентаметилген- эйкозан	2293
2-Метилгексадекан	1639	2,6,10,14,19-Пентаметилген- эйкозан	2309
3-Метилгексадекан	1668	2,6,10,15,19-Пентаметилген- эйкозан	2319
2,6,10,14-Тетраметилпента- декан (пристан)	1684	11- и 12-Метилтрикозаны	2333
2,6,10-Триметилгексадекан	1727		
7-Метилгептадекан	1734		
2-Метилгептадекан	1760		
3-Метилгептадекан	1767		
2,6,10,15-Тетраметилгекса- декан	1788		
2,6,10,14-Тетраметилгекса- декан (фитан)	1792		
2,6,11,15-Тетраметилгекса- декан (кроцетан)	1792		
6- и 7-Метилдоктадеканы	1842		

Таблица 20 (окончание)

Углеводороды	Индекс удерживания	Углеводороды	Индекс удерживания
Несподвижная фаза анизоэн			
2,6,10,14,19-Пентаметилдокозан	2391	12- и 13-Метилгептакозаны	2825
2,6,10,15,19-Пентаметилдокозан	2394	2,6,10,14,18,22,26-Гептаметилгептакозан	2870
12-Метилтетракозан	2432	12- и 13-Метилнонакозаны	2924
2,6,10,14,18-Пентаметилтрикозан	2470	2,6,10,14,18,22,26-Гептаметилгептакозан	2937
2,6,10,14,18,22-Гексаметилтрикозан	2522	2,6,10,14,19,23-Гексаметилгептакозан	2979
12- и 13-Метилпентакозаны	2530	2,6,10,14,18,22,26-Гептаметилгептакозан	3039
2,6,10,14,19-Пентаметилтетракозан	2569	2,6,10,14,19,23,27-Гептаметилгептакозан	3040
2,6,10,15,19-Пентаметилтетракозан	2572	2,6,10,14,18,22,26-Гептаметилгептакозан	3135
2,6,10,14,18,22-Гексаметилтетракозан	2627	2,6,10,14,19,23,27-Гептаметилгептакозан	3139
12- и 13-Метилгексакозаны	2628	2,6,10,14,19,23,27-Гептаметилтриакозан	3211
2,6,10,14,19,23-Гексаметилтетракозан (скалан)	2630	2,6,10,14,18,22,26-Гептаметилгептакозан	3288
2,6,10,15,19,23-Гексаметилтетракозан	2632	2,6,10,14,18,22,26,30-Октаметилгептакозан	3350
2,6,10,14,18,22-Гексаметилпентакозан	2710	2,6,10,14,18,22,26,30-Октаметилдодекакозан	3444
12- и 13-Метилгептакозаны	2726	2,6,10,14,19,23,27,31-Октаметилдодекакозан (ликопан)	3445
2,6,10,14,19,23-Гексаметилпентакозан	2728		
2,6,10,14,19,23-Гексаметилгексакозан	2800		

ЛИТЕРАТУРА

1. Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М.: Недра, 1978. 279 с.
2. Химия нефти и газа/Под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Дробкина. Л.: Химия, 1981. 359 с.
3. Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972. 276 с.
4. Петров Ал. А. Химия алканов. М.: Наука, 1974. 243 с.
5. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М.: Наука, 1969. Сб. 2. 211 с.
6. Hubbard H., Harris W. Retention indices in programmed temperature gas chromatography. — Anal. Chem., 1964, vol. 36, N 3, p. 663—665.
7. Санин П. И. Углеводороды нефти. — Успехи химии, 1976, т. 45, № 8, с. 1361—1394.
8. Smith H., Rall H. Relationship of hydrocarbons with six to nine carbon atoms. — Industr. and Eng. Chem., 1953, vol. 45, p. 1491—1497.
9. Мартин Р., Уинтерс Дж., Уильямс Дж. Распределение углеводородов в составе нефти и ее генезис. — В кн.: Новые исследования в области генезиса нефти и газа. М.: ЦНИИТЭнефтегаз, 1964, с. 38—78.

10. Сафонова Г. И. Реликтовые структуры в углеводородах нефтей различных стратиграфических подразделений. М.: Недра, 1980. 260 с.
11. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
12. Mair B., Ronen Z., Eisenbraun E., Horodysky A. Terpenoid precursors of hydrocarbons from the gasoline range of petroleum. — Science, 1966, vol. 154, p. 1339–1341.
13. Красавченко М. И., Земскова З. К., Митновская А. А., Пустильникова С. Д., Петров Ал. А. Монозамещенные алканы состава C_{10} — C_{16} в парафинистых нефтях. — Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 803–809.
14. Hoelen W. van, Haug P., Burlingame A., Calvin M. Hydrocarbons from an Australian oil, 200 million years old. — Nature, 1966, vol. 211, p. 1361–1366.
15. Кальвин М. Химическая эволюция. М.: Мир, 1971. 240 с.
16. Макушина В. М., Арефьев О. А., Забродина М. И., Петров Ал. А. Новые реликтовые алканы нефтей. — Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 847–854.
17. Stransky K., Streibl M., Sorm P. Cher einen neuen Typ verzweigter Paraffine aus dem Wachs der Honigbiene. — Coll. Czech. Chem. Commun. 1966, vol. 31, p. 4694–4702.
18. Петров Ал. А. Каталитическая изомеризация углеводородов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 215 с.
19. Крепс Е. М. Липиды клеточных мембран. Л.: Наука, 1981. 242 с.
20. Tossane G. Application à la détermination de la configuration absolue de l'acide lectobacillique. — Tetrahedron, 1972, vol. 28, p. 363–371.
21. Granuell P. Branched-chain and cyclopropanoid acids in a recent sediment. — Chem. Geol., 1973, vol. 11, p. 307–313.
22. Органическая геохимия: Пер. с англ./Под ред. Дж. Эглинтона, М. Морфи. Л.: Недра, 1974. 488 с.
23. Петров Ал. А., Цедилина А. Л., Пустильникова С. Д., Красавченко М. И., Абрюткина Н. И., Якубсон З. В. Изопреноидные углеводороды нефти. — Нефтехимия, 1973, т. 13, с. 779–785.
24. Han G., Calvin M. Occurrence of C_{22} — C_{25} isoprenoids in Bell Creek crude oil. — Geochim. et cosmochim. acta, 1969, vol. 33, p. 733–742.
25. Albaiges J. Identification and geochemical significance of long chain acyclic isoprenoid hydrocarbons in crude oils. — In: Advances in organic geochemistry: Physics and chemistry of the Earth. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979, vol. 12, p. 19–28.
26. Albaiges J., Borbon G., Salagre P. Identification of series of C_{25} — C_{40} acyclic isoprenoid hydrocarbons in crude oils. — Tetrahedron Lett., 1978, N 6, p. 595–598.
27. Chappe B., Michaelis W., Albrecht P. Molecular fossils of Archaeobacteria as selective degradation products of kerogen. — In: Advances in organic geochemistry: Physics and chemistry of the Earth. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979, vol. 12, p. 265–274.
28. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А. Нефтяные изопреноидные алканы нерегулярного и псевдoreгулярного типов строения. — Нефтехимия, 1982, т. 22, с. 587–591.
29. Петров Ал. А. Стереохимия насыщенных углеводородов. М.: Наука, 1981. 254 с.
30. Maxwell J., Cox R., Ackman R., Hooper S. The diagenesis and maturation of phytol. The stereochemistry of 2,6,10,14-tetramethylpentadecane from ancient sediment. — In: Advances in organic geochemistry. Hannover: Pergamon press, 1971, vol. 33, p. 277–291.
31. Patience R., Rowland S., Mazurell J. The effect of maturation of the configuration of pristane in sediments and petroleum. — Geochim. et cosmochim. acta, 1978, vol. 42, p. 1871–1875.
32. Cox R., Maxwell J., Ackman R., Hooper S. Stereochemical studies of acyclic isoprenoid compounds III. The stereochemistry of naturally occurring (marine) 2,6,10,14-tetramethylpentadecane. — Canad. J. Biochem., 1972, vol. 50, p. 1238–1241.
33. Brooks P., Maxwell J., Cronfarth J. et al. The stereochemistry of farnesane

- from crude oil — In: *Advances in organic geochemistry*. Madrid: ENADIMSA, 1975, p. 81—97.
34. *Patience R., Yon D., Ryback G., Maxwell J.* Acyclic isoprenoid alkanes and geochemical maturation.— In: *Advances in organic geochemistry: Physics and chemistry of the Earth*. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979, vol. 12, p. 287—293.
35. *Blumer M., Snyder W.* Isoprenoid hydrocarbons in recent sediments. Presence of pristane and probably absence of phytane.— *Science*, 1965, vol. 150, p. 1588—1590.
36. *Seifert W.* Carboxylic acids in petroleum and sediments.— In: *Progress in the chemistry of organic natural products*/Ed. W. Herz et al. Wien; New York: Springer-Verl., 1975. 49 p.
37. Горючие сланцы: Пер. с англ./Под ред. Т. Йена, Дж. Чилингаряна. Л.: Недра, 1980. 262 с.
38. *Michaelis W., Albrecht P.* Molecular fossils of Archaeobacteria in kerogen.— *Naturwissenschaften*, 1979, Bd. 66, S. 420—421.
39. *Moldowan J., Seifert W.* Head-to-head linked isoprenoid hydrocarbons in petroleum.— *Science*, 1979, vol. 204, p. 169—171.
40. *Moldowan J., Seifert W.* First discovery of botryococcane in petroleum.— *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, p. 912—914.
41. *Rashid M.* Pristane-phytane ratios in relation to source and diagenesis of ancient sediments from the Labrador shelf.— *Chem. Geol.*, 1979, vol. 25, p. 109—122.

ЦИКЛОАЛКАНЫ (НАФТЕНЫ)

Насыщенные циклические углеводороды (нафтенy) являются наиболее интересной и наиболее трудно исследуемой частью любой нефти. Собственно говоря, эти углеводороды и определяют особое место нефтей как в ряду природных органических соединений, так и среди каустобиолитов.

По своему химическому строению нафтенy далеко не одинаковы и различаются в первую очередь количеством циклов в молекуле. С ростом молекулярной массы нафтенов повышается содержание в них полициклических молекул (рис. 23). Максимальное число циклов в нафтенах, идентифицированных в виде индивидуальных соединений, равно пяти. В то же время имеются косвенные указания на то, что число циклов может достигать значительно больших величин [1].

Хотя исследование строения нафтенов проводится на протяжении почти ста лет, начиная с работ основоположника химии циклических углеводородов нефтей В. В. Марковникова, все же только в последние 10—12 лет наши знания о строении сложных высокомолекулярных полициклических соединений значительно продвинулись вперед. Проведенные на молекулярном уровне исследования показали, что особенно важную роль в составе полициклических нафтенов имеют соединения изопреноидного типа строения.

Все нафтенy можно условно разбить на две большие группы: моно- и полициклические углеводороды. Состав и строение углеводородов первой группы, особенно низкокипящих, исследованы достаточно подробно. По традиции моноциклические углеводороды делятся на группы пяти- и шестичленных нафтенов. Благодаря известным методам каталитического дегидрирования особенно хорошо были изучены нафтенy с шестичленными кольцами. Следует, однако, иметь в виду, что концентрация *гем*-замещенных углеводородов ряда циклотексана начиная с цикланов C_8 и выше становится уже весьма заметной, что, конечно, не может не отразиться на результатах дегидрирования. Таким образом, метод каталитического дегидрирования применительно к высшим нафтенам, особенно если учесть значительные концентрации сложных полициклических систем, имеет ограниченное применение. Более предпочтительным является определение строения углеводородов методами хромато-масс-спектрометрии, ГЖХ, а также встречным синтезом эталонов.

Для полициклических углеводородов необходимо использовать иные принципы классификации, так как нередко в одной молекуле

могут находиться как пяти-, так и шестичленные кольца. Видимо, более правильно классифицировать эти углеводороды в соответствии с числом циклов в молекуле, а также в соответствии с характеристикой самой полициклической системы: число циклов, число атомов углерода в циклической части молекулы, тип сочленения

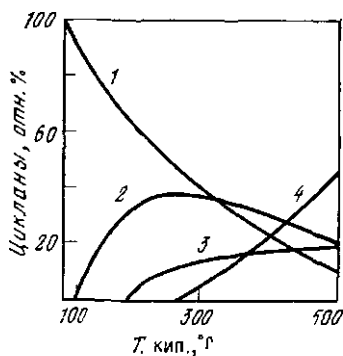


Рис. 23. Относительное распределение по типу структур в нефти месторождения Грязевая Сопка

Углеводороды:
1 — моноциклические;
2 — бициклические;
3 — трициклические;
4 — тетра- и более циклические

колец друг с другом, принадлежность углеводородов к определенному классу природных соединений (например, стераны, тритерпаны) и т. д.

Рассматриваемые далее нафтенны будут сгруппированы в соответствии с числом циклов в молекуле, начиная с моноциклических и кончая пентациклическими углеводородами.

МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ НАФТЕННЫ $C_7—C_{10}$

В настоящее время имеются многочисленные и достаточно надежные данные о содержании в нефтях различных моноциклических нафтеннов. Данные эти, полученные методом капиллярной ГЖХ, дают неискаженные представления о количественном распределении индивидуальных цикланов $C_5—C_9$ в различных нефтях. Соответствующий экспериментальный материал представлен в табл. 21 и 22. Для цикланов, присутствующих в нефтях в виде нескольких диастереомеров, приведены данные об их суммарном содержании. Распределение некоторых диастереомеров см. далее в табл. 29.

Результаты исследования легких фракций, помещенные в табл. 21 и 22, в общем подтвердили закономерности, сформулированные Ф. Россиши [2, 3]:

1. Все нефти содержат один и тот же набор углеводородов.
2. Нефти отличаются относительными концентрациями нормальных алканов, разветвленных алканов, пяти- и шестичленных нафтеннов.
3. Распределение углеводородов внутри каждой из отмеченных групп в первом приближении постоянно.

По сравнению с алканами относительное распределение цикланов более однородное, хотя и здесь имеются явно выраженные отличия, например в концентрациях гом-замещенных углеводородов. Весьма важным представляется нам вопрос о соотношениях шести-

Таблица 21. Относительное распределение циклопентанов C_7-C_9 в нефтях (в %)

Углеводороды	Месторождение, тип нефти				
	Грознен-ское, А ¹	Сургут, А ¹	Экватор, А ²	Грознен-ская, Б ²	Анастаси-евская, Б ²
Состав C_7 *1:					
Этилциклопентан	8	29,0	10	17	4,0
1,1-Диметилциклопентан	12	8,5	12	33	37,0
1,3-Диметилциклопентаны *2	40	30,0	53	36	53,0
1,2-Диметилциклопентаны *2	40	32,5	25	14	5,0
Σ циклопентанов C_7	100	100	100	100	100
Состав C_8:					
1,1,3-Триметилциклопентан	24,5	20,0	23,5	23,0	25,0
1,1,2-Триметилциклопентан	4,0	4,5	1,5	8,0	12,0
1,2,4-Триметилциклопентаны *2	24,0	19,0	20,0	25,0	26,0
1,2,3-Триметилциклопентаны *2	19,5	17,0	35,0	16,0	19,0
Σ метилэтилциклопентанов	28,0	39,5	20,0	28,0	18,0
	100	100	100	100	100
Состав C_9:					
1,2,3,4-Тетраметилциклопентаны *2	10,0	18,0	32,0	6,5	22,0
1,1,2,4-Тетраметилциклопентаны *2	2,5	2,0	3,0	Следы	2,0
1,4-Диметил-2-этилциклопентаны *2	33,0	21,0	14,0	20,0	12,0
1,2-Диметил-3-этилциклопентаны *2	22,5	21,0	23,0	29,0	25,0
1,1-Диметил-3-этилциклопентан	8,0	2,5	6,0	3,0	3,0
Σ диазамещенных циклопентанов	24,0	35,5	22,0	41,5	36,0
	100	100	100	100	100

*1 Во всех нефтях присутствуют также циклопентан и метилциклопентан (см. рис 11 и 12).

*2 Сумма стереоизомеров

и пятичленных цикланов. Соотношения эти широко используются для различных геохимических корреляций. Вообще говоря, пятичленный цикл — система напряженная и при низких температурах термодинамически малоустойчивая. К тому же эта группировка обычно менее распространена в тех природных соединениях, которые могут рассматриваться в качестве возможных предшественников нефтей. Поэтому относительно высокие концентрации пентаметиле-новых углеводородов в ряде нефтей вызывают большой интерес с точки зрения возможностей их образования (об этом подробнее см. в главах 5 и 6).

Таблица 22. Относительное распределение циклогексанов C_8-C_9 в нефтях (в %)

Углеводороды	Месторождение, тип нефти				
	Грозненское, А ¹	Сургут, А ¹	Самолор, А ¹	Грибановская, Б ²	Атасинское-Трипольское, Б ²
Состав C_8 *1:					
1,1-Диметилциклогексан	—	—	—	—	16
1,2-Диметилциклогексаны *2	19	15	16	27,5	18
1,3-Диметилциклогексаны *2	25	41,5	57	18,5	32
1,4-Диметилциклогексаны *2	15	—	—	22,5	26
Этилциклогексан	41	44	27	31,5	8
Σ циклогексанов C_8	100	100	100	100	100
Состав C_9:					
<i>гем-З а м е щ е н н ы е:</i>					
1,1,2-триметилциклогексан	3	—	7	15	19
1,1,3-триметилциклогексан	85	—	63	74	30
1,1,4-триметилциклогексан	12	—	30	11	60
Σ гем-замещенных	100 (36)	100 (17)	100 (35)	100 (30)	100 (30)
<i>Т р и з а м е щ е н н ы е:</i>					
1,2,3-триметилциклогексаны *2	17	30	20	24	40
1,2,4-триметилциклогексаны *2	80	61	80	79	88
1,3,5-триметилциклогексаны *2	3	9	Следы	Следы	2
Σ тризамещенных	100 (32)	100 (55)	100 (22)	100 (36)	100 (50)
<i>Д и з а м е щ е н н ы е:</i>					
1-метил-3-этилциклогексаны *2	61	68	50	58	51
1-метил-4-этилциклогексаны *2	30	32	30	42	49
1-метил-2-этилциклогексаны *2	9	—	20	—	—
Σ дивамещенных	100 (32)	—	100 (20)	100 (34)	100 (20)
н. пропилциклогексан	—	—	23	—	—

*1 В нефтях обычно присутствуют значительные количества циклогексана и метилциклогексана.

*2 Сумма стереоизомеров.

В табл. 23 приведены соотношения между метилциклогексаном и суммой циклопентановых углеводородов состава C_7 в ряде нефтей и газовых конденсатах. Заметно, что в нефтях это соотношение колеблется в пределах 0,3—1,6 (за редким исключением). В то же время в газовых конденсатах оно поднимается до значений 3—5, что служит геологическим критерием фазового состояния флюидов

Таблица 23. Соотношение метилциклогексана (М) и суммы цикlopentanов ($\Sigma \Pi$) C_7 в нефтях и газовых конденсатах

Месторождение, тип нефти	$\frac{M}{\Sigma \Pi}$	Месторождение, тип нефти	$\frac{M}{\Sigma \Pi}$	Месторождение, тип нефти	$\frac{M}{\Sigma \Pi}$
Нефти			Газовые конденсаты		
Самотлор, А ¹	1,02	Дагаджик, А ¹	1,8	Дарваза, Б ¹ (Зап. Туркмения)	3,2
Сургут, А ¹	1,5	Марковское, А ¹	2,0	Банка Южная, А ¹ (Азербайджан)	3,0
Грозненское, А ¹	1,05	Норло, Б ¹	1,14	Битковский, А ¹ (Украина)	3,48
Ромашкино, А ¹	1,7	Кос-Чагыл	8,0	Шур-Тепе, А ¹ (Туркмения)	3,35
Элабинское, А ²	0,55	Мирзаяни, А ¹	1,3	Манковский (Кубань)	5,2
Балаланское, Б ²	0,55	Вост. Эхаби	0,43	Березанский, А ¹ (Кубань)	4,95
Грязевая Сопка, Б ¹	0,72	Сартичала, А ¹	1,95	Каневский (Кубань)	7,1
Анастасьевско-Троицкое, Б ²	0,34	Ракушенное, А ¹ (высокопарафинистая)	3,2		
Паромай, А ¹	1,22				

[4,5]. Причины столь высоких концентраций метилциклогексана в первичных газовых конденсатах пока еще не совсем ясны.

При рассмотрении изомерного состава цикланов снова может встать вопрос о возможности существования равновесия между изомерами и о средней температуре нефтеобразования. На наш взгляд, среди структурных изомеров цикланов, так же как и среди алканов, нет полного состояния равновесия. Можно лишь говорить о тенденциях к достижению равновесия. Следует также учесть, что легкие углеводороды нефти могут постоянно обновлять свой состав за счет процессов деструкции высокомолекулярных алканов и цикланов. Ниже, в табл. 24—27, а также на рис. 24 приведены некоторые данные о равновесии цикланов состава C_7 — C_{10} [2].

Сопоставляя данные табл. 21 и 22 с данными табл. 24—27, можно прийти к выводу о том, что настоящего равновесия среди структурных изомеров нет, а потому всякие расчеты температуры нефтеобразования обречены здесь на неудачу. Столь же далеки от равновесия и нафтеновые цикланы состава C_{10} . Из-за серьезных методических трудностей состав этих углеводородов в нефтях был детально расшифрован совсем недавно благодаря наличию большого числа эталонных углеводородов методом хромато-масс-спектрометрии [6]. Всего в нафтенowych нефтях во фракции C_{10} (150—175° С) было определено 87 углеводородов, принадлежащих главным образом к шестичленным нафтенам¹. Хроматограмма этой фракции, а также распределение углеводородов по группам приведены на рис. 25 и в табл. 28.

¹ Исследованная фракция содержит также некоторое количество углеводородов состава C_9 и C_{11} .

Таблица 24. Равновесные концентрации цикланов C_7H_{14} (в %)

Углеводороды	295 К		500 К	
	экспери- мент	расчет	экспери- мент	расчет
1,1-Диметилциклопентан	23,4	26,5	12,7	16,8
1,3-Диметилциклопентаны *	36,6	34,5	41,8	37,4
1,2-Диметилциклопентаны *	37,0	36,1	35,1	33,7
Этилциклопентан	3,0	2,9	10,4	12,1
Σ циклопентанов C_7	100 (6,9)	100 (3,5)	100 (41,8)	100 (42,6)
Метилциклогексан	93,1	96,5	58,2	57,4

* Сумма стереоизомеров.

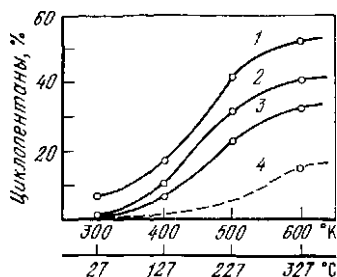


Рис. 24. Содержание углеводородов ряда циклопентана в равновесных смесях при различных температурах

Углеводороды:

1 — C_7 ; 2 — C_8 ; 3 — C_9 ;
4 — C_{10} (ориентировочные данные)

Таблица 25. Равновесные концентрации цикланов C_8H_{16} (в %)

Углеводороды	295 К	400 К	500 К	600 К
1,1,3-Триметилциклопентан	28,5	23,2	16,3	15,8
1,2,4-Триметилциклопентаны * ¹	30,0	28,0	24,5	24,9
1,2,3-Триметилциклопентаны * ¹	29,3	23,0	20,6	19,4
1,1,2-Триметилциклопентан	12,2	8,1	7,0	5,5
1-Метил-3-этилциклопентаны * ¹	} См. * ²	6,1	11,8	12,8
1-Метил-2-этилциклопентаны * ¹		7,2	14,0	15,7
1-Метил-1-этилциклопентан		2,5	2,4	1,2
Изопропилциклопентан		1,2	1,7	2,2
Пропилциклопентан		0,7	1,7	2,5
Σ циклопентановых C_8	100(0,7)	100(9,1)	100(31,0)	100(40,0)
1,3-Диметилциклогексаны * ¹	54,4	50,7	45,8	40,9
1,4-Диметилциклогексаны * ¹	26,0	23,9	21,9	19,9
1,1-Диметилциклогексан	7,3	6,3	6,8	7,0
1,2-Диметилциклогексаны * ¹	10,8	14,4	18,7	19,8
Этилциклогексан	1,5	4,7	6,8	12,4
Σ циклогексановых C_8	100(99,3)	100(90,9)	100(69,0)	100(60,0)

*¹ Сумма стереоизомеров.

*² Равновесные концентрации углеводородов ниже определялись аналитически (<0,1%).

Таблица 26. Равновесные концентрации циклогексанов C_6H_{12} (в %)

Углеводороды	300 К	500 К
1,1,3-Триметилциклогексан	13,5	10,6
1,1,4-Триметилциклогексан	9,1	9,7
1,3,5-Триметилциклогексаны *	28,1	24,3
1,2,4-Триметилциклогексаны *	36,8	29,6
1,2,3-Триметилциклогексаны *	1,8	3,3
1,1,2-Триметилциклогексан	0,9	1,6
1-Метил-3-этилциклогексаны *	5,7	11,6
1-Метил-4-этилциклогексаны *	3,2	5,9
1-Метил-2-этилциклогексаны *	0,4	1,8
1-Метил-1-этилциклогексан	0,2	0,6
Изопропилциклогексан	0,1	0,4
Пропилциклогексан	0,2	0,6
Σ тризамещенных (включая геминальные)	100 (90,2)	100 (79,1)
Σ геминальных	23,7	22,5

* Сумма стереоизомеров

Таблица 27. Равновесные концентрации циклогексанов $C_{10}H_{20}$

Углеводороды	300 К	600 К
1,1,3,5-Тетраметилциклогексаны *	30,2	27,7
1,1,3,3-Тетраметилциклогексан	0,5	0,5
1,1,4,4-Тетраметилциклогексан	1,5	1,0
1,1,3,4-Тетраметилциклогексаны *	17,1	15,6
1,2,4,5-Тетраметилциклогексаны *	5,4	6,8
1,1,2,4-Тетраметилциклогексаны *	5,6	5,8
1,1,2,5-Тетраметилциклогексаны *	5,7	5,9
1,2,3,5-Тетраметилциклогексаны *	8,2	9,3
1,1-Диметил-3-этилциклогексан	2,8	3,0
1,3-Диметил-5-этилциклогексаны *	10,2	6,6
1,1-Диметил-4-этилциклогексан	1,5	2,5
1,2,3,4-Тетраметилциклогексаны *	0,2	0,2
1,4-Диметил-2-этилциклогексаны *	1,5	2,3
1,1,2,6-Тетраметилциклогексаны *	0,6	0,6
1,1,1,2,3-Тетраметилциклогексаны *	1,7	2,0
1,2-Диметил-4-этилциклогексаны *	2,6	3,4
1,3-Диметил-4-этилциклогексаны *	2,5	2,6
1,1-Диметил-2-этилциклогексан	0,8	0,5
1,3-Диметил-2-этилциклогексаны *	1,2	2,1
1,2-Диметил-2-этилциклогексаны *	0,6	1,7
Σ циклогексанов	100	100

* Сумма стереоизомеров

Рис. 25. Хроматограмма насыщенных углеводородов C_{10} фракции 150—175° С нефтяной нефти (тип Б)

Капиллярная колонка 50 м, сквалан, 80° С. Обозначения пиков см. в табл. 28.

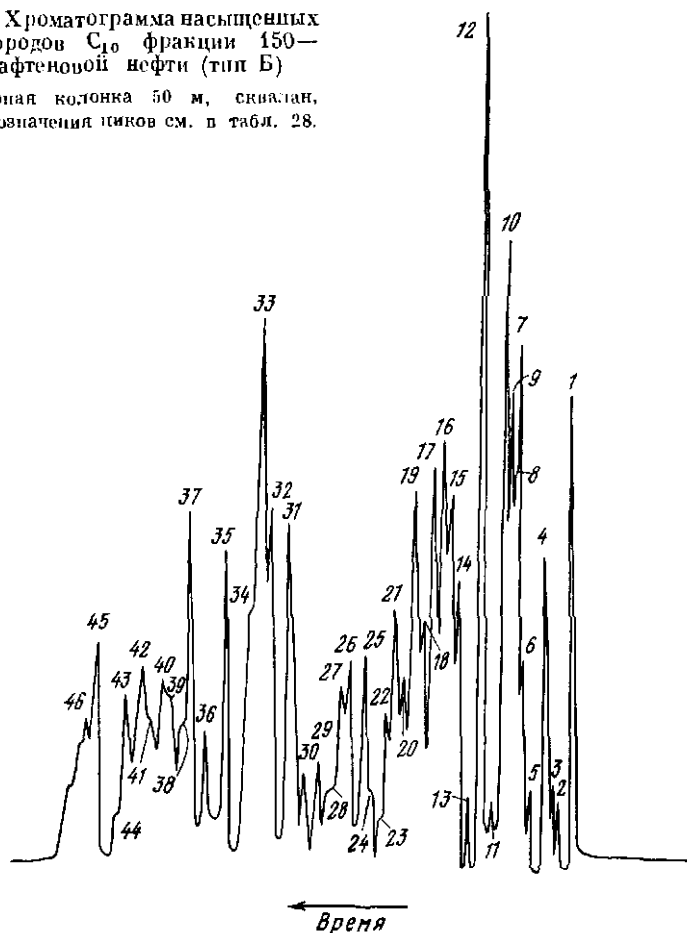


Таблица 28. Углеводородный состав фракции C_{10} (в %)

Номер пика на рис. 25	Углеводород	Месторождение	
		Анастасиевско-Троицкое *	Нормо *
1	1-Метил-4-этилциклогексан, <i>транс</i>	4,1	3,5
2	н.Нонан	—	3,5
3	1,1,3,5-Тетраметилциклогексан	Следы	Следы
4	1-Метилбицикло(3,2,1)октан	3,0	2,0
5	1,2,3-Триметил-4-этилциклопентан, <i>транс, транс, транс</i>	Следы	1,0
6	1-Метил-3-этилциклогексан, <i>транс</i>	1,4	2,2

Таблица 28 (продолжение)

Номер лика на рис. 25	Углеводород	Месторождение	
		Анастаси- евско- Троиц- кое *	Нориль *
7	1,1,3,4-Тетраметилциклогексан, <i>транс</i>	3,3	1,0
	1-Метил-2-этилциклогексан, <i>транс</i>	Следы	3,0
8	2,4-Диметилоктан	Следы	2,0
9	3-Метилбицикло(3,3,0)октан, <i>эндо</i>	2,4	1,8
10	2-Метилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо</i>	4,8	1,8
	1,1,3,5-Тетраметилциклогексан, <i>транс</i>	Следы	—
11	1-Метил-4-этилциклогексан, <i>цис</i>	0,3	2,1
	2,5-Диметилоктан	—	1,8
12	Изопропилциклогексан	9,4	7,0
13	3-Метилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо</i>	0,9	1,6
14	3-Метилбицикло(3,2,1)октан, <i>экзо</i>	1,1	3,0
	1,5-Диметилбицикло(3,2,1)октан	1,1	5,5
	2,6-Диметилоктан		
15	Пропилциклогексан	1,7	5,3
	1-Метил-2-этилциклогексан, <i>цис</i>	—	Следы
16	3-Метил-4-этилгептан	2,3	2,0
17	2-Метил-3-этилгептан	2,9	1,7
	6-Метилбицикло(3,2,1)октан, <i>экзо</i>	—	Следы
18	1,3-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>эндо</i>	1,3	1,4
	1,1,3,4-Тетраметилциклогексан, <i>цис</i>	—	Следы
19	1,1,2,4-Тетраметилциклогексан, <i>цис</i>	3,7	1,6
	1,1,2,5-Тетраметилциклогексан, <i>транс</i>		
	1,3-Диметил-4-этилциклопентан, <i>транс, транс</i>		
21	2-Метилбицикло(3,3,0)октан, <i>эндо</i>	1,7	—
	1,3-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо</i>		
	1,1-Диметил-3-этилциклогексан		
	1,2,3,5-Тетраметилциклогексан, <i>транс, транс, цис</i>	0,8	3,2
22	1,3-Диметил-1-этилциклогексан	Следы	—
24	3,4-Диметилоктан (α), <i>транс</i>	1,0	0,8
25	3,4-Диметилоктан (β), <i>цис</i>	0,8	1,6
	2,3-Диметилоктан	0,8	1,6
	1,3-Диметил-5-этилциклогексан, <i>цис, цис</i>	1,5	1,6
26	1,3-Диметилбицикло(3,2,1)октан, <i>экзо</i>	1,8	—
	1,6-Диметилбицикло(3,2,1)октан, <i>экзо</i>		
	1,1-Диметил-4-этилциклогексан		
27	Бидицкло(4,3,0)нонан, <i>транс</i>	Следы	0,6
	2-Метилбицикло(3,2,1)октан, <i>экзо</i>	0,4	0,4
	1,3-Диметил-5-этилциклогексан, <i>транс, цис</i>	0,4	—
	5-Метилнонан	0,4	0,5
28	4-Метилнонан	—	0,5
		0,3	2,0

Таблица 28 (окончание)

Номер пика на рис 25	Углеводород	Месторождение	
		Анаста- сиерско- Троиц- кое *	Норио *
29	2,4-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо,экзо</i>	1,3	0,2
30	2-Метилнонан	1,2	1,2
31	1,3-Диметил-5-этилциклогексан, <i>транс,транс</i>	Следы	2,0
	1,5-Диметилбицикло(3,3,0)октан	5,6	Следы
	1,4-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>эндо</i>		
	2,8-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо,экзо</i>		
	1,1,2,3-Тетраметилциклогексан, <i>транс</i>	Следы	4,2
	1,2,3,5-Тетраметилциклогексан, <i>цис,транс,цис</i>	Следы	—
	1,2,3,4-Тетраметилциклогексан, <i>транс,транс,транс</i>	Следы	—
32	1,4-Диметил-2-этилциклогексан, <i>транс,цис</i>	3,8	1,1
	2,7-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо,эндо</i>	Следы	—
	3-Метилнонан	—	1,1
33	1,2-Диметил-4-этилциклогексан, <i>транс,цис</i>	3,6	2,3
	2,3-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо,экзо</i>		
	2,6-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо,экзо</i>	3,6	Следы
	3,7-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо,эндо</i>		
34	1,4-Диметилбицикло(3,2,1)октан, <i>эндо</i>	0,5	0,6
	2,7-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо,экзо</i>	0,5	0,5
35	1-Метил-3-изопропилциклогексан, <i>цис</i>	5,7	2,5
	1,3-Диметилбицикло(2,2,2)октан		
	1,6-Диметилбицикло(3,2,1)октан, <i>эндо</i>		
	1,3,5-Триметилбицикло(3,2,1)октан	Следы	Следы
36	1,2-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо</i>	0,9	0,3
	1,2,3,4-Тетраметилциклогексан, <i>транс,цис,транс</i>	Следы	0,3
	1,4-Диметил-2-этилциклогексан, <i>цис,транс</i>	0,9	0,3
37	1-Метил-4-изопропилциклогексан, <i>транс</i>	5,6	2,4
	1,3-Диметил-2-этилциклогексан, <i>транс,транс</i>	Следы	—
38	втор. Бутилциклогексан	0,5	1,9
39	Бицикло(4,3,0)нонан, <i>цис</i>	0,9	—
40	1-Метил-3-пропилциклогексан, <i>цис</i>	0,9	3,5
	1-Метил-3-изопропилциклогексан, <i>транс</i>		
	трет. Бутилциклогексан		
41	1,2-Диметил-3-этилциклогексан, <i>транс,транс</i>	0,6	—
	1,2,3,4-Тетраметилциклогексан, <i>цис,транс,цис</i>	Следы	—
42	1-Метил-4-пропилциклогексан, <i>транс</i>	2,4	3,1
	1,2,3,4-Тетраметилциклогексан, <i>транс,цис,цис</i>	Следы	—
43	1-Метил-4-изопропилциклогексан, <i>цис</i>	1,9	0,7
	1,1,3-Триметил-5-этилциклогексан, <i>цис</i>	0,9	0,7
44	1,2-Диметил-4-этилциклогексан, <i>цис,цис</i>	Следы	—
	1,2-Диметил-4-этилциклогексан, <i>цис,транс</i>	Следы	—
45	1-Метил-2-пропилциклогексан, <i>транс</i>	3,7	1,7
46	n-Декан	—	0,9
	1,4-Диэтилциклогексан, <i>транс</i>	0,5	—
	1-Метил-3-пропилциклогексан, <i>транс</i>	0,9	0,9

* Идентифицированные пики (№ 26, 28) составляют в смесях месторождений Анастасиерско-Троицкое и Норио соответственно 3,4 и 2,3%.

Полученные в работе [6] данные снова подтвердили заключение о том, что состав изомеров в нефтях дался от равновесия. Действительно, более половины найденных углеводородов представлены термодинамически малоустойчивыми метилпропил- и метилизопропилциклогексанами. Несколько меньше концентрация диметилэтилциклогексанов. В то же время концентрация *гем*-замещенных структур, явно преобладающих в условиях равновесия (см. табл. 27), в нефтях составляет лишь 1—5%. Во фракции C_{10} определены также и некоторые бицикланы C_{10} ; углеводороды этого типа подробно будут рассматриваться далее.

Во фракции C_9 присутствует первый представитель реликтовых углеводородов 1,1,3-триметилциклогексан, являющийся очевидным продуктом деструкции высших углеводородных систем каротиноидного типа строения. Его следующий гомолог — 1,1,2,3-тетраметилциклогексан — найден во фракции C_{10} . Эти углеводороды, имеющие для происхождения нефти большое познавательное значение, будут подробно рассмотрены дальше. Также относительно высока во фракции C_{10} концентрация метилизопропилциклогексанов — углеводородов, имеющих явную генетическую связь с терпенами.

Более приближены к состоянию равновесия пространственные изомеры ряда наиболее легкокипящих цикланов. Так, в табл. 29 приведены некоторые данные о равновесии эпитермических пар цикланов C_7 — C_8 . Для суждения о температурах их образования необходимы следующие условия:

1. Термодинамически контролируемый механизм образования эпитермов.

2. Отсутствие дополнительных источников образования этих структур в реакциях (например, деструкции), уже не подчиняющихся термодинамическим закономерностям (см. главы 5 и 6).

Таблица 29. Относительное распределение эпитермов цикланов в нефтях (в %)

Углеводороды	Месторождение						
	Грознен-ское	Дачад-жикское	Охабин-ское	Грязевая Сопка	Балахан-ское	Самот-ловское	Норно
1,2-Диметилциклопентан, <i>транс цис</i>	89 : 11	86 : 14	85 : 15	86 : 14	86 : 14	88 : 12	86 : 14
1,3-Диметилциклопентан, <i>цис; транс</i>	53 : 47	51 : 49	51 : 49	53 : 47	51 : 49	52 : 48	48 : 52
1,2,3-Триметилциклопентан, <i>транс; транс; транс; цис</i>	76 : 24	75 : 25	81 : 19	81 : 19	89 : 11	83 : 17	84 : 16
Диметилциклогексаны 1,3- <i>цис</i> — 1,4- <i>транс</i> * 1,3- <i>транс</i> — 1,4- <i>цис</i>	90 : 10	86 : 14	90 : 10	83 : 17	88 : 12	82 : 18	88 : 12

* Отношение суммы более устойчивых к сумме менее устойчивых эпитермов.

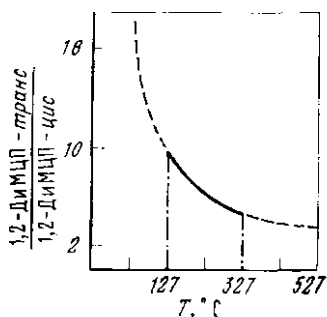


Рис. 26. Соотношение эимерных 1,2-диметилциклопентанов и возможные температурные пределы нефтеобразования

Сплошной линией выделены соотношения эимеров в различных нефтях

Спешной линией выделены соотношения эимеров в различных нефтях

Значения константы равновесия между транс- и цис-1,2-диметилциклопентанами, колеблющиеся в пределах 5,7—11,5, определяют температуру нефтеобразования в пределах 130—300° С (средняя температура 160°) (рис. 26). Константа равновесия эимерных 1,3-диметилциклопентанов мало зависит от температуры и не может быть использована для расчетов, хотя наблюдаемое соотношение этих эимеров в нефтях хорошо соответствует их равновесным соотношениям. Напомним еще раз, что термодинамические свойства всех рассматриваемых здесь и далее эимеров были подробно изложены нами в монографии [7].

Однако в цикланах C_{10} некоторые эимерные пары, например 1,3-диметил-5-этил- и 1-метил-3-пропилциклогексаны, уже не находятся в равновесии, поскольку преобладают менее устойчивые эимеры [6]. Нет полного равновесия и в эимерных стеранах (см. далее). Вместе с тем все же среди прочих изомеров диастереомеры (эимеры) в нефтях более близки к состоянию равновесия. Процессы эимеризации весьма важны для понимания реакций механизма нефтеобразования и для разведки нефтяных месторождений. Особенно важны процессы «стереохимического созревания» для оценки степени катагенетической преобразованности биоорганических молекул до нефтяного уровня. Вопросы эти подробно будут обсуждены далее. Здесь же отметим, что необходимо всегда точно определять механизм образования равновесных соотношений пространственных изомеров.

В принципе возможны два пути: 1) возникновение равновесной смеси эимеров путем их термодинамически контролируемого образования (из более лабильных источников, например из непредельных углеводородов, спиртов и др.); 2) образование вначале неравновесной смеси эимеров по кинетически контролируемым реакциям, но с последующей равновесной пространственной эимеризацией первоначально образовавшихся диастереомеров. Оба эти пути могут быть реализованы в реакциях нефтеобразования, хотя первый из них более предпочтителен.

Перейдем теперь к рассмотрению цикланов в более высококипящих фракциях.

МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ НАФТЕНЫ C_{12} — C_{25}

Относительно высокие концентрации моноалкилциклогексанов и моноалкилциклопентанов состава C_8 — C_{12} (см. рис. 11 и 16) вызвали предположения о наличии в нефтях их более высококипящих гомо-

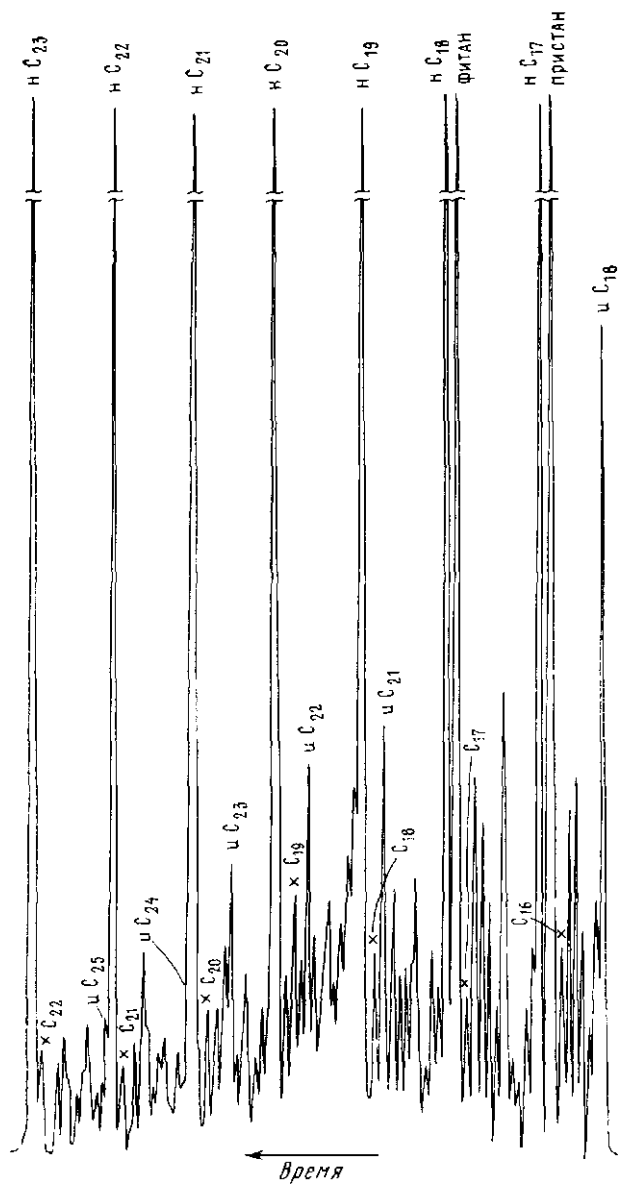


Рис. 27. Фрагмент хроматограммы смеси насыщенных углеводородов самотлорской нефти

Знаком \times отмечены места элюирования n -алкилциклогексанов C₁₆—C₂₂.

Капиллярная колонка 50 м, апиезон, линейное программирование температуры 200° → 2°/мин

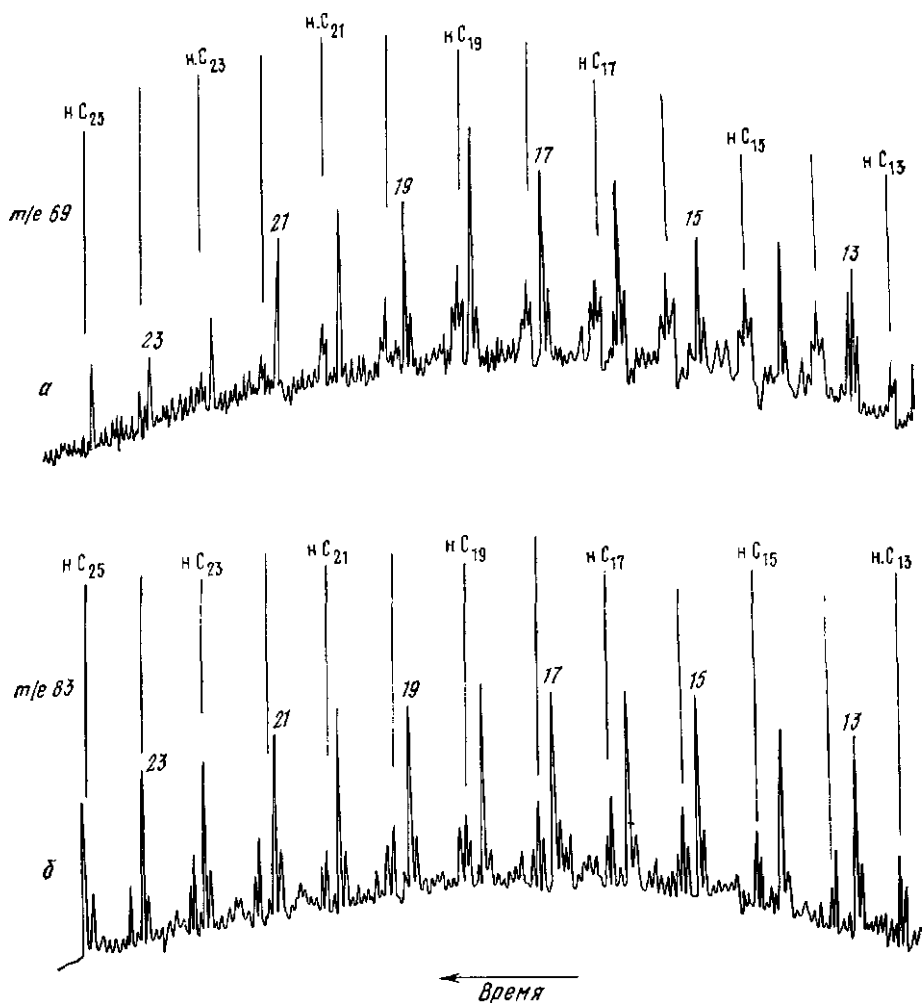


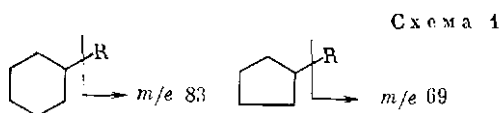
Рис. 28. Масс-фрагментограммы насыщенных углеводородов самотлорской нефти

a — алкилциклопентаны C_{13} — C_{25} , *б* — алкилциклогексаны C_{13} — C_{25} . Цифры показывают число атомов углерода в молекулах. Показаны места элюирования нормальных алканов. Хроматс ЛКБ-2091, компьютерная система ЛКБ-2130. Капиллярная колонка 30 м, апиезон; линейное программирование температуры $100^{\circ} \rightarrow 2^{\circ}/\text{мин}$

логов. Действительно, при изучении фракции 200 — 420°C найдены и соответствующие более высококипящие гомологи. На рис. 27 приведен фрагмент хроматограммы насыщенных углеводородов фракции 200 — 420°C (C_{11} — C_{25}) самотлорской нефти. Знаком « \times » отмечены пики, соответствующие нормальным алкилциклогексанам. Углеводороды определены добавкой эталонных соединений, легко получаемых при крекинге любого высокомолекулярного гомолога,

например октадецилциклогексана. В условиях ГЖХ-анализа с линейным программированием температуры нормальные алкилциклогексаны начинают элюироваться все позднее и позднее по сравнению с нормальными алканами, имеющими такое же число атомов углерода в молекуле. Моноцикланы C_{13} — C_{16} попадают в область монометилалканов (имеющих на один атом углерода больше), цикланы выше C_{16} элюируются в виде отдельных пиков. Кроме нормальных алкилциклогексанов в нефтях присутствует также и гомологический ряд нормальных алкилциклопентанов. В парах изомеров п.алкилциклопентаны элюируются несколько раньше изомерных п.алкилциклогексанов, причем с повышением молекулярной массы четкость деления повышается.

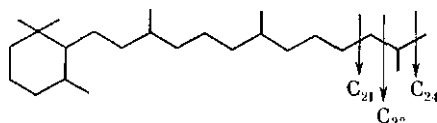
Хорошим доказательством наличия в исследованной нефти (являющейся типичной парафинистой нефтью А¹) серий гомологических рядов п.алкилциклогексанов и п.алкилциклопентанов C_{12} — C_{25} являются масс-хроматограммы (фрагментограммы), записанные по наиболее характерным фрагментным ионам: m/e 69 для п.алкилциклопентанов и m/e 83 для п.алкилциклогексанов (схема 1).



Приведенные на рис. 28 масс-фрагментограммы четко указывают на наличие в этой нефти углеводородов соответствующих гомологических рядов. Общая концентрация п.алкилциклогексанов и п.алкилциклопентанов составляет $\sim 10\%$ от суммы п.алканов той же фракции. В последнее время доказано наличие в нефтях гомологических серий метилалкилциклогексанов состава C_{10} — C_{25} .

ТРИМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ЦИКЛОГЕКСАНЫ С ИЗОПРЕПОИДНОЙ ЦЕПЬЮ (циклогексаны каротиноидного типа строения)

В уже упоминавшейся нами нефти месторождения Каражанбас, помимо изопрепоидных алканов, были найдены углеводороды интересного гомологического ряда состава C_{10} — C_{21} , имеющие явно реликтовую структуру. Эти углеводороды принадлежат к гомологам 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексана [8] (I).



Как и ожидалось, гомологи состава C_{12} и C_{17} обнаружены не были. На рис. 29 приведена хроматограмма насыщенных угле-

и.С₁₉, и.С₂₀ — изопреноидные алканы (см. также рис. 22). М₁₁, М₁₃ — моноцикланы С₁₁, С₁₃ с изопреноидной цепью, М₁₁ см. в тексте. Индексы I и II означают соответственно регулярное и нерегулярное строение.

Капиллярная колонка 80 м, аписзон; линейное программирование температуры 100° → 2°/мин.

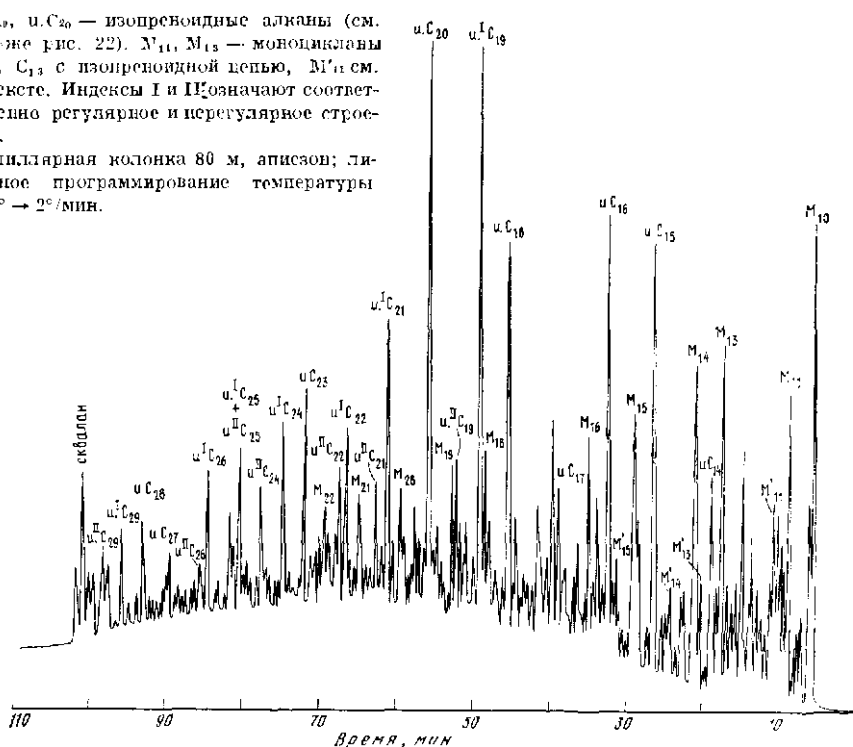


Рис. 29. Хроматограмма смеси изопреноидных алканов и моноцикланов каротиноидного типа нефти месторождения Каражанбас

водородов, выкипающих в интервале 180—400° С. Рассматриваемые углеводороды обозначены индексом М₁₀, М₁₁ и т. д. (т. е. моноцикланы состава С₁₁, С₁₂ и т. д.).

Хорошо заметна относительно высокая концентрация этих углеводородов в нефти. Строение моноцикланов было доказано встречным синтезом ряда эталонов, а также хромато-масс-спектрометрией. Строение первого из рассматриваемых гомологов — *транс*-1,1,2,3-тетраметилциклогексана — было подтверждено также спектрами ЯМР на ядрах ¹³С. Ориентация заместителей при С-2 и С-3 всюду *транс*-(*ee*). Общее количество рассматриваемых углеводородов в исследованной фракции составляет ~3%, или ~1% в пересчете на нефть.

Вызывает интерес происхождение этих углеводородов в нефтях. В качестве источников образования здесь могут рассматриваться как алифатические изопреноиды регулярного и нерегулярного типа строения (с предварительной циклизацией одного из фрагментов цепи), так и β-каротин. Отсутствие циклана состава С₁₇ и, напротив, присутствие циклана С₁₈ ставит под сомнение участие в образовании этих цикланов такого изопреноида, как сквален. В то же время наличие моноциклана С₂₂ заставляет иск-

плючить из числа возможных предшественников и высокомолекулярные алифатические изопреноиды регулярной структуры.

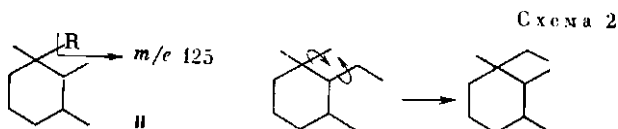
Таким образом, все имеющиеся данные свидетельствуют о том, что в образовании рассматриваемых моноцикланов участвовали соединения каротиноидной структуры. Это обстоятельство вызывает, правда, некоторое удивление, если принять во внимание известную неустойчивость каротиноидов, связанную с наличием в них большого числа кратных связей.

Насыщенный аналог β -каротина — β -каротан — также был обнаружен нами (с помощью ГЛХ) в данной нефти, однако он присутствовал там в весьма небольших концентрациях, значительно меньших, чем любой из рассматриваемых здесь каротиноидных моноцикланов. В принципе тот же ряд моноцикланов может быть получен при циклизации одного из фрагментов ликопена.

Тетраалкилзамещенные циклогексаны, вероятно, близкого типа строения были найдены ранее в сланцах Грип-Ривер, содержащих, кстати, относительно большое количество β -каротана [9]. Несомненно также, что и 1,1,3-триметилциклогексан, определяемый в значительных количествах в бензинах любой нефти, является продуктом деструкции алифатической цепи в рассматриваемых 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексанах.

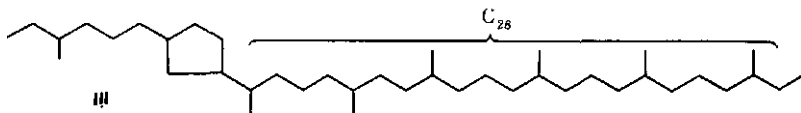
Кроме тетразамещенных моноцикланов этого типа строения, в нефти Каражанбас удалось определить серию близких по строению углеводородов состава C_{11} — C_{15} , принадлежащих, однако, к другому гомологическому ряду.

Судя по масс-спектрам, эти углеводороды имеют связанный с четвертичным атомом углерода длинный алифатический радикал, при отрыве которого образуется интенсивный фрагментарный ион с m/e 125. Данные масс-спектров, а также отсутствие углеводорода этого типа строения состава C_{10} (он тождествен ранее описанным 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексанам) заставляют предположить для них строение II. Структуры эти могут быть образованы за счет 1,2-смещения метильного радикала по схеме 2.

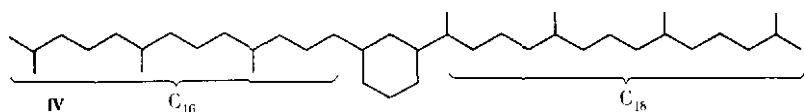


На рис. 29 пики, соответствующие углеводородам этого типа, отмечены знаком M' .

Еще один интересный представитель дикланов с изопреноидной цепью состава C_{40} (III) описан в работе [10].



Предполагается, что этот углеводород наравне с алифатическими изопреноидами «голова к голове» присутствует в липидах древних бактерий. Имеются указания на наличие в нефтях димеров фитандиена, в частности углеводорода состава C_{40} , образованного по реакции Дильса—Альдера. Углеводород этот имеет строение IV.



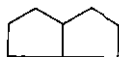
При деструкции алифатических цепей углеводородов III и IV могут образовываться дополнительные количества различных изопреноидных алканов. Наличие длинных алифатических цепей нормального и изопреноидного типа строения доказывается термическим крекингом высокомолекулярных нефтяных цикланов. Соответствующий материал будет изложен в главе 6.

БИЦИКЛИЧЕСКИЕ НАФТЕНЫ

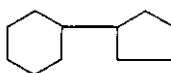
По типу взаимного расположения циклических группировок бициклические углеводороды могут быть разбиты на углеводороды мостикового (V), конденсированного (VI), сочлененного (VII) и изолированного (VIII) типов строения.



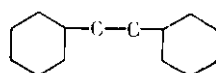
V



VI



VII



VIII

УГЛЕВОДОРОДЫ C_8 — C_{10}

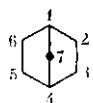
Первые упоминания о наличии в нефтях бициклических нафтенов — гидрипдана и декалина — относятся к 30-м годам, когда Н. Д. Зелинский обнаружил в продуктах каталитического дегидрирования соответствующих нефтяных фракций индан и пафталин.

В работах Американского нефтяного института, выполненных под руководством Россини, было доказано наличие в нефтях *транс*-декалина и *цис*-пенталана (бицикло(3,3,0)октана) [3].

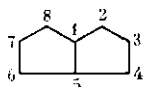
Большим достижением в области изучения сравнительно легкокипящих бициклических нафтенов явилась работа Липдемана и Турно [11], в которой сообщалось, что из калифорнийской нефти методом термической диффузии выделены и идентифицированы норборпан и все его четыре ближайших метильных гомолога, а также бицикло(3,3,0)октан, бицикло(3,2,1)октан, бицикло(2,2,2)октан, *транс*- и *цис*-бицикло(4,3,0)нонаны. Работа эта послужила стимулом к широкому развитию работ по химии бицикланов C_8 — C_{10} и обнаружению их в нефтях [2, 7, 12].

В настоящее время доказано наличие в ряде нефтей бициклических углеводородов IX—XV, а также их метильных и диметильных

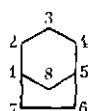
гомологов (всюду указана нумерация атомов углерода, применяемая для бицикланов).



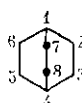
IX



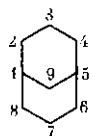
X



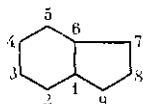
XI



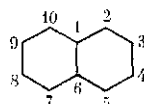
XII



XIII



XIV



XV

- IX. бицикло(2,2,1)гептан — норборнан;
 X. бицикло(3,3,0)октан — пенталан; в нефтях присутствуют только производные более устойчивой системы *цис*-пенталана;
 XI. бицикло(3,2,1)октан;
 XII. бицикло(2,2,2)октан;
 XIII. бицикло(3,3,1)нонан;
 XIV. бицикло(4,3,0)нонан — гидриндан; в нефтях присутствуют производные как *цис*-, так и *транс*-гидриндана;
 XV. бицикло(4,4,0)декан — декалин; в нефтях преобладают более устойчивые углеводороды, имеющие *транс*-сочленение циклов.

Углеводороды IX, XI—XIII являются соединениями мостикового типа строения. Углеводороды ряда норборнана термодинамически весьма малоустойчивы. Концентрация их в нефтях незначительна. Как указывалось, в нефтях были определены лишь сам норборнан и его ближайшие метильные гомологи в следующих соотношениях: 1-метил : 2-метил (*экзо*) : 2-метил (*эндо*) : 7-метил = 1 : 1 : 0,5 : 0,05 [14].

Значительно более распространены углеводороды ряда бицикло(3,2,1)октана и особенно бицикло(3,3,0)октана. В табл. 30 приведены данные о содержании бицикланов состава C_8 — C_9 в нефти месторождения Грязевая Сонка (типа B^1 , Апшрон, третичные отложения). Выделение углеводородов проводилось методом термической диффузии. Хроматограмма концентрата этих углеводородов приведена на рис. 30. Хотелось бы обратить внимание на весьма важную роль бицикланов ряда пенталана, составляющих свыше 50% бицикланов C_8 . Та же картина наблюдается и в бициклапах C_{10} . Интересно, что распределение углеводородов состава C_9H_{16} в нефтях приблизительно соответствует распределению тех же углеводородов в равновесной смеси, полученной при температуре порядка 150—200°.

Относительное распределение бициклических углеводородов состава C_9H_{16} в равновесии при различной температуре приведено на рис. 31; бицикло(2,2,2)октаны термодинамически малоустойчивы. Состав равновесной смеси бицикланов C_9 полностью приведен также в табл. 31. Отметим, что в углеводородах мостикового типа строения (IX, XI—XIII) термодинамически значительно более ус-

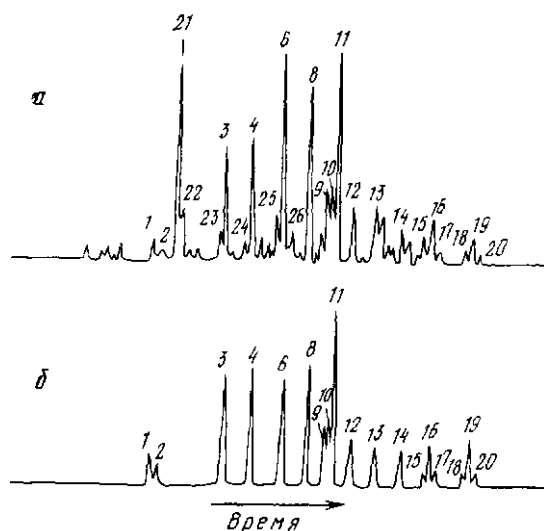


Рис. 30. Хроматограмма смесей бициклянов

а — выделены из нефти месторождения Грязевая Сопка,

б — равновесная смесь C_8 и C_9 .

Обозначения пиков 1—20 приведены в табл. 30, пик 21—26 принадлежат моноциклам

Таблица 30. Бициклические нафты C_8 — C_9 , идентифицированные в нефти месторождения Грязевая Сопка

Номер пика на рис 30	Углеводороды	Содержание, %	
		на нефть	на сумму изомеров
Состав C₈H₁₄:			
1	эзо-2-Метилбицикло(2,2,1)гептан	0,0001	0,4
2	эндо-2-Метилбицикло(2,2,1)гептан	0,00002	0,1
3	Бицикло(3,3,0)октан	0,017	67,9
4	Бицикло(3,2,1)октан	0,008	31,6
Σ		100,0	
Состав C₉H₁₆:			
6	1-Метилбицикло(3,3,0)октан	0,032	16,4
8	1-Метилбицикло(3,2,1)октан	0,027	13,8
9	1-Метилбицикло(2,2,2)октан	0,015	7,6
10	эндо-3-Метилбицикло(3,3,0)октан	0,018	9,2
11	эзо-2-Метилбицикло(3,3,0)октан	0,052	26,6
12	эзо-3-Метилбицикло(3,2,1)октан	0,018	9,2
13	эзо-3-Метилбицикло(3,3,0)октан	0,007	3,6
14	эзо-6-Метилбицикло(3,2,1)октан	0,005	2,5
15	эндо-2-Метилбицикло(3,3,0)октан	0,006	3,1
16	эндо-2-Метилбицикло(3,2,1)октан	0,005	2,5
17	2-Метилбицикло(2,2,2)октан	0,001	0,5
18	эндо-6-Метилбицикло(3,2,1)октан	0,002	1,0
19	транс-Бицикло(4,3,0)нонан	0,007	3,5
20	эзо-2-Метилбицикло(3,2,1)октан	0,001	0,5
Σ		100,0	

Таблица 31. Уравновешенные концентрации бициклических углеводородов $C_{10}H_{18}$ при 323 К

Углеводороды		I *	II **	
1-Метил } 2-Метил } 3-Метил }	бицикло(3,3,0)ок- таны	6,2 6,9 5,2	34,0 38,0 28,0	
Σ бицикло(3,3,0)октанов		18,3	100,0	
1-Метил } 2-Метил } 3-Метил } 6-Метил } 8-Метил }		бицикло(3,2,1)ок- таны	46,0 7,8 3,9 3,1 1,1	74,5 12,5 6,2 5,0 1,8
Σ бицикло(3,2,1)октанов			61,9	100,0
1-Метил } 2-Метил }	бицикло(2,2,2)ок- таны		6,3 1,0	86,5 13,5
Σ бицикло(2,2,2)октанов			7,3	100,0
Бицикло(4,3,0)нонаны			12,2	100,0
Бицикло(3,2,1)нонан		0,3	—	

*1 На сумму всех бицикланов C₉
** Относительное распределение.

* На сумму всех бицикланов C_{10}

** Относительное распределение.

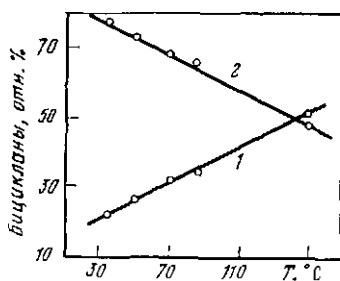


Рис. 31. Относительное распределение бицикланов C_{10}

Углеводороды ряда: 1 — бицикло(3,3,0)октана, 2 — бицикло(3,2,1)октана в равновесных смесях при различных температурах

тойчивы соединения, имеющие заместители в голове моста. Бицикло(3,3,1)нопан (XII) обладает низкой термодинамической устойчивостью из-за взаимодействия аксиальных атомов водорода при C-3 и C-7.

Примерно та же картина в распределении бициклических углеводородов

была найдена и при изучении следующих гомологов. Так, в табл. 32 приведены данные о содержании некоторых диметилбициклооктанов в нефти месторождения Грязевая Сопка. Те же бицикланы, а также 1,2-диметил-, 2,3-диметил-, 2,6-диметил- и 3,7-диметилбицикло(3,3,0)октаны найдены были затем в нефтях месторождений Норю и Анастасиевско-Троицкого (IV горизонт) [6].

Равновесные концентрации углеводородов различных рядов состава $C_{10}H_{18}$ приведены в табл. 33 и на рис. 32.

Особенностью состава бицикланов C_{10} является присутствие больших количеств термодинамически весьма устойчивого *транс*-декалина (*транс*-изомер — 0,27% на нефть месторождения Грязевая Сопка, *цис*-изомер — 0,02%). Углеводороды ряда декалина составляют в нефтях примерно половину всех бицикланов C_{10} , C_{11} и C_{12} [2]. Соотношение сумма декалинов/сумма других бицикланов равно соответственно 57 : 43; 43 : 57; 49 : 51 для бицикланов C_{10} , C_{11} и C_{12} . Из метильных гомологов декалина в этой же нефти надежно идентифицированы *цис*-3-метил-*транс*-бицикло(4,4,0)- и *транс*-2-метил-*транс*-бицикло(4,4,0)деканы, присутствующие в равных концентрациях (по 0,15% в расчете на нефть). Те же цикланы C_{11} найдены и в нефти Сургута (см. рис. 16). Из простейших бицикланов,

Таблица 32. Относительное распределение бициклов $C_{10}H_{18}$ в нефти месторождения Грязевая Сопка и в равновесном изомеризате того же состава (в%)

Углеводород *	Содержание, %	
	в нефти	в изомеризате 450 К
1,5-Диметилбицикло(3,2,1)октан	19,5	24,0
1,3-Диметилбицикло(3,2,1)октан, <i>экзо</i>	9,0	20,5
1,6-Диметилбицикло(3,2,1)октан, <i>экзо</i>		
Σ диметилбицикло(3,2,1)октанов	28,5	44,5
1,4-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо</i>	7,0	10,0
1,3-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>эндо</i>	11,5	11,0
1,3-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо</i>	9,5	10,0
2,4-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо,экзо</i>	6,0	5,0
1,5-Диметилбицикло(3,3,0)октан	4,5	1,5
1,4-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>эндо</i>		
2,8-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо,экзо</i>	17,5	4,0
2,7-Диметилбицикло(3,3,0)октан, <i>экзо,эндо</i>	9,5	7,0
Σ диметилбицикло(3,3,0)октанов	65,5	49,0
1,4-Диметилбицикло(2,2,2)октан	6,0	6,5
Σ	100	100

* Суммарное содержание всех углеводородов составило 0,04% в расчете на нефть.

Таблица 33. Равновесные концентрации бициклов $C_{10}H_{18}$ различных рядов (в %)

Углеводороды	300 К	450 К	625 К
Бицикло(3,2,1)октаны	5 (55,9)	16 (31,7)	19 (28,6)
Бицикло(3,3,0)октаны	2 (22,3)	20 (39,6)	31 (46,7)
Бицикло(2,2,2)октаны	1,3 (14,0)	2 (4,0)	2,5 (3,7)
Бицикло(4,3,0)нонаны	0,7 (7,8)	12,5 (24,7)	14 (21,0)
Бицикло(4,4,0)деканы	90	43	23
Прочие	1,0	6,5	10,6

Примечание. В скобках приведены концентрации, рассчитанные на сумму всех бициклов за вычетом бицикло(4,4,0)деканов.

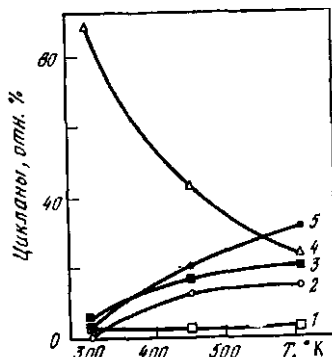


Рис. 32. Относительное распределение бициклов C_{10} в равновесных смесях при различных температурах

Углеводороды ряда: 1 — бицикло-(2,2,2)октана; 2 — бицикло(4,3,0)-нонана; 3 — бицикло(3,2,1)октана; 4 — бицикло(4,4,0)декана; 5 — бицикло(3,3,0)октана

Таблица 34. Равновесные концентрации бицикло(4,4,0)деканов $C_{12}H_{22}$ (в %)

Углеводороды (транс-эпимеры)	Стереизомеры *1	Равновесная концентрация, %		
		эксперимент		расчет (300° K)
		300 K	400 K	
3,3-Диметилбицикло(4,4,0)декан	—	6,5	5,0	4,0
3,9-Диметилбицикло(4,4,0)декан	цис, цис	26,0	16,5	30,5
3,8-Диметилбицикло(4,4,0)декан	цис, цис	26,0	16,5	30,5
2,9-Диметилбицикло(4,4,0)декан	транс, цис	8,5	10,0	7,0
2,4-Диметилбицикло(4,4,0)декан	транс, цис	8,0	10,0	7,0
2,8-Диметилбицикло(4,4,0)декан	транс, цис	—	—	7,0
3,9-Диметилбицикло(4,4,0)декан	цис, транс	14,0	18,5	1,5
3,8-Диметилбицикло(4,4,0)декан	цис, транс	—	—	1,5
3,4-Диметилбицикло(4,4,0)декан	цис, цис	6,5	8,0	7,0
2,5-Диметилбицикло(4,4,0)декан	транс, транс	1,5	3,0	1,5
2,3-Диметилбицикло(4,4,0)декан	транс, цис	1,5	2,0	1,5
3-Этилбицикло(4,4,0)декан *2	цис	1,0	3,5	1,0
Прочие	—	0,5	7,0	—

*1 Указана ориентация метильных групп. Сочленение колец всюду транс-.

*2 Низкая устойчивость 3-этилбицикло(4,4,0)декана обусловлена наличием лишь одного заместителя

Таблица 34а. Равновесные концентрации наиболее устойчивых триметилбицикло(4,4,0)деканов при 300 K

Углеводород *1	Равновесная концентрация *2, %	
	эксперимент	расчет
3,3,8-Триметилбицикло(4,4,0)декан, цис	28,5	12,5
3,3,9-Триметилбицикло(4,4,0)декан, цис		12,5
2,4,9-Триметилбицикло(4,4,0)декан, транс, цис, цис	29,0	25,0
2,4,8-Триметилбицикло(4,4,0)декан, транс, цис, цис	22,5	25,0
3,4,8-Триметилбицикло(4,4,0)декан, цис, цис, цис	20,5	25,0

*1 Указана ориентация метильных заместителей. Сочленение колец всюду транс-.

*2 Суммарное содержание приведенных углеводородов составляет 80% всей равновесной смеси.

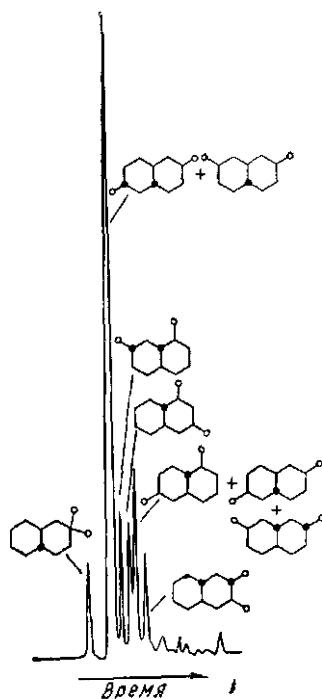


Рис. 33. Хроматограмма равновесной смеси (400K) диметилбицикло(4,4,0)деканов

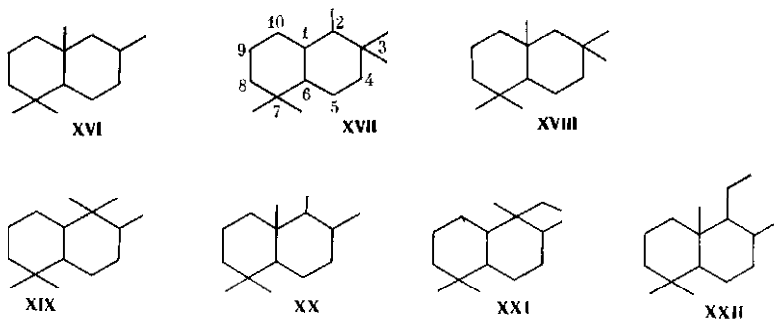
кроме углеводородов, рассмотренных выше, методом каталитического дегидрирования найден также дициклогексил [13].

Отметим, что в равновесной смеси метилдекалинов при 400 К находится 81% 3-метилбицикло(4,4,0)деканов, 18% 2-метилбицикло(4,4,0)деканов и ~1% 1-метилбицикло(4,4,0)деканов (всюду смеси эпимеров).

Равновесные концентрации ди- и триметилдекалинов представлены в табл. 34 и 34а [2,14], хроматограмма равновесной смеси диметилбицикло(4,4,0)деканов — на рис. 33.

УГЛЕВОДОРОДЫ C_{14} — C_{16} . СЕСКВИТЕРПАНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Полиметилзамещенные декалины состава C_{15} — углеводороды сесквитерпанового типа строения — были найдены в нефтях месторождений Лома-Новиа и Анастасиевско-Троицкого [15, 16]. Те же углеводороды, а также их ближайшие гомологи были определены в докембрийской нефти Сивинского месторождения [17]. Рассматриваемые углеводороды содержатся в сивинской нефти в очень высоких концентрациях. На рис. 34 приведена хроматограмма концентрата этих углеводородов (фракция 200—300° С), содержащего 56% бицикланов. Структурные формулы этих соединений (XVI—XXII) имеют явно реликтовый характер. Сочленения колец всюду *транс*. Ориентация метильных (этильных) заместителей при С-2 и С-3 всюду экваториальна (рассматриваются лишь углеводороды с одним заместителем при С-2 и С-3).



Структура XX была найдена также в нефти Лома-Новиа, структуры XVII и XIX, т. е. *транс*-2,3,3,7,7- и *цис*-2,2,3,7,7-пентаметилбицикло(4,4,0)деканы, определены в анастасиевско-троицкой нефти. В то же время сивинская нефть содержит набор большого числа близких по строению углеводородов. Соединения XVII—XIX являются сесквитерпанами состава $C_{15}H_{28}$. Близкое строение рассматриваемых соединений, особенности их стереохимии заставляют предположить общность генезиса этих углеводородов. Наиболее вероятным источником их образования следует считать циклизацию сквалена или другого высшего алифатического полиизопрена с последующей деструкцией цепи (см. далее). В этом случае первоначально

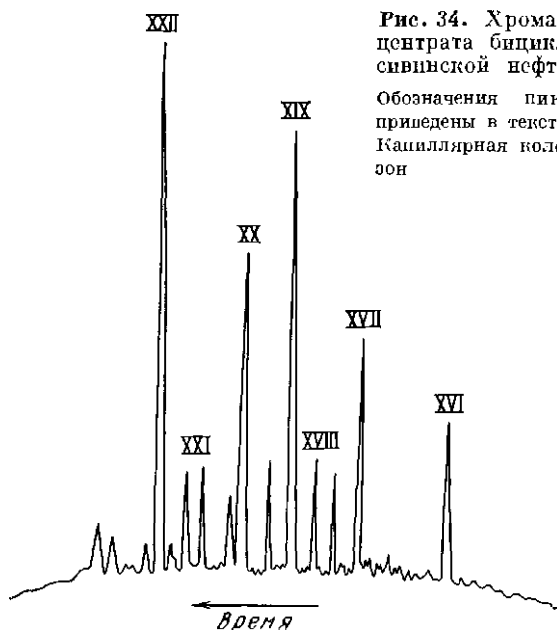
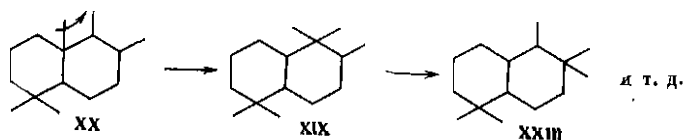


Рис. 34. Хроматограмма концентрата бициклянов C_{14} — C_{16} сивинской нефти

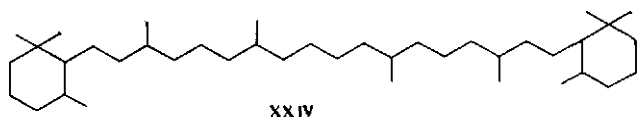
Обозначения пиков XVI—XXII приведены в тексте.

Капиллярная колонка 80 м, апиезон

образующейся структурой является соединение XX, которое затем путем последовательных 1,2-смещений метильных радикалов может превратиться в другие структурные изомеры (XIX, XXIII и др.)



Раздел о бициклических нафтенах мы закончим рассмотрением интересного углеводорода с изолированной системой циклов — пергидрокаротана (XXIV), найденного в сивинской нефти и в сланцах Грин-Ривер [1, 7].



Как уже указывалось, этот углеводород может рассматриваться в качестве источника серии углеводородов ряда 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексана.

ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ НАФТЕНЫ

Трициклические углеводороды нефтей в зависимости от взаимного расположения колец могут быть разбиты на три основные группы:

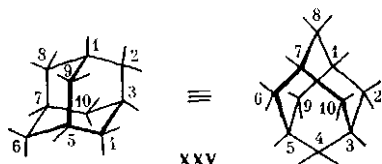
1. Углеводороды мостикового типа строения.

2. Углеводороды с конденсированной системой колец.

3. Углеводороды смешанного типа строения, т. е. углеводороды, где имеется как мостиковый, так и конденсированный тип сочленения колец.

УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА АДАМАНТАНА

К числу чисто мостиковых углеводородов относится адамантан, или трицикло(3,3,1,1^{3,7})декан (XXV).



Адамантан, открытый впервые в нефтях С. Ландой в начале 30-х годов, стал в последние два десятилетия важным практически ценным цикланом. На основе этого углеводорода выросло новое научное направление — химия полиэдранов.

Благодаря разработке легкодоступных методов каталитического синтеза адамантана и его гомологов химия адамантана занимает сейчас одно из ведущих мест в химии углеводородов и их производных.

Кроме самого адамантана, в нефтях обнаружены его многочисленные моно-, ди и триметильные и -этильные гомологи состава C_{11} — C_{16} [2]. Качественное и количественное определение в нефтях (фракция 200—250° С) адамантанов стало значительно более надежным после разработки специального метода — гидрокрекинга, в процессе которого углеводороды неадамантановой структуры претерпевают деструкцию, в то время как адамантан и его гомологи остаются неизменными [18].

В табл. 35 приведены данные по содержанию углеводородов ряда адамантана в различных нефтях [18—20]. Анализируя результаты этих исследований, нетрудно прийти к выводу о том, что наибольшим заместителем, связанным с адамантановым ядром, является этильный. Чаще встречаются углеводороды, имеющие хотя бы один заместитель в голове моста.

В то же время термодинамически более устойчивые углеводороды: 1-метил-, 1,3-диметил-, 1,3,5-триметил- и 1,3,5,7-тетраметиладамантаны, хотя и присутствуют в заметных концентрациях, все же не являются основными компонентами нефтяных смесей.

Равновесные смеси адамантанов состава C_{11} — C_{14} содержат свыше 90% метилзамещенных изомеров с метильными радикалами, находящимися в голове моста, т. е. соответственно: 1-метил-, 1,3-диметил-, 1,3,5-триметил- и 1,3,5,7-тетраметиладамантанов [2].

Некоторые более подробные данные о равновесных смесях адамантанов состава C_{12} приведены в табл. 36.

Таблица 35. Относительное распределение адамантанов в нефтях (в %)

Углеводород *	Номер пика на рис 35	Месторождение, тип нефти					
		русское, Б ¹	Анастасиенское-Троицкое, Б ²	Гризвуд-Синка, Б ³	Балиханское, Б ⁴	Норио, Б ⁵	Сартычалы, А ¹
Состав C₁₁:							
1-Метиладамантан	2	48	23	13	55	39	45
2-Метиладамантан	5	52	77	87	45	61	55
Состав C₁₂:							
1,3-Диметиладамантан	3	20,6	15,4	12,0	33	20,4	18,6
1,4-Диметиладамантан, <i>цис</i>	6	17,9	15,4	12,9	13	14,8	15,1
1,4-Диметиладамантан, <i>транс</i>	7	17,5	15,4	12,9	13	15,5	18,6
1,2-Диметиладамантан	9	18,5	22,6	30,2	18	22,5	21,3
1-Этиладамантан	12	15,1	13,3	15,8	18	16,9	9,3
2-Этиладамантан	15	10,4	17,9	16,2	5	9,9	17,1
Состав C₁₃:							
1,3,5-Триметиладамантан	4	10,2	8,4	4,4	—	14,1	11,2
1,3,6-Триметиладамантан	8	23,4	16,0	11,8	—	10,6	17,8
1,3,4-Триметиладамантан, <i>цис</i>	10	18,4	22,3	24,7	—	17,7	18,7
1,3,4-Триметиладамантан, <i>транс</i>	11	22,4	22,3	24,7	—	17,8	18,7
1-Метил-3-этиладамантан	14	25,6	31,0	34,4	—	38,8	33,6

Примечание. На рис 35 пик № 1 — адамантан (добавлен), пик № 13 — 1,3,5,6-тетраметиладамантан.

* Общее содержание адамантанов в нефтях порядка 0,02—0,04%.

Таблица 36. Равновесные концентрации адамантанов C₁₂-П₁₀ (в %)

Изомер *	300 К		470 К	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
1,3-Диметил адамантан	97,3	97,0	87,2	87,1
1,4-Диметиладамантан, <i>цис</i>	1,0	1,0	4,7	3,9
1,4-Диметиладамантан, <i>транс</i>	1,0	1,0	4,7	3,9
1,2-Диметиладамантан	0,4	0,6	1,8	2,4
1-Этиладамантан	0,3	0,4	1,6	2,7

* Приведены лишь пять наиболее устойчивых изомеров из одиннадцати возможных

Весьма необычен порядок элюирования алкиладамантанов (т. е. порядок их температур кипения). На рис. 35 приведена хроматограмма смеси адамантановых углеводородов, выделенных (после гидрокрекинга) из нефти месторождения Норио. Все метилзамещенные (в голове моста) адамантаны имеют значительно более низкие тем-

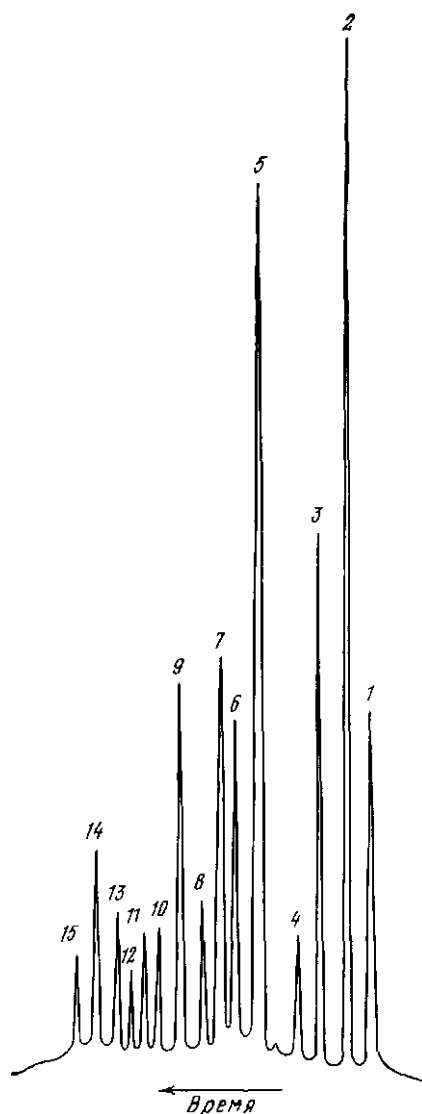


Рис. 35. Хроматограмма смеси алкиладамантанов, выделенных из нефти месторождения Норно

Капиллярная колонка 80 м, ализон.
1 — добавка адамантана. Остальные обозначения пиков приведены в табл. 35

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 (C_{11}) элюируется позднее 1,3,5,7-тетраметиладамантана (C_{14}).

Особый интерес вызывает наличие в нефтях больших концентраций этил-, а также метилзамещенных адамантанов, где один из заместителей расположен не в голове моста (1,2-диметил-, 1,3,4-триметиладамантаны и пр.).

Эти термодинамически малоустойчивые структуры обычно образуются в первую очередь при изомеризации неадамантановых трициклических углеводородов в углеводороды ряда адамантана [2]. Среди адамантановых углеводородов они являются кинетически более предпочтительными и благодаря своей малой скорости изомеризации накапливаются в продуктах реакции. Очевидно, что то же самое имеет место и в нефтях.

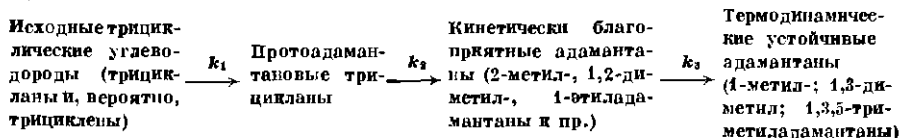
Действительно, исследования соотношений между адамантановыми углеводородами и прочими трицикланами состава C_{11} — C_{14} показали, что в нефтях неадамантановые трицикланы составляют 80—90% всей суммы трицикланов. Таким образом, потенциальные возможности образования углеводородов ряда адамантана велики, так как любой трициклический насыщенный углеводород способен превратиться (при наличии, конечно, соответствующих катализаторов) в такие углеводороды.

С этих позиций находящиеся в нефтях адамантановые углеводороды являются лишь частью потенциально возможных ресурсов

адамантановых трицикланов. Поскольку в исходных биоорганических соединениях адамантаны, как правило, отсутствуют, то наличие этих углеводородов в нефтях свидетельствует о протекании каталитических реакций, требующих участия кислотных катализаторов [1, 2]. В природных условиях такими единственно реальными катализаторами являются алюмосиликаты (глины).

ПРОТОАДАМАНТАНОВЫЕ ТРИЦИКЛАНЫ ²

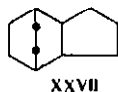
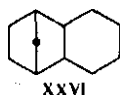
Образование углеводородов ряда адамантана в нефтях является многостадийной реакцией, которая может быть представлена следующей схемой:



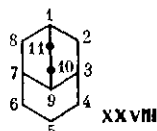
Значения констант скоростей k_1 , k_2 и k_3 далеко не одинаковы, обычно $k_1 > k_2 \gg k_3$. Проведенные исследования показали, что нефтяные трицикланы состава C_{11} — C_{12} представлены главным образом неадамантановыми трицикланами, имеющими в основном структуру протоадамантановых углеводородов [21—23].

Протоадамантановые углеводороды C_{11}

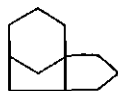
В работе [21] было показано, что при изомеризации любого трициклического углеводорода состава C_{11} , например трицикланов типа XXVI и XXVII



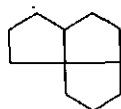
являющихся насыщенными аналогами содимеров циклопентадиена и циклогексадиена, быстро образуется псевдоравновесная смесь, состоящая из трех углеводородов (XXVIII—XXX) в соотношении 5 : 1 : 1.



трицикло(5,3,1,0^{3,7})-ундекан
(гомоизотвистан)



трицикло(5,3,1,0^{1,5})-ундекан
(триснорметилцелран)



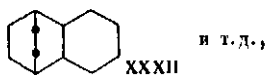
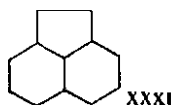
трицикло(6,3,0,0^{1,5})-ундекан
(1,2-триметилашпенталан)

² Протоадамантаны — предшественники адамантанов. Не путать с протоадамантаном — неустойчивым углеводородом состава $C_{10}H_{16}$, имеющим семи- и пятичленные кольца.

В дальнейшем смесь XXVIII + XXIX + XXX медленно превращается в 1-метил- и 2-метиладамантаны (в соотношении $\sim 1 : 1$).

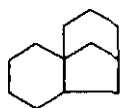
Протоадамантановые углеводороды C_{12}

Аналогично при изомеризации любого трициклодекана, например XXXI или XXXII

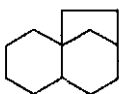


и т.д.,

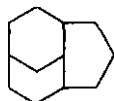
образуется своя псевдоравновесная смесь протоадамантановых углеводородов



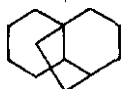
трицикло(6,3,1,0^{1,6})-
додекан, *эндо*



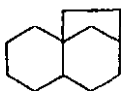
трицикло(7,2,1,0^{1,6})-
додекан, *эндо*



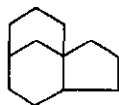
трицикло(5,3,1,1^{4,11})-
додекан, *эндо*



трицикло(5,3,2,0^{1,6})-
додекан, *анти*



трицикло(7,2,1,0^{1,6})-
додекан, *экзо*



трицикло(6,3,1,0^{1,5})-
додекан, *эндо*

и 1-метилгомоизостиван (XXXIX)

Преобладающими углеводородами в этой смеси являются соединения XXXIV, XXXV и XXXVII. В дальнейшем псевдоравновесная смесь XXXIII—XXXIX медленно превращается в 1- и 2-этиладамантаны.

На рис. 36 приведены хроматограммы псевдоравновесных смесей трицикланов C_{11} и C_{12} и хроматограмма концентрата трицикланов нефти месторождения Грязевая Сопка. Сходство обеих смесей достаточно очевидно. В нефтях определены все рассмотренные выше углеводороды XXVIII—XXXIX, а также ряд адамантаноидных тетрациклических углеводородов, которые будут описаны далее. Из трицикланов C_{12} в больших концентрациях в нефтях и изомеризатах содержатся различные метилпроизводные трициклоундеканов типа XXVIII и XXX.

Обозначения пиков к рис. 36 приведены ниже.

- 1 — 1-метиладамантан;
- 2 — 1,3-диметиладамантан;
- 3 — трицикло(6,3,0,0^{1,5})ундекан;
- 4 — трицикло(5,3,1,0^{1,5})ундекан;

- 5 — трицикло(5,2,2,0^{3,7})ундекан;
- 6 — 2-метиладамантан;
- 7 — *экзо*-трицикло(5,3,1,0^{2,6})ундекан;

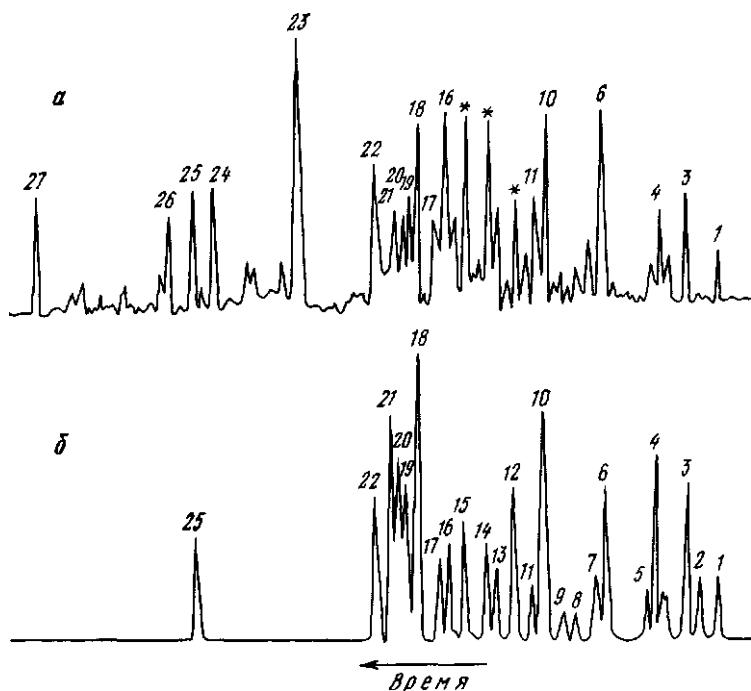


Рис. 36. Хроматограммы концентрата трициклянов C_{11} и C_{12} нефти месторождения Грязевая Сопка (фракция 200—260° С (а) и псевдоравновесных смесей тех же углеводородов (б))

Обозначения пиков приведены в тексте. Знаком * отмечены метилтрициклоундеканы. Капиллярная колонна 100 м, апиезол, 130° С

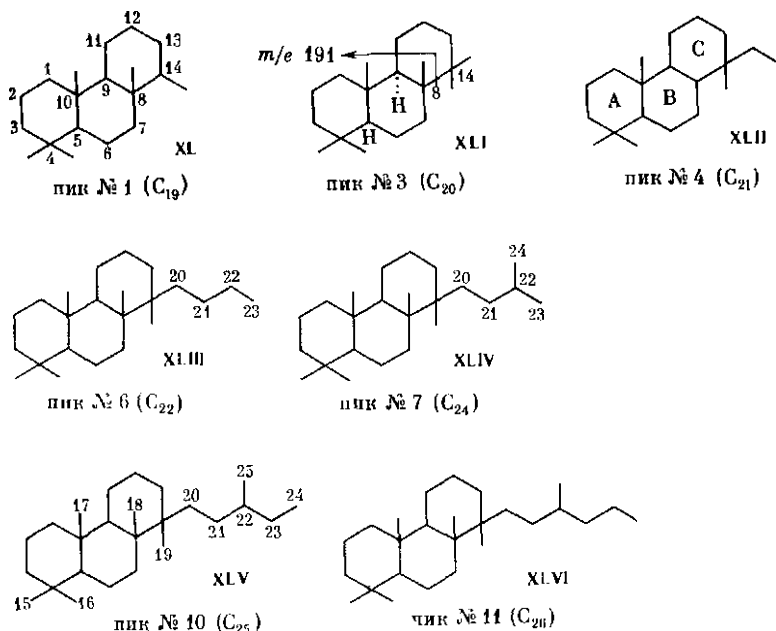
- | | |
|--|--|
| 8,9 — 1,4-диметиладамантаны; | 20 — <i>эндо</i> -трицикло(6,3,1,0 ^{1,6})-додекан; |
| 10 — трицикло(5,3,1,0 ^{3,8})ундекан; | 21 — <i>экзо</i> -трицикло(7,2,1,0 ^{1,6})додекан; |
| 11 — 1,2-диметиладамантан; | 22 — <i>эндо</i> -трицикло(6,3,1,0 ^{1,6})додекан; |
| 12 — 1-метилтрицикло(5,3,1,0 ^{3,8})-ундекан; | 23 — тетрацикло(6,3,1,0 ^{2,6} ,0 ^{3,10})-додекан; |
| 13 — 1-этиладамантан; | 24–26 — метилтетрацикло(6,3,1,0 ^{2,6} ,0 ^{3,10})додеканы; |
| 14,15 — метильные гомологи трициклоундеканов; | 25 — трицикло(5,3,1,1 ^{4,11})додекан (добавка); |
| 16 — 2-этиладамантан; | 27 — тетрацикло(6,3,1,1 ^{6,10} ,0 ^{2,6})-тридекан. |
| 17 — <i>экзо</i> -трицикло(6,3,1,0 ^{1,6})-додекан; | |
| 18 — <i>эндо</i> -трицикло(7,2,1,0 ^{1,6})додекан; | |
| 19 — <i>анти</i> -трицикло(5,3,2,0 ^{1,6})-додекан; | |

Видимо, состав исходных трициклических соединений, образующих в результате изомеризации псевдоравновесные смеси нефтяных трициклянов, более разнообразен, чем это было изучено в работе [22]. Возможно, конечно, здесь и влияние специфических условий изомеризации ($AlBr_3$, 30° С в лабораторных опытах и алюмосиликаты, 100—150° С в случае образования нефтяных трициклянов в природе).

Образование псевдоравновесных смесей является весьма характерным свойством нефтяных углеводородов. Знание состава этих смесей может помочь в исследовании сложных нефтяных фракций. Так, при исследовании изомерных превращений различных бициклических углеводородов $C_{10}H_{18}$ обычно образовывалась псевдоравновесная смесь трех кинетически устойчивых углеводородов, а именно: 1,4-диметилбицикло(3,2,1)октаны, *эндо*- и *экзо*- и 1,3-диметилбицикло(2,2,2)октан. Те же углеводороды и в тех же пропорциях были впоследствии определены в некоторых нефтях и конденсатах [24].

УГЛЕВОДОРОДЫ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРГИДРОФЕНАНТРЕНА (пентаметилалкилпергидрофенантрены $C_{19}-C_{26}$)

В работе [17] описан интересный гомологический ряд трицикланов состава $C_{19}-C_{26}$, имеющих в основе ядро пергидрофенантрена. Углеводороды эти были найдены в больших количествах в нефти Сивинского месторождения (докембрий), однако, так же как и рассмотренные ранее полиметилдекалины, полиметилалкилпергидрофенантрены присутствуют во многих нефтях и в горючих сланцах [1, 25, 26]. На рис. 37 приведена хроматограмма концентрата насыщенных углеводородов (фракция 300—420° С) сивинской нефти. Методом хромато-масс-спектрометрии здесь была идентифицирована гомологическая серия трициклических углеводородов (XL—XLVI) со скелетом пергидрофенантрена (поскольку соединения эти рассматриваются как фрагменты тритерпанов, то используется нумерация атомов углевода, обычно применяемая для стеранов и циклических тритерпанов).



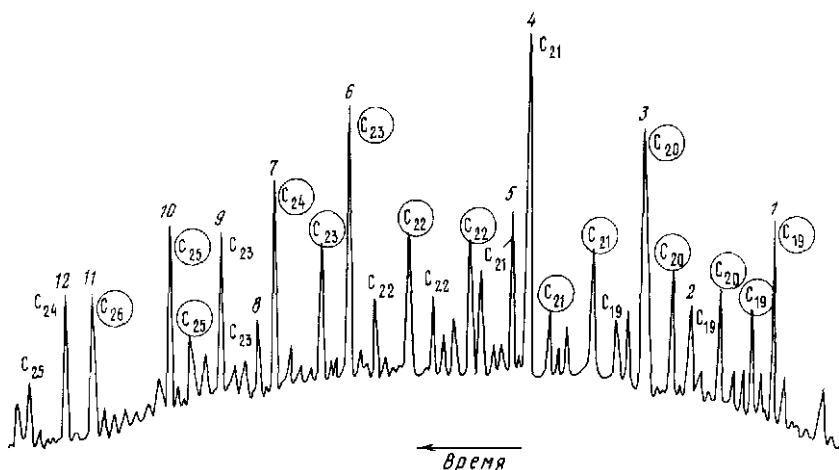


Рис. 37. Хроматограмма смеси три- и тетрацикланов C₁₉—C₂₅ свиной нефти (фракция 300—420° С)

Указан состав трициклов (в кружках) и тетрациклов (без кружков). Обозначения пиков (1—12) приведены в тексте на с. 108 (трициклы) и на с. 112 и 126 (тетрациклы).

Капиллярная колонка 80 м, апиезон; линейное программирование температуры 100° → 2°/мин

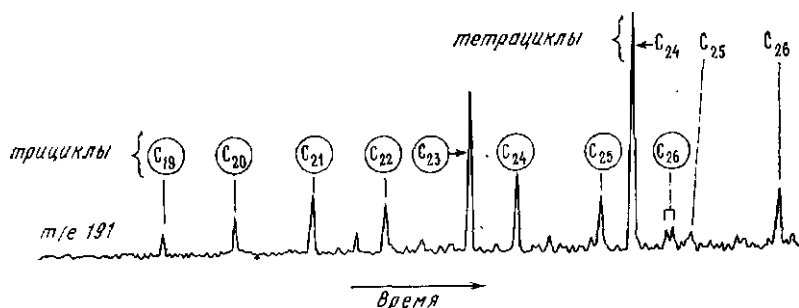


Рис. 38. Масс-фрагментограмма (m/e 191) смеси три- и тетрацикланов аквитанской нефти

Обозначения пиков те же, что и на рис. 37

В рассматриваемых углеводородах состава C₂₅ и выше атом C₂₂ хирален, и в нефтях они элюируются в виде дублетных пиков (22S и 22R).

Характерной особенностью масс-спектров этих углеводородов (за исключением первого гомолога) является максимальный фрагментный ион с m/e 191, образующийся при разрыве связи C₈—C₁₄. Разрыв этой лабильной связи, соединяющей два четвертичных атома углерода, и образование иона с m/e 191 являются весьма характерными для спектров любых углеводородов, имеющих данный структурный фрагмент. Ниже будет показано, что тот же фрагментный ион является максимальным и для некоторых тетрацикланов и большинства пентацикланов.

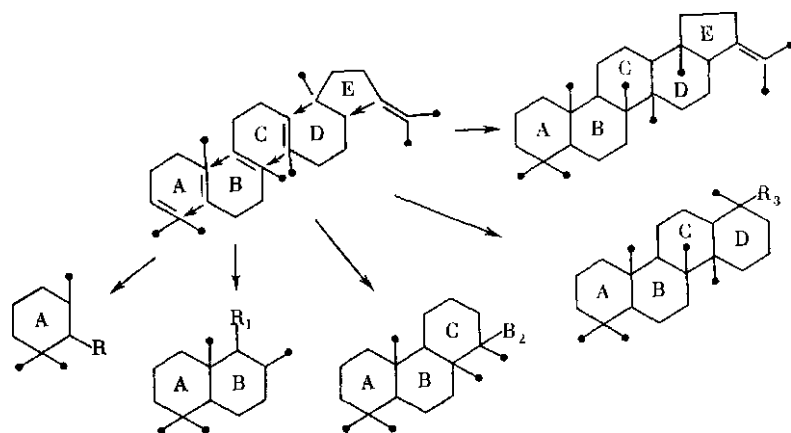


Рис. 39. Вероятная схема образования би-, три-, тетра- и пентациклов изопрепоидного типа строения путем стадийной циклизации сквалена

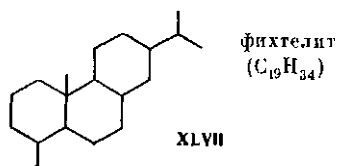
Сочленение циклов А/В и В/С во всех рассматриваемых углеводородах — *транс*-, что соответствует типу сочленения тех же колец в важнейших тритерпеноидах. Кроме основных компонентов (пики № 1, 3, 4, 6, 7, 10, 11), в той же фракции найдены и другие трицикланы весьма близкого строения. Вероятнее всего, эти углеводороды образовались благодаря возможному 1,2-смещению некоторых метильных групп в рассмотренных выше структурах.

Близкая картина в распределении трицикланов C_{19} — C_{26} (и тетрацикланов C_{24} — C_{26}) была найдена в работе [25], посвященной исследованию меловых нефтей Аквитанского бассейна. На рис. 38 приведена масс-фрагментограмма фракций, содержащих три- и тетрациклы C_{19} — C_{26} этой нефти.

Вызывает большой интерес происхождение этой группы углеводородов. В литературе рассматривались различные варианты [1, 17]. На наш взгляд, наиболее полное объяснение путей образования этих углеводородов, а также серии других генетически близких соединений заключено в циклизации сквалена или другого близкого по типу строения алифатического изопреноида.

На рис. 39 приведена вероятная схема образования би-, три-, тетра- и пентациклических углеводородов из сквалена. Замыкание двух связей приводит к бицикланам, трех связей — к трицикланам и т. д. Мы не можем здесь, конечно, утверждать, что все приведенные на схеме углеводороды обязательно образовались этим путем. Задачей автора является лишь показ генетического и структурного сходства многих полицикланов нефтей. Возможные же источники образования, а также пути циклизации требуют специального рассмотрения.

В нефтях не исключено наличие еще одного интересного углеводорода со структурой пергидрофенаптрена, а именно фихтелита (XLVII), являющегося типичным дитерпеноидом — продуктом преобразования абиетиновой кислоты.



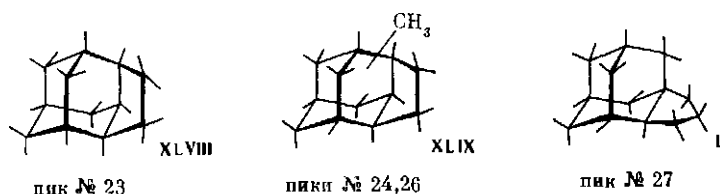
ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИЕ НАФТЕНЫ

Тетрациклические насыщенные углеводороды нефтей — важная группа биологически маркирующих соединений. Наиболее важными и широко распространенными углеводородами являются здесь стераны. Однако вначале рассмотрим адамантаноидные углеводороды, а также некоторые другие соединения, имеющие мостиковый тип сочленения колец.

УГЛЕВОДОРОДЫ МОСТИКОВОГО ТИПА СТРОЕНИЯ.

АДАМАНТАНОИДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ C_{12} — C_{14}

В различных нефтях определены четыре тетрациклических углеводорода [23, 27] адамантаноидного типа (XLVIII—L), см. рис. 36:



тетрацикло (6,3,1,0^{2,6},0^{5,10}) додекан, метильные гомологи соединения XLVIII,

тетрацикло (6,3,1^{6,10},1^{2,6}) тридекан.

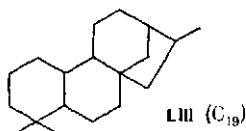
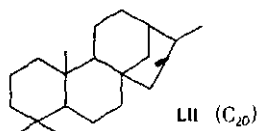
Эти углеводороды образовались в нефтях также вследствие реакций изомеризации тетрациклических неадамантаноидных углеводородов. Следует обратить внимание на высокую степень упаковки атомов углерода в тетрациклической системе. На создание четырех колец здесь затрачено только 12—13 атомов углерода. С этих позиций интересны возможные предшественники углеводородов данного типа. Пока еще в нефтях не найдено иных тетрациклических систем, образованных столь малым числом атомов углерода. Интересно, что первый из рассмотренных углеводородов не смог быть получен при изомеризации других изомерных тетрациклических систем. К адамантаноидным углеводородам нефтей относится и пентациклический углеводород близкого типа строения, названный конгрессаном (LI, диамантан) [2].



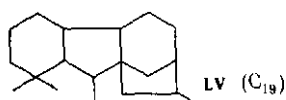
ДИТЕРПЕНОИДЫ (каурены, гиббереллины)

В различных природных объектах (растительные остатки, торф, бурые угли и пр.) широко распространены мостиковые тетрациклические дитерпены состава C_{19} — C_{20} . Обычно встречаются соединения двух близких по типу структур:

1. **Каурены**, в основе которых лежит система пергидрофенантрена и бицикло(3,2,1)октана (LII, LIII).



2. **Гиббереллины**, в основе которых лежит система пергидрофлуорена и также бицикло(3,2,1)октана (LIV, LV).



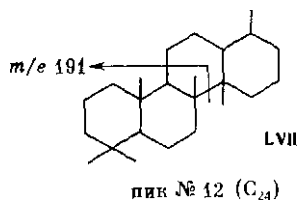
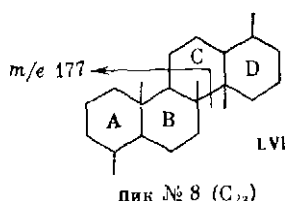
Четких доказательств наличия этих соединений в нефтях пока еще нет, хотя в нефти Давалы (тип A^1 , Западная Туркмения) хромато-масс-спектрометрией найдена группа очень легкокипящих (элюирующихся в области н.нонадекана) тетрацикланов состава $C_{19}H_{32}$. Судя по данным масс-спектрометрии, возможно, что эти углеводороды принадлежат к только что рассмотренным кауренам и гиббереллинам.

Хроматограмма исследованных углеводородов и масс-спектр основного тетрациклана приведены на рис. 40.

УГЛЕВОДОРОДЫ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРГИДРОХРИЗЕНА

В работах [23, 25] были определены в нефтях некоторые тетрациклические насыщенные углеводороды со структурой пергидрохризена (LVI и LVII). Ранее те же углеводороды были найдены в сланцах Грин-Ривер [4]. Строение этих углеводородов и место элюирования на хроматограмме см. на рис. 37 и 38.

Сочленение колец в рассматриваемой тетрациклической системе пергидрохризена всюду *транс*-.



В той же сивинской нефти найдены и другие тетрациклические структуры C_{19} — C_{23} , однако их масс-спектры заставляют предпо-

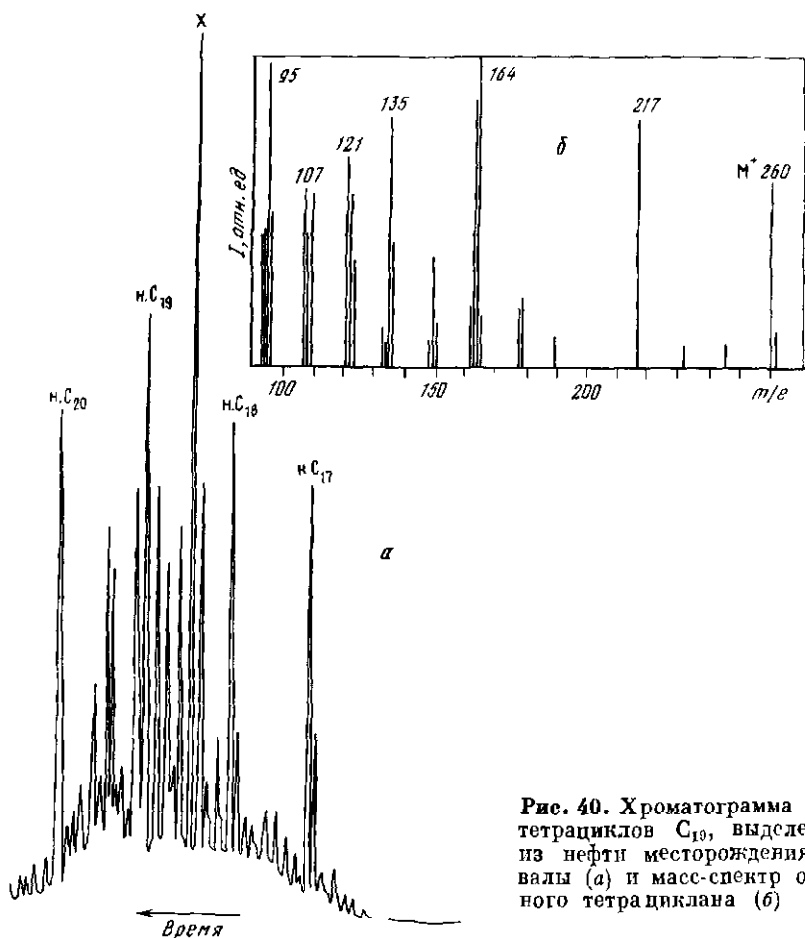


Рис. 40. Хроматограмма смеси тетрациклов C₁₀, выделенных из нефти месторождения Давалы (а) и масс-спектр основного тетрациклана (б)

жить иное строение. В основе тетрациклического ядра лежит система циклопентанопергидрофенантрена, т. е. эти соединения принадлежат уже к стерановым углеводородам.

СТЕРАНЫ

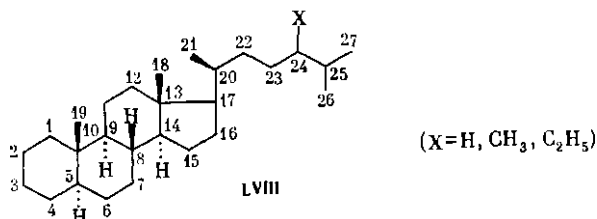
Стераны наравне с гопанами являются важнейшими реликтовыми биологически маркирующими углеводородами нефтей.

Хотя со времени открытия стеранов в геологических объектах прошло уже более 15 лет (см. [1]), лишь в последние годы возросла роль химии этих углеводородов и их геохимическое значение. Особенно большие работы были выполнены по стереохимии стерановых углеводородов — проблеме, представляющей большие сложности, так как в отличие от природных биологических соединений стераны нефтей оказались в значительной степени стереохимически и струк-

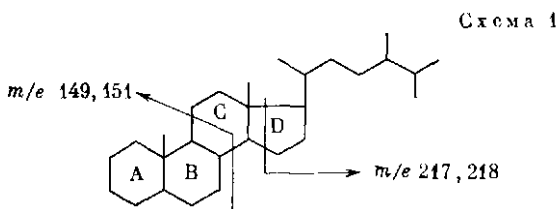
турно преобразованными. Работы эти, благодаря совместным усилиям химиков и геохимиков Франции, Англии, США и Советского Союза, завершились исчерпывающим познанием состава и стереохимии нефтяных стеранов [7, 28—31]. Общее число исследований по нефтяным стеранам и особенно стеранам рассеянного органического вещества достигает нескольких десятков. Значение работ по стереохимии нефтяных стеранов трудно переоценить, так как эти соединения в условиях диа- и катагенеза в земной коре претерпевают сложное постепенное изменение конфигурации нескольких хиральных центров. Именно эта эпимеризация и является, как будет подробно рассмотрено далее, той мерой, которая способна оценить степень катагенетического созревания биоорганических молекул до нефтяного уровня, а следовательно и прогнозировать возможности нахождения залежей нефти в конкретных регионах.

РЕГУЛЯРНЫЕ СТЕРАНЫ

Структурная формула регулярных, т. е. обычных, стеранов (LVIII) с указанием особенностей пространственного строения и нумерации атомов углерода приведена ниже [7].



Хиральные центры C-5, C-14, C-17, C-20 и C-24 (для стеранов состава C₂₈ и C₂₉) способны к эпимеризации. Приведенная структура соответствует природному α -холестану, имеющему конфигурацию 5 α H, 14 α H, 17 α H, 20R соответствующих хиральных центров. (Согласно номенклатуре Физера, далее буквами α или β будет всюду обозначена, кроме случаев, оговоренных особо, ориентация атомов водорода в соответствующих хиральных центрах. Поэтому символ H далее обычно не приводится.) В более привычной для химиков-нефтяников номенклатуре α -холестан имеет *транс*-сочленение всех циклов A/B, B/C и C/D и *цис*-относительную ориентацию связей 17—20 и 13—18. Основную фрагментацию под воздействием электронного удара см. на схеме 1.



α -Стераны, такие, как α -холестан, α -24-метилхолестаны (эргостан и кампестан), α -24-этилхолестаны (ситостан, пориферастан), были первыми соединениями, идентифицированными в нефтях благодаря их способности легко образовывать комплекс с тиомочевинной. Кроме 5 α -стеранов, в природных объектах имеются и 5 β -стераны — углеводороды, отличающиеся от α -стеранов только лишь сочленением колец A/B (*цис*-).

Хотя α -стераны обычно присутствуют во всех нефтях, не менее значительны и концентрации стереохимически измененных углеводородов, так как синтезированный живой материей 5 α -эпимер термодинамически менее стабилен. Особенно неблагоприятным является *транс*-сочленение циклов C/D, поскольку в системе ангулярно замещенного гидриндана значительно более устойчивы углеводороды с *цис*-сочленением циклов.

Поэтому в земной коре под влиянием каталитического воздействия пород происходят конфигурационные изменения исходных молекул. Время и место изменения этой конфигурации (диагенез, катагенез) являются еще весьма дискуссионными. Кроме изменения конфигурации атома C-14, что приводит к молекулам, имеющим уже *цис*-сочленение колец C/D (14 β), в нефтяных (геологических) стеранах возможна также эпимеризация 17-го и 20-го углеродных атомов. В результате этих превращений образуются так называемые изостераны (два изомера), имеющие следующую конфигурацию: 5 α ,14 β ,17 β ,20R и 20S. Эти два углеводорода обычно хорошо разделяются при ГЖХ и хорошо видны на хроматограммах нефтей. Интересна история определения особенностей их пространственного строения. В работах автора [32, 32a] каталитической изомеризацией 5 α -холестана были получены изостераны, тождественные нефтяным. На основании масс-спектров им была приписана *цис*-C/D-, т. е. 14 β -конфигурация. Аналогичные стераны были описаны в нефтях в работе Райбака [29]. Далее в работе [30] было установлено, что пики изостеранов имеют 17 β -конфигурацию заместителя и два основных пика принадлежат 14 β ,17 β ,20S и 20R-эпимерам. Однако окончательный порядок элюирования 20S и 20R-эпимеров, а также окончательное подтверждение строения важнейших конфигурационно измененных стеранов (на примере холестерана) было сделано независимо в работах [31, 33, 33a].

Кроме рассмотренных трех стероизомеров, для геохимических целей используется также первичный продукт эпимеризации хирального центра C-20 биостеранов — 5 α ,14 α ,17 α ,20S-изомер (для краткости эти изомеры будут в дальнейшем называться: 5 α ,20R; 5 α ,20S; 14 β ,20R и 14 β ,20S).

На рис. 41 приведены хроматограммы равновесных смесей холестерана (C₂₇) и ситостана (C₂₉). Как и следовало ожидать, составы равновесных смесей этих углеводородов близки. Состав равновесной смеси холестерана приведен в табл. 37.

На рис. 41, а также в табл. 37 хорошо видно, что главными компонентами равновесной смеси, состоящей из 16 соединений, являются изостераны (5 α ,14 β ,17 β ,20S и 20R-эпимеры), а суммарная концент-

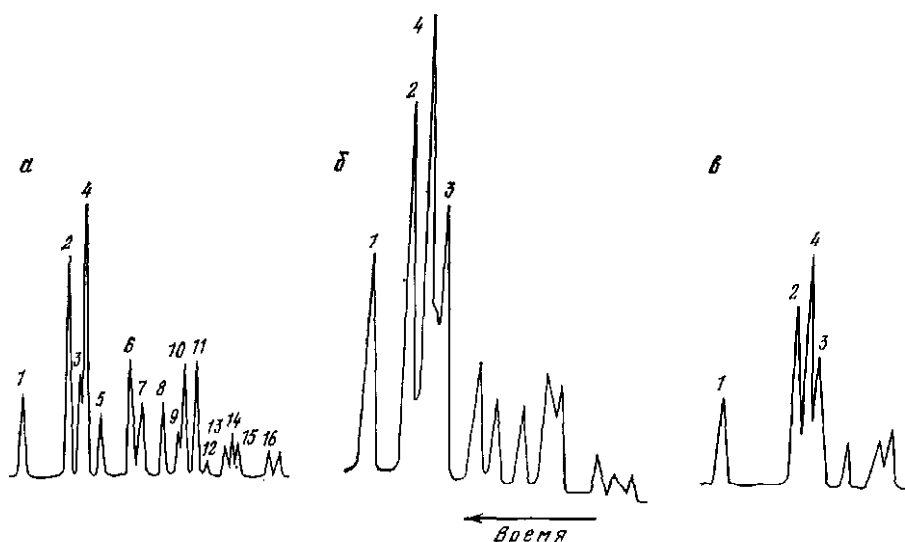


Рис. 41. Хроматограммы равновесных смесей энимеров различных стеранов
 а — холестераны, капиллярная колонка 80 м, апиезон, 300° С; б — холестераны, капиллярная колонка, дексиль, 270° С; в — 24-этилхолестераны, апиезон, 280° С.
 1 — 5 α , 20R; 2 — 5 α , 14 β , 17 β , 20S; 3 — 5 α , 20S; 4 — 5 α , 14 β , 17 β , 20R. Полная расшифровка пиков приведена в табл. 37. Нумерация пиков — с конца хроматограммы

рация энимеров с *цис*-сочленением циклов C/D (14 β) в изомеризате достигает 75%.

Для геохимических целей чаще всего используются соотношения изостеранов/ α -стераны, т. е. соотношение 14 β , 17 β , 20R + 20S/5 α , 20R, называемое иногда коэффициентом старения (maturation, созревание) [32, 34], а также соотношение 5 α , 20R/5 α , 20S, называемое коэффициентом миграции [34]. Кроме того, известный интерес в генетическом плане представляет собой соотношение стеранов C₂₇ : C₂₈ : C₂₉, хотя в большинстве нефтей оно достаточно близко. Тип сочленения колец C/D в стеранах четко определяется масс-спектрометрией. Во всех энимерах, имеющих *цис*-C/D-сочленение, интенсивность иона *m/e* 218 выше, чем интенсивность иона *m/e* 217.

На рис. 42 приведена типичная хроматограмма смеси нефтяных стеранов (приводится только область элюирования интересующих нас пиков). Поскольку область элюирования энимерных стеранов одной массы достаточно велика, то рассмотренные выше коэффициенты лучше рассчитывать по энимерным ситостанам (C₂₉), так как эти углеводороды менее загрязнены примесями стеранов другой молекулярной массы.

Более четкие результаты (значительно меньший фон на хроматограмме) могут быть получены при построении масс-фрагментограмм по наиболее характерному стерановому иону с *m/e* 217 или по молекулярному иону. Соответствующие примеры см. на рис. 43. Масс-

Таблица 37. Равновесные концентрации изомеров холестерина

Изомер	Тип сочленения циклов		Ориентация заместителя у C-17	Равновесная концентрация, %			Номер пика на рис 41
	A/B	C/D		расчет		эксперимент	
				400 К	370 К	370 К	
5 α , 14 β , 17 β , 20R *1	транс	цис	транс	21,1	15,6	22,0	2
5 α , 14 β , 17 β , 20S *1	транс	цис	транс	21,1	15,6	23,1	4
5 α , 14 β , 17 α , 20R	транс	цис	цис	7,5	7,7	4,4	7
5 α , 14 β , 17 α , 20S	транс	цис	цис	7,5	7,7	7,1	6
5 α , 14 α , 17 β , 20R	транс	транс	транс	4,6	5,5	1,6	13
5 α , 14 α , 17 β , 20S	транс	транс	транс	4,6	5,5	3,0	9
5 α , 14 α , 17 α , 20R *2	транс	транс	цис	4,6	5,4	6,4	1
5 α , 14 α , 17 α , 20S	транс	транс	цис	4,6	5,4	7,3	3
5 β , 14 β , 17 β , 20R	цис	цис	транс	6,8	7,1	6,5	10
5 β , 14 β , 17 β , 20S	цис	цис	транс	6,8	7,1	6,7	11
5 β , 14 β , 17 α , 20R	цис	цис	цис	2,5	3,6	1,6	15
5 β , 14 β , 17 α , 20S	цис	цис	цис	2,5	3,6	2,4	14
5 β , 14 α , 17 β , 20R	цис	транс	транс	1,5	2,6	1,1	16
5 β , 14 α , 17 β , 20S	цис	транс	транс	1,5	2,6	2,2	12
5 β , 14 α , 17 α , 20R *3	цис	транс	цис	1,4	2,5	1,9	5
5 β , 14 α , 17 α , 20S	цис	транс	цис	1,4	2,5	2,7	8

Примечание. Необычная нумерация пиков связана с тем, что наиболее важные и хорошо идентифицируемые элитеры элюируются в конце хроматограммы.

*1 Изостераны. *2 α -Холестан. *3 Копростан.

фрагментограммы показывают перспективность метода компьютерной реконструкции хроматограмм по отдельным ионам, хотя количественные соотношения здесь не всегда строго выдерживаются.

В табл. 38 представлены данные по относительной концентрации стеранов в нефтях различных месторождений, а также значения коэффициента созревания (старения) нефтей, вычисленные из соотношения

$$K_{\text{созр}} = \frac{14\beta, 20R + 14\beta, 20S}{5\alpha, 20R} = \frac{\text{изо}}{\alpha}.$$

В табл. 38 четко видно постепенное увеличение коэффициента созревания по мере увеличения возраста вмещающих нефти пород (хотя и имеются некоторые исключения). Максимально достижимая (равновесная) величина этого коэффициента, полученная на основании расчетных и экспериментальных данных, лежит в пределах 8—6,5 для температурного интервала 400—570 К [7].

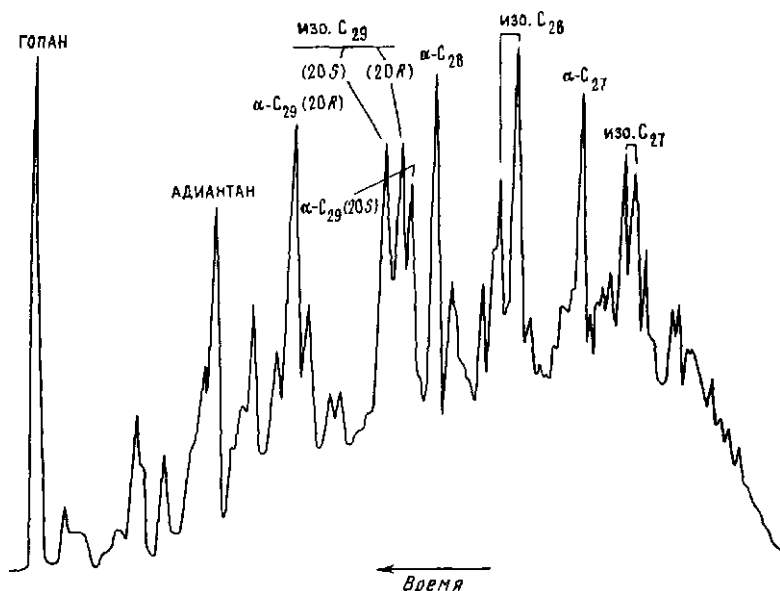


Рис. 42. Хроматограмма концентрата стеранов (гопанов) гургянской нефти (фракция 420—500° С)

Указаны важнейшие пики стеранов C_{27} — C_{29} и их частичная стереохимическая индикация. Капиллярная колонка 80 м, апиезон, 290° С

Таблица 38. Относительное распределение стеранов в нефтях (в %)

Месторождение	Холестаны (C_{27})			Эргостаны (C_{28})			Ситостаны (C_{29})			$K_{\text{Созр}}$
	изо	α	Σ изо + α	изо	α	Σ изо + α	изо	α	Σ изо + α	
Балаханское (кайнозой)	19,2	9,4	28,6	24,0	9,1	33,1	24,1	14,2	38,3	1,7
Банка Дарвина (кайнозой)	14,2	8,2	22,4	14,2	9,3	23,5	23,5	14,1	37,6	1,7
Грязевая Сопка (кайнозой)	14,5	11,3	21,8	25,6	13,4	39,0	24,8	14,4	39,2	1,7
Гургяшское (кайнозой)	23,6	9,9	33,5	17,4	8,7	26,1	26,4	14,0	40,4	1,9
Сартычала (кайнозой)	36,1	5,7	40,8	26,9	6,2	33,1	20,4	5,7	26,1	3,6
Осташковичи (палеозой)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,6
Припятское (палеозой)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,6
Степноозерское (палеозой)	28,7	5,4	34,1	18,5	5,6	24,1	33,2	8,6	41,8	3,8
Самотлорское (мезозой)	11,7	11,5	23,2	33,3	10,0	33,3	32,1	11,4	43,5	2,9
Ярактивское (докембрий)	—	—	—	—	—	—	82	18	100	4,6
Ванаварское (докембрий)	—	—	—	—	—	—	82	18	100	4,6
Сивинское (докембрий)	—	—	—	—	—	—	83	17	100	4,9

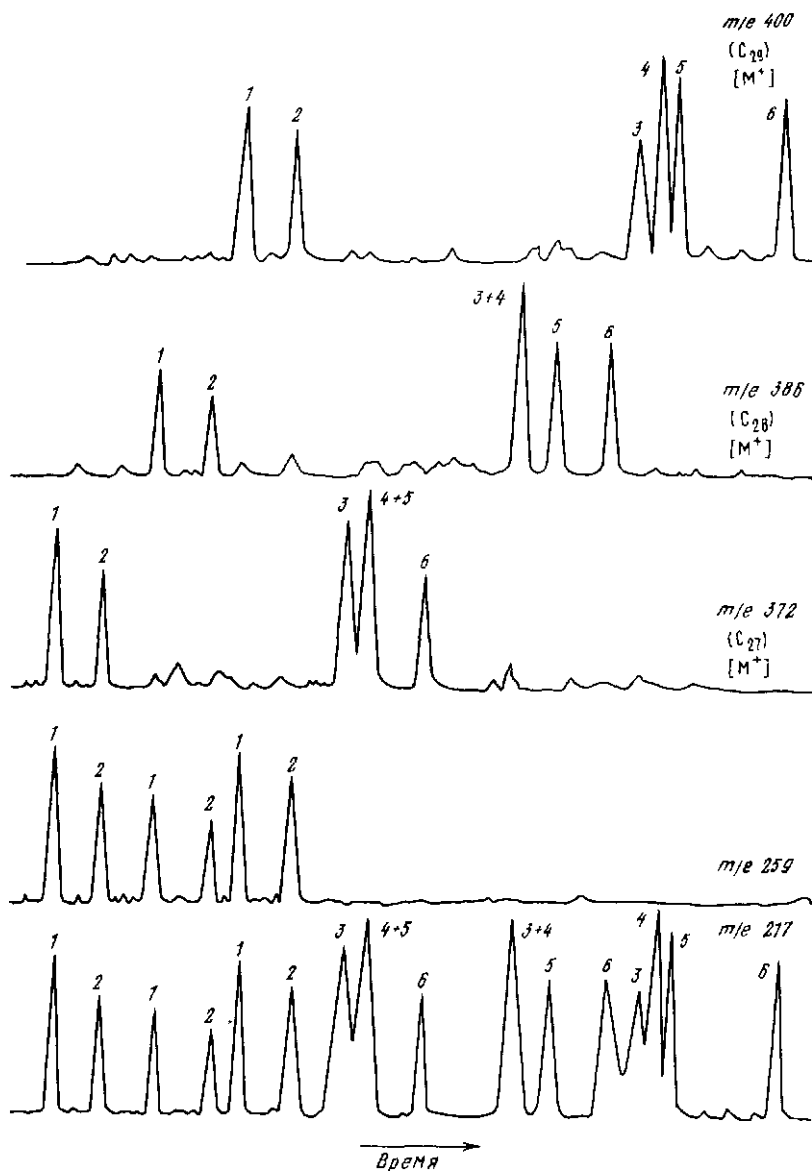


Рис. 43. Компьютерная реконструкция (масс-фрагментограмма) смеси стеранов самотлорской нефти

Ионы с m/e 400, 386 и 372 являются молекулярными для стеранов состава C_{29} , C_{28} и C_{27} . Фрагментный ион с m/e 259 характерен для перегруппированных стеранов. Фрагментный ион с m/e 217 — основной в масс-спектрах всех стеранов.

1, 2 — перегруппированные стераны (диастераны I) 20S и 20R соответственно;

3' — 5 α ,20S; 4 — 5 α ,14 β ,17 β , 20R; 5 — 5 α ,14 β ,17 β ,20S; 6 — 5 α ,20R.

Хроматс ЛКБ-2091; компьютерная система ЛКБ-2130 (высоты пиков могут отличаться от высот пиков на обычных хроматограммах).

Капиллярная колонка 30 м. апизон

Таблица 39. Изменение конфигурации хиральных центров в стеранах при нагреве сланцев Грин-Ривер

Длительность нагрева, дни (260° С)	5 α , 20S/ 5 α , 20R	14 β , 20R/ 5 α , 20R	Длительность нагрева, дни (260° С)	5 α , 20S/ 5 α , 20R	14 β , 20R/ 5 α , 20R
0 (исходный образец)	0,29	0,05	171	0,44	0,07
10	0,29	0,05	242	0,59	0,14
27	0,33	0,05	348	0,59	0,12

Близкие данные по значениям $K_{\text{созр}}$ были получены Зейфертом в работе [34]. Видимо, все же основную роль здесь играет не возраст вмещающих пород, а глубины залегания и, следовательно, термодинамические условия пластов. Вместе с тем в генетическом плане весьма интересным является тот факт, что в докембрийских нефтях присутствуют лишь стераны состава C_{29} [32, 35].

Значения коэффициента созревания, рассчитываемые по концентрации 5 α ,14 β ,17 β -стеранов (изостеранов), широко используются также и для оценки степени созревания рассеянного органического вещества в перспективных нефтяных регионах.

На рис. 44 приведено изменение концентрации изостеранов с увеличением глубины залегания тоарских сланцев — потенциальных нефтематеринских пород Парижского бассейна [33].

Другой коэффициент — коэффициент миграции — был предложен Зейфертом в работе [33]. Вычисляется он по соотношению ³ 5 α ,20S/5 α ,20R, т. е. связан с эпимеризацией хирального центра C-20 в исходных α -стеранах. Максимально достижимое значение этого коэффициента 1—1,2 [32]. Теоретическим основанием для введения этого коэффициента явились работы [36—38], где была показана возможность жидкофазного разделения 20R- и 20S-эпимеров на оксиде алюминия и на цеолитах 10X. Однако соотношение 20S и 20R-эпимеров является в то же время и катагенетическим, поскольку в геологических условиях происходит эпимеризация центра C-20, ведущая к появлению значительных количеств 20S-изомеров.

Это, в частности, отчетливо видно на рис. 45, где представлено изменение концентрации 20S-эпимера с увеличением глубины залегания тех же тоарских сланцев. Изменение концентрации 20S-эпимера было хорошо продемонстрировано Зейфертом в работе [30]. В процессе нагревания сланцев Грин-Ривер происходила постепенная эпимеризация центров C-20 и C-14 (а также C-17), приводящая к появлению термодинамически более устойчивых эпимеров (табл. 39).

Характерно, что эпимеризация C-14 и образование изостеранов идет значительно медленнее, чем эпимеризация C-20. Изостераны

³ Иногда используется также соотношение 20S/(20S + 20R). Максимальная глубина превращения составляет при этом 0,55—0,60.

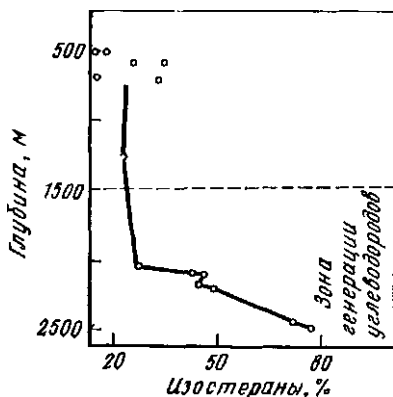


Рис. 44. Изменение концентрации изостеранов ($5\alpha, 14\beta, 17\beta, 20R$ и $20S$) с увеличением глубины залегания (тоарские сланцы)

Исходный углеводород — $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha, 20R$

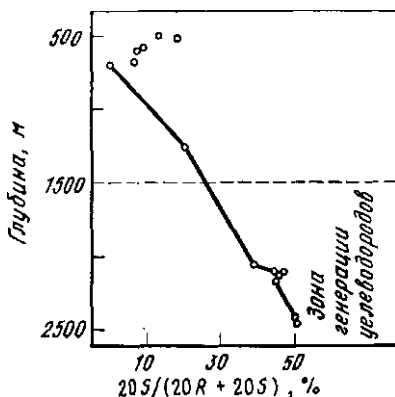


Рис. 45. Изменение концентрации $5\alpha, 20S$ -эпимера с увеличением глубины залегания осадков (тоарские сланцы)

$14\beta, 17\beta$ иногда называют также геостеранами, в то время как исходные $5\alpha, 20R$ -стераны — биостеранами.

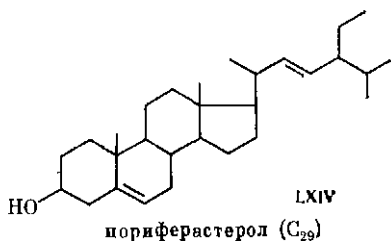
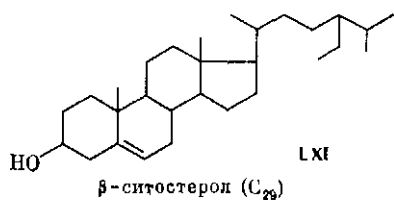
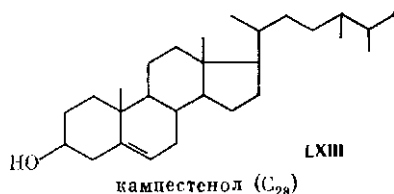
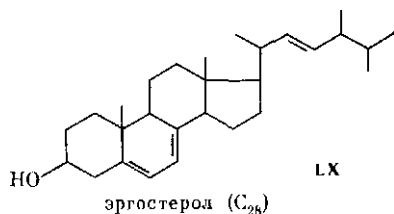
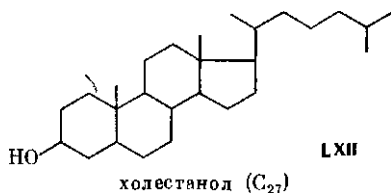
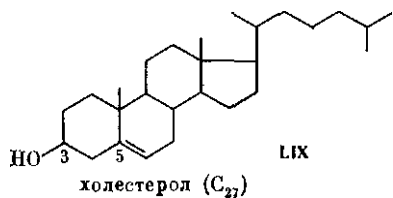
Таким образом, соотношение $20S/20R$ -эпимеров для определения длительности миграции нефти следует использовать весьма осторожно. Поскольку в процессе жидкофазной адсорбции элюируются в первую очередь $5\alpha, 20S$ -эпимеры, а эпимер $5\alpha, 20R$ сорбируется сильнее, то соотношение $20S/20R$ можно использовать лишь для изучения процессов вторичной миграции, т. е. изучения процессов передвижения уже зрелых нефтей через пористые среды (адсорбенты). В этих случаях в исходной смеси должны содержаться в равных концентрациях $20R$ -и $20S$ -эпимеры, а дальнейшее передвижение и адсорбция будут способствовать преобладанию в продуктах миграции более высоких концентраций $20S$ -эпимера. Отметим также, что лучшее ГЖХ-разделение близкокипящих $5\alpha, 20S$ - и $14\beta, 20R$ -эпимеров может быть выполнено на капиллярных колоннах с силиконовыми фазами [30] (см. рис. 41).

До сих пор нами были рассмотрены результаты эимеризации хиральных центров C-14, C-17 и C-20. Однако, кроме этих центров, реально способны к эимеризации также центры C-5 и C-24 (последний для стеранов C₂₈ и C₂₉). Правда, возможность эимеризации C-5 (образование углеводородов 5β -ряда) в стеранах ограничена меньшей термодинамической стабильностью углеводородов, имеющих *цис*-сочленение циклов A/B. В ряде работ отмечалось наличие в нефтях β -стеранов, т. е. $5\beta, 14\alpha, 17\alpha, 20R$ -эпимеров. Соответствующий стеран состава C₂₇, известный под названием «копростан», может рассматриваться как биостеран. Характеристика остальных стеранов 5β -ряда уже была представлена в табл. 37.

Иначе обстоит дело с возможной эимеризацией хирального центра C-24. Неоднократно отмечалось, что на обычных (неполяр-

пых) фазах энимеры 24*S* и 24*R* не разделяются, и потому считалось, что все рассмотренные выше стераны C_{28} и C_{29} состоят из равных количеств обоих диастеромеров (термодинамическая устойчивость их должна быть близкой). В то же время в работе [33], посвященной изучению тоарских смол, удалось разделить эти энимеры, причем было найдено, что, несмотря на различную степень катагенеза (см. рис. 44, 45), даже на ранних этапах (на небольшой глубине) стераны C_{28} состоят уже из равных количеств 24*R*- и 24*S*-изомеров. Объясняется это быстрой энимеризацией хирального центра в алифатической цепи, подобно тому, как это имеет место в пристане. Однако возможно и альтернативное объяснение. Дело в том, что источники стеранов — стеролы и станолы зоопланктона и фитопланктона — уже сами по себе имеют различную конфигурацию центра C-24. Так, например, эргостерол (C_{28}) характеризуется 24*S*-конфигурацией, в то время как для кампестанола (C_{28}) характерна 24*R*-конфигурация. Ситостеролы (C_{29}) имеют 24*R*-конфигурацию, в то время как пориферастерол (C_{29}) имеет 24*S*-конфигурацию.

Таким образом, соотношение 24*R*- и 24*S*-энимеров является не только мерой созревания, но и генетическим признаком. Поэтому катагенетическое значение этих соотношений для нефтей сильно ограничено, тем более что нефти в стереохимическом плане являются весьма зрелыми продуктами. В то же время резкое преобладание 24*R*- и 24*S*-энимера может быть использовано в целях определения



источников образования (генетический признак) стеранов в рассеянном органическом веществе низкой степени катагенеза.

Поскольку конфигурация хирального центра С-24 в нефтяных стеранах обычно не фиксируется, то лучше для стеранов C_{28} и C_{29} использовать названия «24-метилхолестан» и «24-этилхолестан» (вместо «эргостан» и «ситостан»).

Формулы наиболее важных природных стероидов, являющихся вероятными источниками нефтяных стеранов, приведены ниже (это непредельные спирты — стеролы, или, что то же, стенолы (LIX—LXI, LXIII, LXIV), насыщенные спирты — станолы (LXII), а также насыщенные кетоны — станоны; алифатическая цепь часто содержит двойные связи).

Более подробно источники и механизм образования нефтяных стеранов будут рассмотрены в главе 5.

Кроме обычных (регулярных) стеранов, в нефтях обнаружены также их 4-метильные гомологи, т. е. углеводороды состава C_{28} , C_{29} , C_{30} [28, 39, 40]. В основе таких соединений лежит структура LXV.

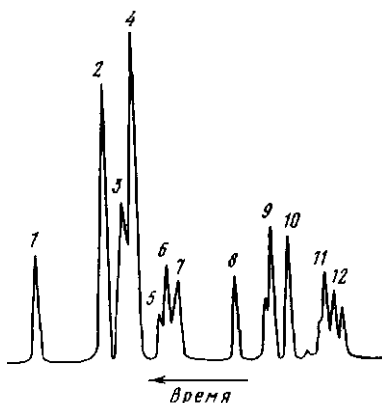
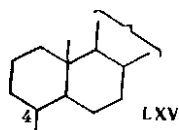


Рис. 46. Хроматограмма равновесной смеси эпимеров 4-метилхолестана

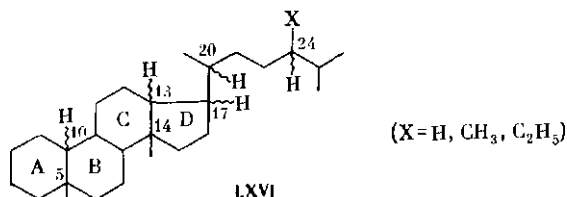
Ср. с хроматограммой равновесной смеси эпимерных холестеранов на рис. 41, а и с данными табл. 37

Молекулярные массы этих углеводородов будут соответственно 386, 400 и 414. Основные фрагментные ионы m/e 231 и 232. Все стереохимические особенности и заключения, сделанные ранее для обычных стеранов, почти полностью относятся и к 4-метилстеранам. Свойства 4-метилстеранов подробно рассмотрены в работе [41].

На рис. 46 приведена хроматограмма равновесной смеси 4-метилхолестана. 4-Метилстераны в нефтях содержатся в меньших количествах, чем обычные стераны, и составляют примерно $1/3$ количества последних. Кроме 4-метилстеранов, в нефтях возможно присутствие и 4,4-диметилстеранов с молекулярной массой 400, 414 и 428. Главные фрагментные ионы здесь m/e 245, 246, 315, 316. Свойства 4,4-диметилстеранов рассмотрены в работе [41]. Указание на присутствие 4,4-диметилстеранов в геологических объектах можно найти в работе [42].

ПЕРЕГРУППИРОВАННЫЕ СТЕРАНЫ

Перегруппированные (структурно измененные) стераны имеют иную структуру (LXVI), образующуюся вследствие карбоний-ионной перегруппировки стеренов



Реакция эта протекает также и с участием алюмосиликатов, поскольку подобные соединения обнаружены в ряде нефтей [28, 30, 43, 44]. Выше приведена структурная формула перегруппированных стеранов (LXVI).

Волнистой чертой отмечены C—H-связи хиральных центров, реально способных к эпимеризации.

По сравнению с регулярными (обычными) стеранами в перегруппированных стеранах произошла миграция метильных групп от C-10 к C-5 и от C-13 к C-14. Все рассматриваемые далее эписмеры имеют *транс*-сочленение колец A/B и B/C. Сочленение колец C/D различно. Поскольку перегруппированные стераны являются не биологическими продуктами, а углеводородами, возникшими при кислотной перегруппировке стеренов, особый интерес представляет определение пространственного строения наиболее устойчивых эписмеров. В работе [41] исследовано равновесие эписмеров, а в работах [30, 31] определена их конфигурация. Хроматограмма равновесной смеси эписмеров перегруппированного холестерина приведена на рис. 47.

Четыре наиболее устойчивых эписмера перегруппированных стеранов должны обладать 10 α ,13 β ,17 α ,20R- и 20S-конфигурацией, а также 10 α ,13 α ,17 β ,20R- и 20S-конфигурацией. Эти две пары стереоизомеров получили в работе [30] наименование «диастераны I и II». Диастераны I имеют 13 β ,17 α -конфигурацию, или сокращенно $\beta\alpha$, а диастераны II — соответственно $\alpha\beta$ -конфигурацию. В первой паре сочленение колец C/D *цис*- (более устойчивое), во второй — *транс*-. Ориентация замещающего алифатического радикала всюду *транс*-. Диастераны I и II обычно присутствуют в нефтях, причем особенно четко могут быть идентифицированы диастераны I. На рис. 48 приведена хроматограмма стерановой фракции (400—470° C) самотлорской нефти. Хорошо видны дублетные пики пар 20S- и 20R-эписмеров перегруппированного холестерина, 24-метилхолестана и 24-этилхолестана (всюду $\beta\alpha$ -диастераны). Полезно обратить внимание на значительно более низкие температуры кипения перегруппированных стеранов (Δ т. кип. 20°). Так, например, эписмеры перегруппированного 24-этилдихолестана элюируются совместно с 5 α ,14 β ,17 β ,20R-холестаном.

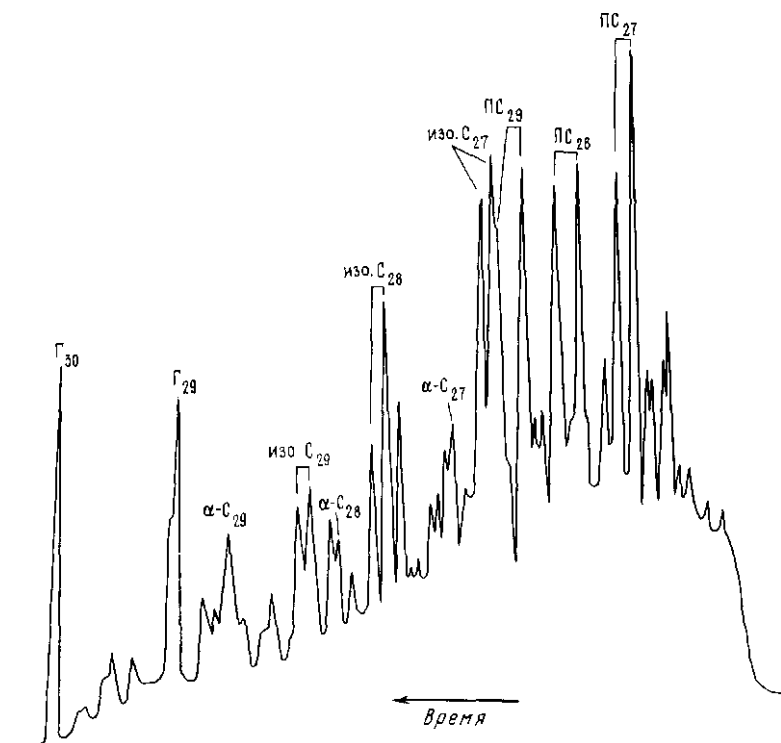
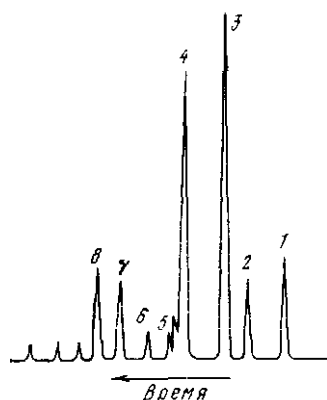
Рис. 47. Хроматограмма равновесной смеси эпимеров перегруппированного холестерина

1, 2 — 10 β ,13 β ,17 α ,20S и 20R;
3, 4 — 10 α , 13 β ,17 α , 20S и 20R (диастераны I);
5, 6 — 10 β ,13 α ,17 β ,20S и 20R;
7, 8 — 10 α ,13 α ,17 β ,20S и 20R (диастераны II)

Рис. 48. Хроматограммы смеси стеранов само-
тлорской нефти

Указаны основные пики: П — перегруппированные
стераны 20S и 20R (диастераны I); изостераны
(14 β , 17 β , 20R и 20S); α -стераны (5 α , 20R); Г₂₈ и Г₃₀:
адиантан и гопан.

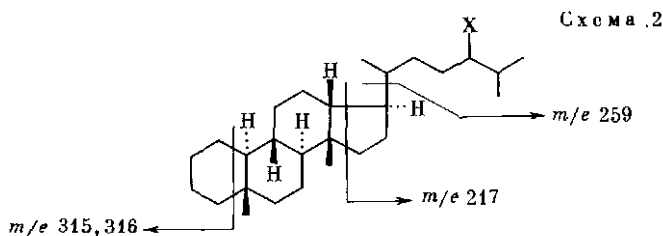
Капиллярная колонка 80 м, апиезон, 290° С



Поскольку при образовании перегруппированных стеранов сразу возникают 20R- и 20S-эпимеры в равновесных концентрациях, то диастераны I, на наш взгляд, более предпочтительно использовать для определения путей миграции нефти, чем обычные стераны, тем более что в работе [41] была показана возможность жидкофазного разделения на оксиде алюминия 20S- и 20R-эпимеров диастеранов I.

На схеме 2 приведена структурная формула диастеранов I и

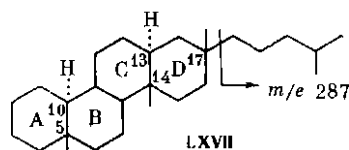
указаны наиболее характерные места разрыва связей под воздействием электрошного удара.



В масс-спектрах перегруппированных стеранов по сравнению с масс-спектрами регулярных стеранов наблюдается интенсивный пик иона с m/e 259, возникающий благодаря отрыву алкильного заместителя, и пик иона с m/e 189. Оба эти иона являются наиболее характерными для перегруппированных стеранов. В то же время пик иона с m/e 218, характерный для регулярных стеранов, в спектрах перегруппированных стеранов незначителен.

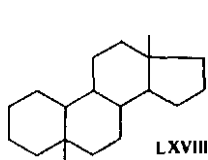
Кроме обычных перегруппированных стеранов, в нефтях, видимо, имеются и их 4-метильные гомологи, что доказывается наличием ионов с m/e 203, 273, 315. Свойства перегруппированных 4-метилхолестанов описаны в работе [38]. Порядок относительной термодинамической устойчивости здесь тот же, что и в обычных перегруппированных стеранах.

Кроме рассмотренных стеранов, в нефтях возможно наличие 17-метил-D-гомостеранов, также образующихся при кислотной перегруппировке стеранов. D-гомостераны имеют уже шестичленный цикл D и, таким образом, могут быть отнесены к гомологам пергидрохризена.

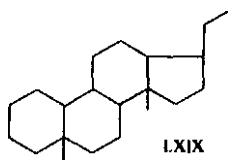


17-Метил-D-гомохолестан (LXVII) состоит из двух эномеров с $17\alpha\text{CH}_3$ - и $17\beta\text{CH}_3$ -конфигурацией. D-гомохолестаны имеют характерный фрагментный ион m/e 287 (100%), возникающий при отрыве алкильного радикала [45].

Кроме стеранов C_{27} — C_{30} , в нефтях найдены также более низкомолекулярные стераны, образующиеся при отрыве (частичном или полном) алифатической цепи от регулярных или перегруппированных стеранов. Два таких углеводорода (LXVIII и LXIX) были найдены в сивийской нефти. На рис. 37 эти изомеры обозначены пиками № 2 и 5.



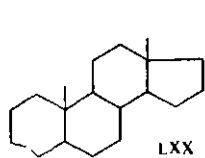
пик № 2 (C_{19})



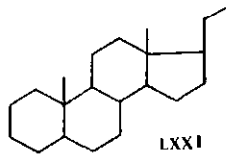
пик № 5 (C_{21})

Углеводороды эти имеют перегруппированные структуры андростана и прегнана. Свойства эпимеров регулярного андростана и прегнана описаны в работе [45].

В отличие от холестерина в равновесной смеси прегнанов содержатся только восемь эпимеров (отсутствует хиральный центр C-20), а в равновесной смеси андростана только четыре эпимера (отсутствует и хиральный центр C-17). Формулы андростана (LXX) и прегнана (LXXI) приведены ниже. Хроматограмма равновесной смеси эпимеров андростана дана на рис. 49.



андростан (C_{19})



прегнан (C_{21})

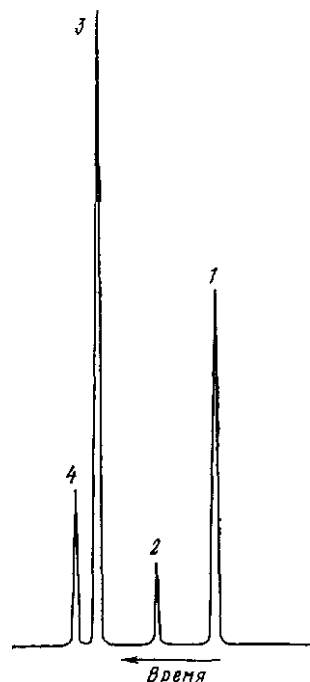


Рис. 49. Хроматограмма равновесной смеси эпимеров андростана

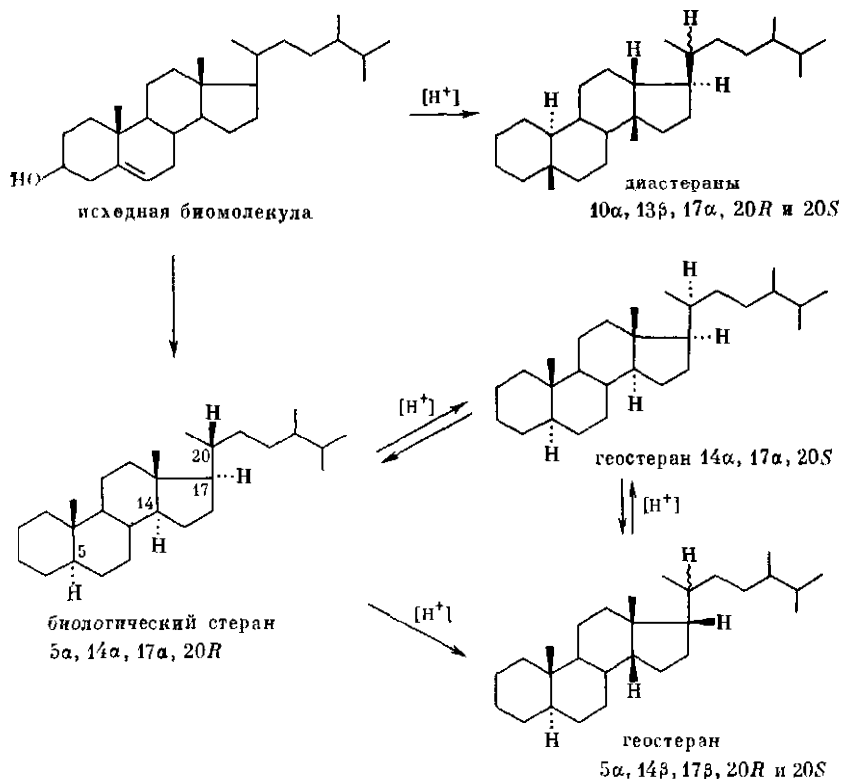
1 — $5\beta,14\beta$; 2 — $5\beta,14\alpha$;
3 — $5\alpha,14\beta$; 4 — $5\alpha,14\alpha$

На рис. 50 приведен масс-спектр концентрата стеранов балаханской нефти. По наиболее характерным молекулярным и фрагментным ионам хорошо могут быть определены многочисленные представители стерановых углеводородов.

Так, молекулярные ионы M^+ 372, 386, 400, 414 свидетельствуют о наличии стеранов C_{27} — C_{30} , фрагментные ионы с m/e 218 — о присутствии изостеранов; ионы с m/e 189, 259 — о наличии перегруппированных стеранов; ионы с m/e 231, 232 — о присутствии 4-метилстеранов и пр.

В заключение приведем общую схему, указывающую на генетические связи биостеранов и важнейших геостеранов (схема 3) [33]. Экспериментальные данные о возможностях и условиях этих переходов будут рассмотрены в главе 5.

Концентрация стерановых углеводородов в нефтях не превышает 0,3—0,5%, что не снижает их большого геохимического значения. К тому же эти цифры относятся лишь к стеранам, элюирующимся в виде отдельных пиков. В области же элюирования стеранов обычно наблюдается значительный «горб», состоящий из большого числа



тетрациклических углеводородов, вероятно, стеранов с несколько измененной структурой. Таким образом, потенциальное участие стероидных соединений в образовании углеводородов нефтей достаточно велико.

Отметим, что стераны, так же как и трициклические углеводороды — производные пергидрофенантраца, являются представителями циклических изопреноидных углеводородов, однако они найдены далеко не во всех нефтях. Так, по понятным причинам они отсутствуют в легких нефтях, не содержащих высших фракций. Очень мала концентрация стеранов в нефтях (богатых другими реликтами) месторождений: Анастасиевско-Троицкое, Ромашкинское, Каражапбас, Катангли и в некоторых других. Причины этого заключены, вероятно, в отсутствии соответствующих стеролов в исходной биомассе или вызваны селективной деградацией их микроорганизмами.

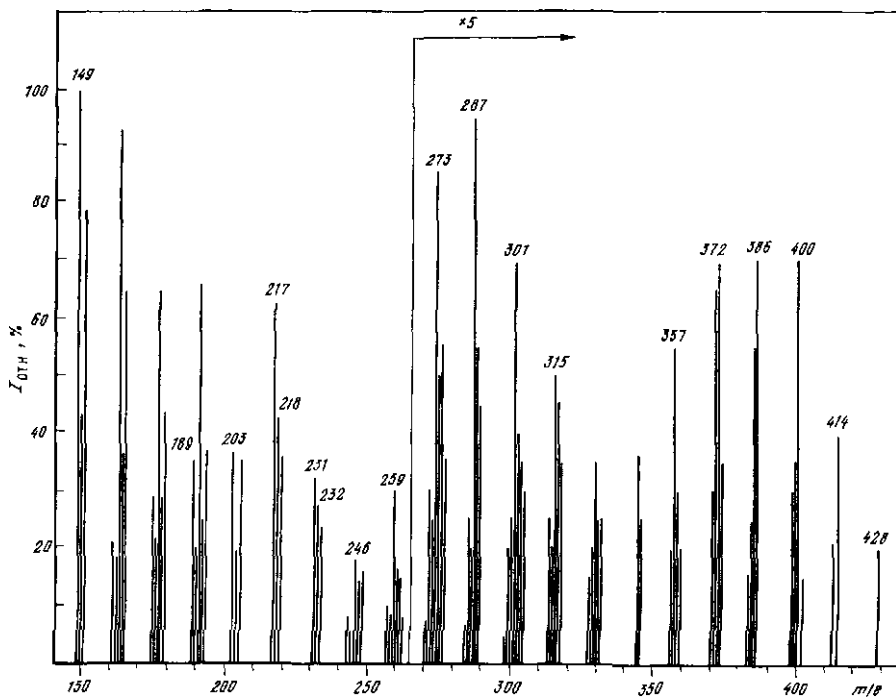
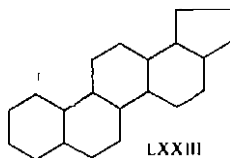
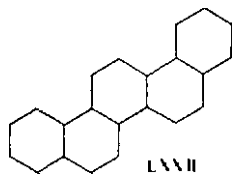


Рис. 50. Масс-спектр концентрата стеранов балаханской нефти
Указаны важнейшие фрагментные и молекулярные ионы стеранов состава $C_{27}-C_{31}$

ТРИТЕРПЕНОИДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. ГОПАНЫ

Тритерпаны наравне со стеранами являются важнейшими углеводородами нефтей, сохранившими структуру (но не пространственное строение), свойственную исходным природным соединениям.

Благодаря явной связи со своими биологическими предшественниками эти углеводороды также получили название «биологические метки», или «хемофосилии» (химические ископаемые). В основе большинства этих углеводородов лежат структуры пергидропицена (LXXII) и циклопентанопергидрохризена (LXXIII), причем зна-



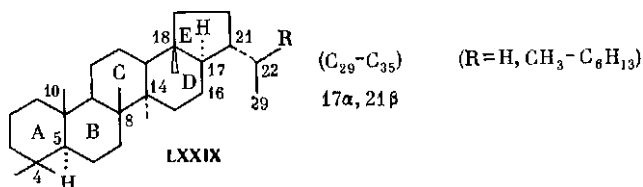
чительно большее распространение получили соединения со структурой LXXIII. Особое значение для химии нефти имеют углеводороды ряда гопана, которые интересны тем, что присутствуют

в нефтях в виде серии гомологов состава $C_{27}-C_{35}$ (LXXIV—LXXVIII), а не только в виде гопана — углеводорода состава $C_{30}H_{52}$. Углеводороды ряда гопана характеризуются одинаковой полициклической системой и различаются лишь длиной алкильного заместителя.

Хотя пентациклические насыщенные углеводороды нефтей были открыты еще в 60-е годы [46], однако лишь в 1973 г. однозначно были установлены структура и стереохимические особенности этих соединений [47, 48]. В определении строения и стереохимии гопанов выдающуюся роль сыграли работы французских химиков под общим руководством проф. Уриссона (г. Страсбург, Франция). Столь же значительный вклад в развитие химии изопреноидных хемофоссилий и органической геохимии школы проф. Эглинтон (г. Бристоль, Великобритания).

Сразу же после этих первых работ последовали многочисленные определения углеводородов ряда гопана в нефтях, углях, сланцах, рассеянном органическом веществе земной коры и пр. В результате было показано, что углеводороды этого ряда поистине повсюду [49].

В советских нефтях гопаны были впервые описаны в работах [32, 50, 51]. Структурная формула и особенности пространственного строения гопанов (LXXIX) рассмотрены ниже (сам гопан — родоначальник данной гомологической серии — углеводород состава $C_{30}H_{52}$; для него $R = CH_3$).



Углеводороды ряда гопана имеют 21 атом углерода в циклах, шесть метильных заместителей в цикле, из которых четыре являются ангулярными. Сочленение циклов A/B, B/C и C/D — *транс*-. Сочленение циклов C/D *транс*- в биогопане и *цис*- в нефтяном гопане. Таким образом, существуют два основных типа гопанов: 17αH, 21βH — нефтяной и 17βH, 21βH — биологический. Наиболее лабильными в стереохимическом аспекте является система сочленения циклов D/E и пространственная ориентация замещающего при C-21 радикала. Биологический гопан термодинамически неустойчив из-за неустойчивости *транс*-сочленения циклов D/E и заслонения связей 21—22 и 17—16 (*цис*-ориентация замещающего радикала). Эпимеризация хирального центра C-17 снимает оба этих напряжения.

Кроме 17α, 21β- и 17β, 21β-гопанов, в нефтях в небольших кон-

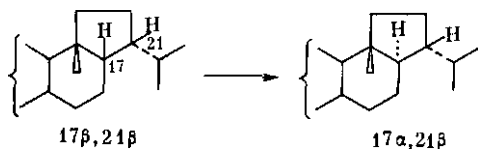


Таблица 40. Равновесные концентрации изомеров гопана и моретана (расчет)

Углеводороды	Изомер	Тип сочле- нения цик- лов D/E	Ориентация заместителя у C-21	Равновесная концентрация, % *	
				400 К	600 К
Гопаны					
нефтяной	17 α , 21 β	<i>цис</i>	<i>транс</i>	86	76
биологический	17 β , 21 β	<i>транс</i>	<i>цис</i>	3	7
Моретан	17 β , 21 α	<i>транс</i>	<i>транс</i>	12	17

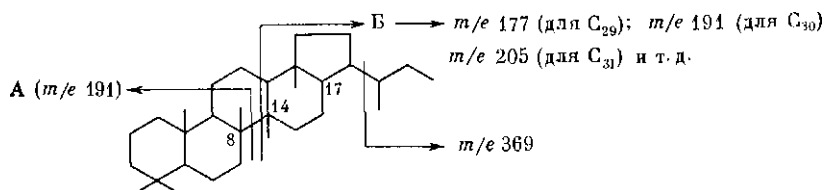
* Расчет приведен и для остальных гопанов C₂₁—C₂₄. Для гопанов состава C₃₁ и выше каждый из рассматриваемых углеводородов представлен смесью двух диастереомеров, различающихся конфигурацией хирального центра C-22.

центрациях встречается еще углеводород с 17 β ,21 α -конфигурацией, известный под названием «моретан». Моретан имеет *транс*-сочленение циклов D/E и *транс*-ориентацию радикала. В табл. 40 приведены ожидаемые равновесные концентрации рассматриваемых стереоизомеров.

В нефтях, как правило, присутствуют лишь следы гопанов, имеющих «биологическую» конфигурацию (17 β H,21 β H). Главная масса гопанов представлена углеводородами 17 α ,21 β -ряда. Биогопаны как весьма неустойчивые соединения найдены лишь в торфе, бурых углях, молодых сланцах и в рассеянном органическом веществе начальных этапов катагенеза.

Различие конфигурации гопанов хорошо заметно в их масс-спектрах. Главным направлением распада гопанов под влиянием электронного удара является разрыв связи 8—14 с образованием двух фрагментов — постоянного А и переменного (зависящего от молекулярной массы исходного углеводорода) Б (схема 4). Кроме того, для гопанов характерными являются молекулярные ионы: 370, 384, 398, 412, 426, 440 и т. д., а также M⁺—15 и M⁺—R (*m/e* 369).

Схема 4



Для нефтяных (17 α) гопанов фрагмент А более интенсивен, чем фрагмент Б. Для биогопанов (17 β), напротив, интенсивность фрагмента Б выше, чем интенсивность фрагмента А [47].

Отметим также, что биогопаны имеют более высокую температуру кипения и при ГЖХ элюируются значительно позднее стереоизомерных им нефтяных гопанов (например, биогопан состава C₃₀ элюируется в области нефтяного гопана C₃₂).

Собственно говоря, название «гопан» применимо лишь к углеводороду состава C_{30} . Углеводород состава C_{29} называют норметилгопаном, или адиантаном, состава C_{27} (отсутствует заместитель при C_{21}) — триснорметилгопаном. Углеводороды состава C_{31} , C_{32} и т. д. называются соответственно гомогопаном, бисгомогопаном и т. д.

Для углеводородов ряда гопана состава C_{31} и выше, т. е. в тех случаях, когда атом $C-22$ становится хиральным, возможно существование двух эписмеров, отличающихся R - или S -конфигурацией хирального центра $C-22$. В исходных биогопанах состава C_{31} и выше атом $C-22$ имеет строго определенную R -конфигурацию. В то же время переход к нефтяным гопанам, кроме уже отмечавшейся эписмеризации $C-17$, сопровождается эписмеризацией центра $C-22$, что проявляется в ряде дублетных пиков, характерных для хроматограмм смеси нефтяных гопанов. Следует отметить несколько большую устойчивость эписмера с S -конфигурацией. В условиях равновесия, а также в нефтях соотношение $22S$ - и $22R$ -эписмеров обычно равно 1,2—1,4. Изомеры, различающиеся конфигурацией $C-22$, несколько напоминают по свойствам аналогичные эписмеры стеранов, различающихся конфигурацией углеродного атома $C-20$, особенно в $\beta\alpha$ -диастеранах.

На рис. 51 приведена типичная хроматограмма смеси нефтяных (17α)гопанов, на которой хорошо видны дублетные пики, характерные для углеводородов состава C_{31} и выше. Обычно концентрации гопанов C_{34} и C_{35} меньше, чем концентрации C_{29} , C_{30} и C_{31} . Поэтому часто в работах приводятся данные лишь по относительному распределению гопанов C_{27} — C_{33} (см. далее табл. 41). Однако нами были найдены третичная нефть месторождения Шакалык-Астана (Средняя Азия) и девонская нефть месторождения Осташковичи (Припят) с необычным распределением гопанов, представленным в табл. 40а.

При компьютерной обработке хроматограмм очень полезно проводить их реконструкции по наиболее характерному для гопанов фрагментному иону с m/e 191. На рис. 52 приведена такая реконструкция, выполненная для образца нафтенной нефти третичных отложений Калифорнии [30]. Ион с m/e 191 настолько характерен для гопанов, что подобные реконструкции проф. Уриссон остроумно назвал гопанограммами [52].

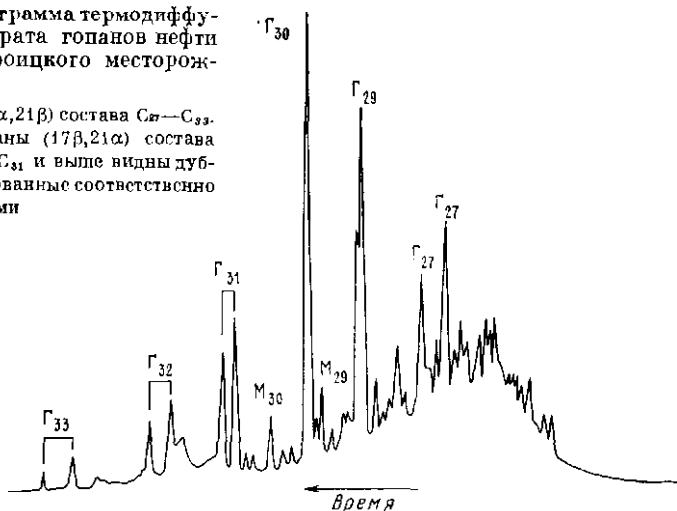
Таблица 40а. Относительное распределение гопанов C_{29} — C_{35} в нефтях (в %)

Месторождение	Относительная концентрация, %						
	C_{29}	C_{30}	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}
Шакалык-Астана	11,8 —	12,2 —	16 (65 : 35)	16,2 (60 : 40)	12 (53 : 47)	15,7 (57 : 43)	15,7 (57 : 43)
Осташковичи	6,9 —	12,3 —	14,4 (69 : 31)	16,2 (60 : 40)	9,1 (57 : 43)	18,5 (65 : 35)	22,6 (62 : 38)

Примечание. В скобках приведены соотношения $22S$ - и $22R$ -эписмеров.

Рис. 51. Хроматограмма термодиффузионного концентрата гопанов нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения

Γ_{27} — Γ_{33} : гопаны ($17\alpha, 21\beta$) состава C_{27} — C_{33} .
 M_{29} ; M_{30} : моретаны ($17\beta, 21\alpha$) состава C_{29} , C_{30} . В гопанах C_{31} и выше видны дублетные пики, образованные соответственно $22S$ - и $22R$ -эпимерами



На рис. 51 и 52, кроме обычных (регулярных) гопанов C_{27} — C_{33} , отмечен пик (№ 1), принадлежащий гопану измененной структуры, а именно 17-метил-22,29-30-триснорметилгопану (LXXX).



Перегруппировка эта подобна образованию перегруппирован-

Рис. 52. Масс-фрагментограмма (масс-хроматограмма) смеси гопанов и моретанов калифорнийской нефти, реконструированная по фрагментному пону m/e 191

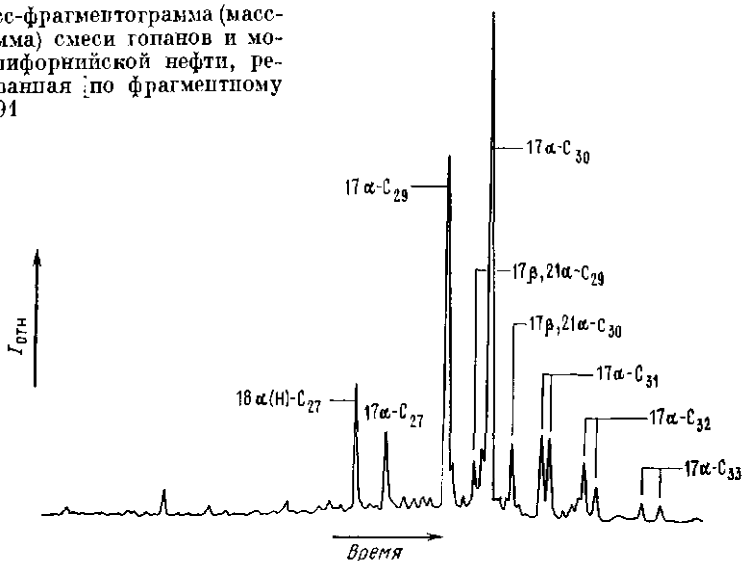


Таблица 41. Относительное распределение гопанов в нефтях (в %)

Месторождение	Относительная концентрация, %						
	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁ *	C ₃₂ *	C ₃₃ *
Балаханское (Апшерон)	5,7	6,4	14,5	28,5	20,2	15,2	9,5
Банка Дарвина (Апшерон)	4,3	5,1	13,8	29	21,0	15,8	10,6
Грязевая Сопка (Апшерон)	4,7	3,8	15,3	29,7	24,2	13,8	11,5
Гюргяны-море (Апшерон)	3,3	3,7	12,6	32,9	24,5	16,2	6,8
Анастасиевско-Троицкое, IV гор.	6,6	2,7	18,1	30,4	23,9	12,4	5,9
VI гор.	2,8	1,8	8,8	25,5	25,7	21,9	13,5
Грозненское	3,2	3,2	16,8	24,3	19,2	20,4	12,9
Сивинское (Волго-Урал)	3,3	22,9	8,9	18,8	18,6	16,8	10,7
Самотлор (Зап. Сибирь)	5,7	4,9	15,4	23,7	25,4	13,7	11,2
Ромашкино (Татария, девон)	3,4	4,3	12,6	13,3	27,8	23,6	15,0
Макаровское (Татария, кар- бон)	7,4	—	20,7	17,6	26,7	15,6	12,0
Ашальчинское (Татария, пермь)	7,5	—	20,5	16,6	26,9	17,2	11,3
Норно (Грузия)	2,5	—	11,2	31,2	25,8	16,7	12,8
Сартычала (Грузия)	7,7	—	12,3	33,3	23,3	13,6	9,8
Бурган (Кувейт, мел)	11,2	—	30,3	18,1	27,5	13,9	—
Обигбо (Нигерия)	16,2	—	26,4	29,2	18,9	9,8	—
Прудхо-Бэй (Аляска)	10,1	—	17,7	23,8	28,2	20,2	—
Северное море	9,3	—	18,4	25,7	27,1	19,5	—

* Соотношение 22S- и 22R-эпимеров варьирует 1,2—1,4.

ных стеранов и происходит только с гопаном C-27, т. е. с углеводородом, не имеющим заместителя при C-21.

На рис. 51 и 52 также отмечены пики C₂₉- и C₃₀-моретанов (17β,21α) (LXXXI), углеводородов, имеющих, как это будет показано далее, достаточно большое геохимическое значение.

Поскольку относительное распределение гопанов рассматривается как характерный «отпечаток пальцев» нефтей данного региона [52] и, очевидно, данного бассейна осадконакопления, то представляет интерес сводка этих данных по различным месторождениям земного шара [32, 53, 54]. Соответствующий материал помещен в табл. 41.

Наиболее характерным является отношение адиантана (C₂₉) к гопану (C₃₀). Иногда используются и отношения «первичных» гопанов (C₂₉ + C₃₀) к продукту деструкции C₂₇, а также соотношение 17αH- и 18αH-трисноргопанов.

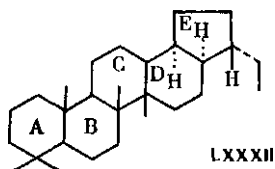
Как видно из табл. 41, в большинстве нефтей Советского Союза концентрация гопана выше, чем концентрация адиантана. Исключение составляют лишь нефти Татарии, в которых, независимо от

возраста отложений девон—карбон—пермь и от химического типа, адиантан явно содержится в больших концентрациях, чем гопан, в то время как максимум концентрации приходится на гопаны состава C_{31} . В зарубежных нефтях преобладание адиантана встречается в нефтях Ближнего Востока [52].

СТРУКТУРНО ИЗМЕНЕННЫЕ ГОПАНЫ

Нами ранее уже рассмотрен один из представителей гопанов этого типа, а именно 18- α H(17-метил)триснорметилгопан. Однако число таких гопанов значительно выше. Весьма интересной структурой является гопан состава C_{28} . Дело в том, что регулярные гопаны (18-метил) состава C_{28} , подобно изопреноиду C_{17} , не могут быть образованы путем разрыва алифатической цепи высших гомологов. Открытый первоначально в сивинской нефти [32] гопан состава C_{28} был затем обнаружен в ряде других нефтей и сланцев. Структура и стереохимия этого соединения были окончательно доказаны рентгеноструктурным анализом в работе [55].

Хроматограмма смеси гопанов сивинской нефти приведена на рис. 53, а, где отчетливо видны два пика (Г-28), имеющие одинаковые масс-спектры. Строение основного (второго) компонента (LXXXII) приведено ниже.



Как видно, по сравнению с обычными (регулярными) гопанами гопан C_{28} потерял одну из угловых метильных групп и является 18-норметил-17 α ,21 β -адиантаном. Сочленение колец D/E-*цис*-. Пока еще нет удовлетворительного объяснения такой селективной потери метильной группы в этом углеводороде. Наиболее вероятное объяснение — это микробиологическая деградация обычных гопанов (адиантана). Возможны также и другие пути.

Среди гопанов C_{27} , кроме регулярных 17 α - и 17 β -структур, как уже отмечено, в нефтях присутствует и 18 α H(17-метил)триснорметилгопан. Кроме того, в нефтях Северного моря найден гопан C_{27} , генетически связанный с гопаном C_{28} . Углеводород этот может рассматриваться как моретан C_{28} , потерявший метильную группу при углеводе C-4 [56]. В работе [56] этот углеводород назван 17 β ,21 α ,24,28,30-триснорметилморетаном. Иногда потерянные метильные группы в норметильных производных нумеруют не по тем атомам углерода, с которыми они были связаны, а приводят нумерацию самих потерянных метильных атомов согласно принятой номенклатуре гопана.

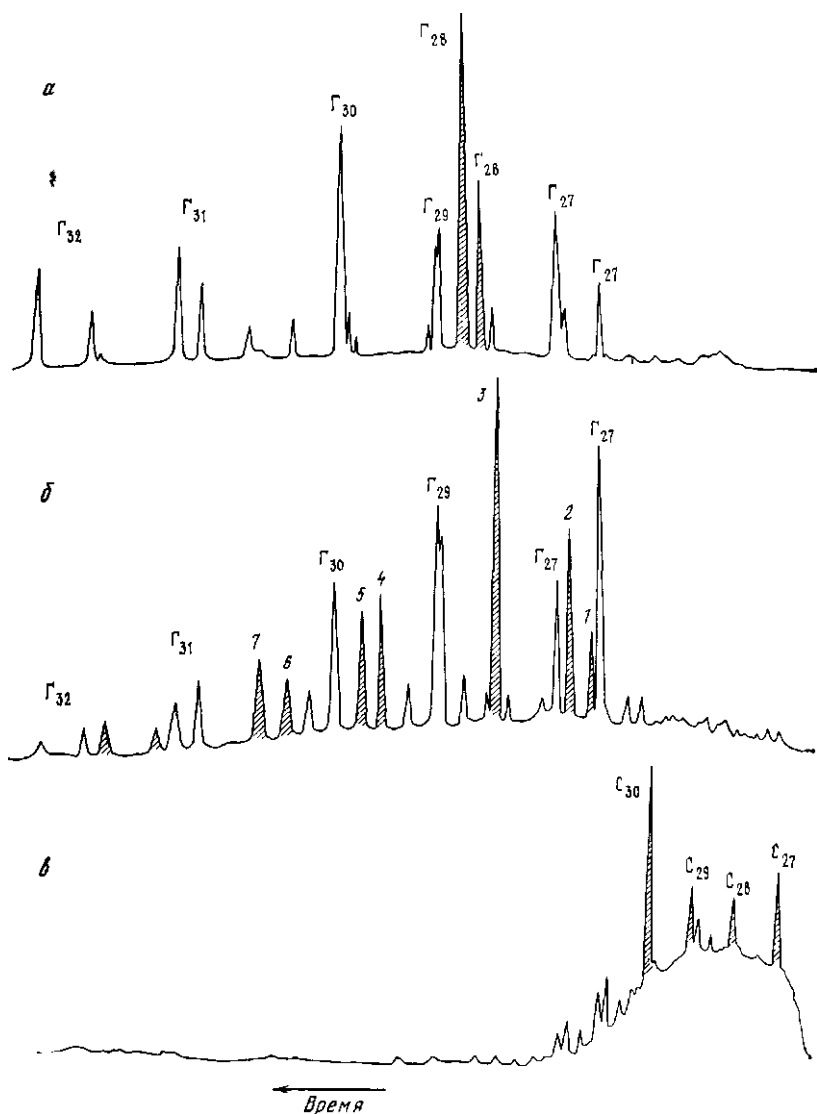
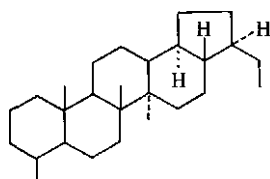
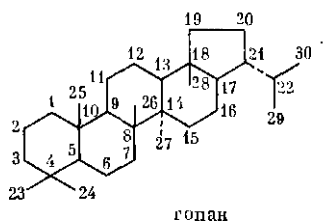


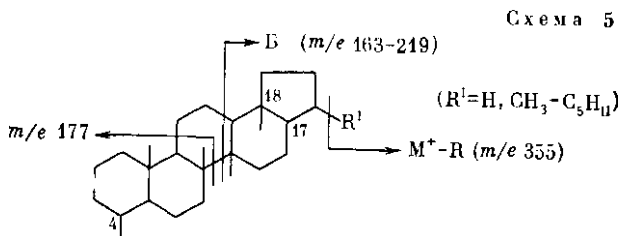
Рис. 53. Хроматограммы смесей гопанов

а — C_{27} -гопаны нефти Сивинского месторождения (заштрихованы); б — 4-норметилгопаны нефти месторождения Русское (заштрихованы). 4-Норметилгопаны состава: 1 — C_{27} ; 2 — то же C_{28} ; 3 — C_{29} ; 4, 5 — C_{30} ; 6, 7 — C_{31} ; в — 8,14-секогопаны нефти месторождения Русское (заштрихованы). Γ_{27} — Γ_{32} (кроме Γ_{21}) — гопаны обычного (регулярного) строения

В работе [56a] имеются указания, что этот углеводород не 24,28,30-, а 25,28,30-триснорморетан, т. е. метильная группа (в кольце А) потеряна не при С-4, а при С-10. Возможно, что это справедливо и для описанной далее серии 4-норметилгопанов, являющихся, таким образом, 10-норметилгопанами.



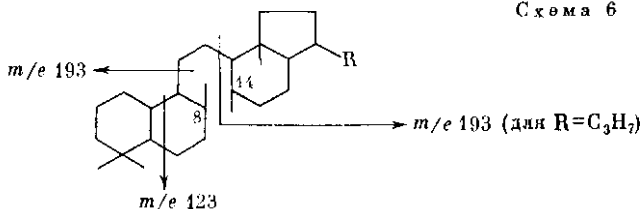
Серия 4-норметилгопанов (или, что то же самое, 24-норметилгопанов), близко связанных по строению с обычными гопаами, была найдена в нефтях различных месторождений [39, 57, 58]. Существует предположение, что эти углеводороды присутствуют в сильно биodeградированных нефтях. Действительно, обычно 4-норметилгопаны находят в тех нефтях, где концентрация регулярных гопанов невелика. Структура 4-норметилгопанов изображена на схеме 5.



Наиболее характерный фрагментный ион — ион с m/e 177, что соответствует m/e 191 регулярных гопанов. В нефти месторождения Русское (тип Б¹, Западная Сибирь) определены 4-норметилгопаны состава C₂₇—C₃₁ (рис. 53, б). 4-Норметилгопаны C₃₀ и C₃₁ присутствуют также в виде двух диастереомеров (22*S* и 22*R*)⁴.

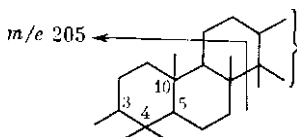
Кроме гомологической серии 4-норметилгопанов, в той же нефти определена интересная группа 8,14-секогопанов состава C₂₇—C₃₀ (рис. 53, в). Секогопаны генетически явно связаны с гопаами и могли образоваться из последних при различных каталитических превращениях [56]. Структура и основные направления фрагментации секогопанов под воздействием электронного удара приведены на схеме 6. Наиболее характерный фрагментный пик имеет m/e 123.

⁴ Хиральность атома С-22 начинается здесь с гопанов состава C₃₀ (R — втор. бутил).



Зейфертом в работе [59] описан другой гомологический ряд гопанов, отличный от регулярных тем, что здесь присутствует новая метильная группа в положении 3.

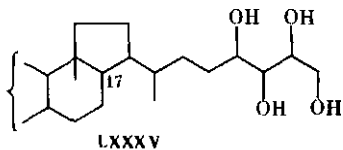
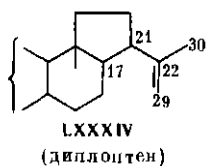
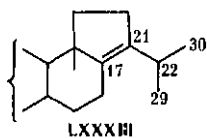
Схема 7



Наиболее характерный фрагментный ион для этих углеводородов имеет m/e 205 (схема 7). Хиральность атома C-22 в этих гомологах должна иметь место начиная с углеводорода состава C_{32} .

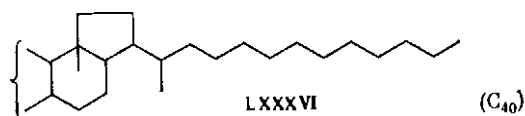
До сих пор мы рассматривали нефтяные пентациклические углеводороды ряда гопана. Безусловно, эта структура является главной для тритерпанов любых нефтей. В геохимическом аспекте весьма симптоматично, что именно гопаны, скелет которых создается простейшей прокариотической клеткой бактерий или сине-зеленых водорослей, занимают такое ведущее положение в нефтях [48, 54]. Следует предположить, что углеводороды ряда гопана представляют собой результат деятельности древних микроорганизмов и среди прочих соединений входили в состав липидов их клеточных мембран, т. е. образование гопанов происходило на стадии раннего диагенеза органического вещества осадков.

Существует несколько гипотез об источниках нефтяных гопанов. Конечно, особый интерес вызывает наличие в нефтях именно серии гомологов состава C_{27} — C_{35} . В папоротниках, мхах найдены такие структуры, как гоп-17(21)ены (LXXXIII) и гоп-22(29)ены (LXXXIV).



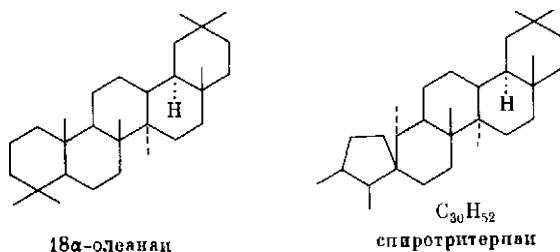
Поэтому одним из возможных путей синтеза углеводородов ряда гопана в нефтях является алкилирование (и дегградация) соединений LXXXIII и LXXXIV с последующим ионным гидрированием. Однако существует еще один и весьма важный источник образования серии гопанов, а именно «бактериогопан» — тетраоксигопан состава C_{35} (LXXXV) [54, 58, 59].

Постепенная дегидратация, деструкция цепи и насыщение за счет ионного гидрирования, т. е. превращения, весьма вероятные в присутствии глин, могут привести к возникновению всего ряда регулярных гопанов состава $C_{27}-C_{35}$. Отсутствие в большинстве нефтей гопанов состава выше чем C_{35} является хорошим доводом в пользу образования нефтяных углеводородов из бактеригопанов. Правда, в недавней работе, посвященной полициклическим углеводородам торонтских битумов [60], кроме обычных гопанов, было также найдено некоторое количество гопанов состава $C_{30}-C_{40}$, имеющих неразветвленную (кроме, конечно, метила у C-22) углеродную цепь (LXXXVI).

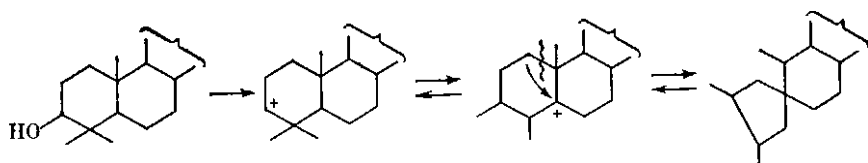


Полагают, что эти углеводороды возникли благодаря алкилированию цепи бактеригопана.

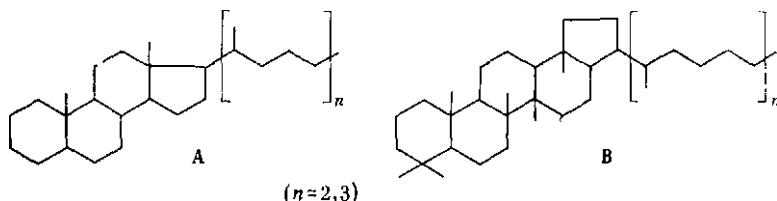
Для большинства нефтей характерно практическое отсутствие таких важных природных тритерпанов и соответствующих им углеводородов, как олеанан, фриделан, γ -церан, лупан и другие, несмотря на то что источники этих углеводородов достаточно широко распространены в природе. Однако найдена нефть, залегающая в третичных отложениях дельты Нигера, в которой, кроме гопанов, идентифицированы в достаточно больших количествах два углеводорода иного типа строения [61]. Один из них, 18α -олеанан, является типичным представителем тритерпанов, имеющих в основе ядро пергидропицена; второй углеводород — спиротритерпан. Считается, что присутствие олеанана (обычного компонента бурых углей) является следствием значительного участия в образовании этой нефти континентальных отложений — остатков высших растений.



Оба эти углеводорода структурно и генетически тесно связаны:



В остатках одной из нефтей были найдены интересные насыщенные полициклические изопреноиды состава $C_{58}-C_{80}$, состоящие из трех гомологических серий: А — восьмициклической, В — десятициклической и С — тринадцатичеклической [1, 62]. В основе этих углеводородов, по-видимому, лежат димеры и содимеры (биополимеры) стеренов и голенов.



Считается, что гомологическая серия С образована сополимеризацией двух молекул стеренов и молекулы голенов.

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ГОПАНОВ

Следует отметить два аспекта геохимии углеводородов ряда гопаана. Так же как и рассмотренные ранее стераны, углеводороды ряда гопаана могут быть использованы для оценки степени катагенетических преобразований и для всевозможных генетических корреляций.

Для изучения катагенетических преобразований особенно большое значение имеют соответствующие стереохимические изменения молекул. Ранее уже была показана важная роль в этом плане новообразованных 14β , 17β , $20S$ и $20R$ и 5α , $20S$ -стеранов. Не менее важную роль играет и определение стереохимического созревания гопанов. Для оценки степени катагенного созревания органического вещества (более это применимо к сланцам, так как в нефтях гопаны уже стереохимически зрелые) используются следующие показатели:

1. Соотношение гопанов 17α , $21\beta/17\beta$, 21β , т. е. % новообразовавшихся нефтяных гопанов.
2. Соотношение гопанов $22S/22R + 22S$ (для гопанов C_{31} , C_{32} и т. д.).
3. Соотношение 17β , 21α -моретанов $C_{29} + C_{30}$ и 17α , 21β -гопанов $C_{29} + C_{30}$.

Кинетически первая реакция протекает значительно быстрее двух остальных. На рис. 54 показано изменение соотношения β/α -гопанов и $(17\alpha 22S/22R + S)$ -гопанов в тоарских сланцах по мере их погружения. В табл. 42 приведено также изменение соотношения суммы моретанов к сумме гопанов в органическом веществе тех же пород [35]. Напомним, что в нефтях практически нет 17β -гопанов, а соотношение изомеров $20S/20R$ равно 60 : 40.

Соотношение моретанов и 17α -гопанов в нефтях варьируется в пределах 0,08—0,1, что в общем соответствует расчетному термодинамическому равновесию (0,14).

Другой аспект геохимии нефтяных гопанов — генетические корреляции, осуществляемые в системах нефть—нефть и нефть—предположительные материнские породы (источники).

Рис. 54. Изменение концентрации $17\beta, 21\beta$ -гопанов, а также образование $17\alpha, 22S$ -гопанов с увеличением глубины залегания осадков (тоарские сланцы)

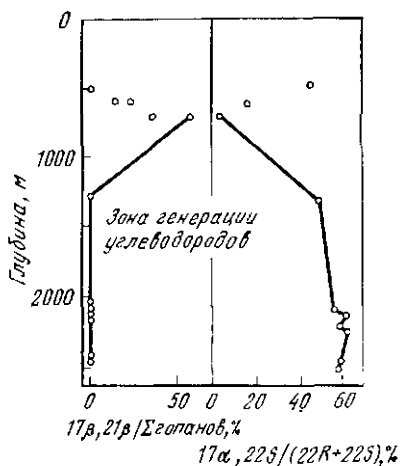


Таблица 42. Изменение соотношения моретанов C_{29} — C_{30} и гопанов C_{29} — C_{30} в тоарских сланцах, залегающих на различных глубинах

Глубина, м	700 *	700 *	1200	2000	2100	2300	2400
Моретаны/гопаны	0,75	0,84	0,22	0,21	0,19	0,07	0,08

* Разные образцы.

Собственно говоря, само распределение углеводородов ряда 17α -гопана — прекрасный генетический признак и, как уже указывалось, своеобразный «отпечаток пальцев» нефтей данного региона. Это распределение не менее информативно, чем широко используемое соотношение пристан/фитан. Сопоставление концентрационного распределения гопанов в нефтях и рассеянном органическом веществе (в битумоидах) позволяет определить источники образования тех или иных нефтей. Иногда эти генетические признаки становятся особенно показательными. Так, например, наличие гопанов C_{28} для сивинской и ряда других близких нефтей позволяет четко определить границы их образования. Более высокая концентрация адиантана по сравнению с гопаном, характерная для нефтей Татарии, определяет единый источник их образования. С этих позиций интересно также единое распределение гопанов в третичных нефтях Апшерона и Западной Туркмении. Дополнительным критерием служит соотношение между гопанами и стеранами. Соотношение это лежит в пределах 1,8—2,2 для бакинских нефтей, 3,0—3,2 для нефтей Самотлора и в то же время оно больше 10 для гопановых нефтей Татарии, Краснодарского края [32].

Общая концентрация углеводородов ряда гопана в нефтях находится в тех же пределах, что и концентрация стеранов, иногда несколько превышая последнюю. К сожалению, ряд нефтей содержит гопаны в весьма малых количествах, что вызывает необходимость предварительного их концентрирования путем термической диффузии или жидкофазной адсорбции на цеолитах 10X или на оксиде

алюминия. Гопаны обычно находятся во фракции 450—520° С. Следует также иметь в виду, что указанные выше соотношения гопанов и стеранов относятся лишь к сумме хроматографических пиков соответствующих углеводородов. В то же время по данным матричного масс-спектрального анализа общая концентрация тетрациклических углеводородов всегда выше и соотношение тетрациклы-пентациклы в различных нефтях колеблется в пределах 1,6—2,8.

Определения углеводородов ряда гопана, а также стеранов можно проводить и для нерастворимых веществ, например для керогена. Для этих целей широко используются предварительный пиролиз керогена с последующим изучением образовавшихся реликтовых углеводородов.

Кроме обычных геохимических методов исследования потенциальных материнских пород — изотопный анализ, определение органического углерода и пр., прекрасным дополнительным, а иногда решающим фактором для окончательного уточнения того или иного вопроса является использование биомаркеров. Обычно эти палеорекострукции проводятся в целях определения следующих четырех основных факторов: 1) источники; 2) созревание; 3) миграция и 4) биodeградация [33]. Подробное освещение всех этих вопросов можно найти в оригинальных работах [59, 63—67].

ГЖХ-АНАЛИЗ СТЕРАНОВ И ГОПАНОВ

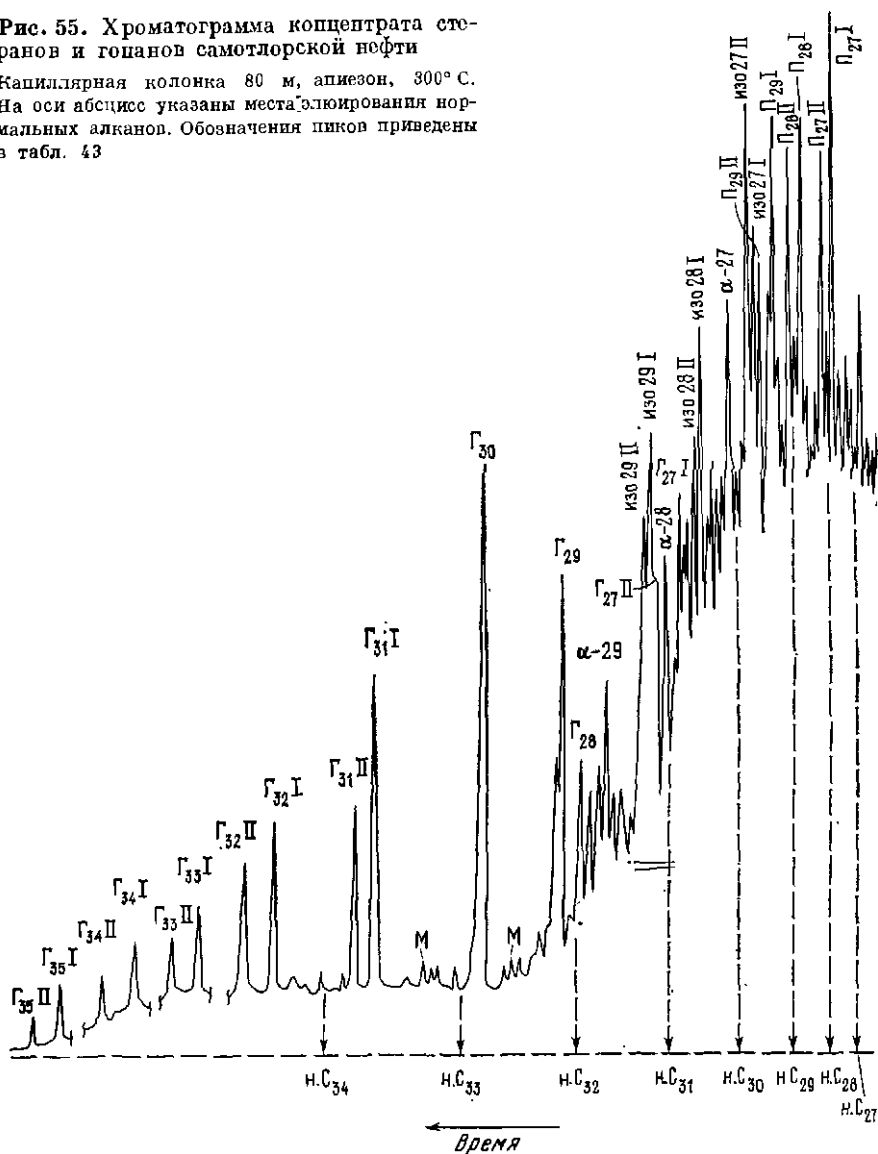
В заключение в табл. 43 приводим сводку идентифицированных в нефтях стеранов и углеводородов ряда гопана, а также их относительные времена удерживания. На рис. 55 представлена хроматограмма смеси этих углеводородов самотлорской нефти. Из рисунка видно, что определение гопанов является более простой задачей, так как в области элюирования гопанов C_{29} — C_{35} практически отсутствует «горб», столь характерный для области элюирования стеранов.

СТЕРАНЫ, ГОПАНЫ И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕФТЕЙ

Стераны и гопаны являются основными источниками оптической активности нефтей. На рис. 56 показано изменение оптической активности нефтяных фракций с увеличением температуры кипения [68]. Хорошо видно, что наибольшая оптическая активность наблюдается для фракции 420—550° С, содержащей углеводороды, имеющие молекулярный вес в диапазоне 350—450 мас. чисел, т. е. углеводороды состава C_{27} — C_{35} — стераны и тритерпаны. В этом нет ничего необычного, так как число хиральных центров в этих углеводородах достаточно велико (8—9 в стеранах и 9—10 в гопанах.) К тому же абсолютные величины оптической активности хиральных центров, находящихся в циклической части молекул, обычно весьма велики. Удивление здесь вызывает другое. Каким образом, в условиях катагенеза и вероятного воздействия кислотных катализаторов могла сохраниться оптическая активность? Тем более, что ранее была показана большая роль реакций эимеризации при образовании неф-

Рис. 55. Хроматограмма концентрата стеранов и гопанов самотлорской нефти

Капиллярная колонка 80 м, апиезон, 300° С.
На оси абсцисс указаны места элюирования нормальных алканов. Обозначения пиков приведены в табл. 43



тяных углеводородов. На наш взгляд, сохранность оптической активности обусловлена главным образом такими хиральными цент-

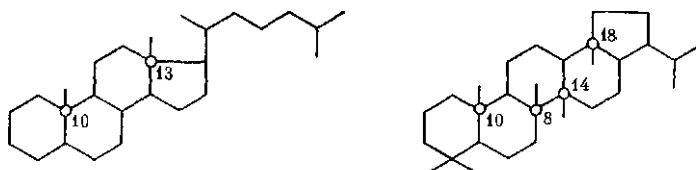


Таблица 43. Относительные времена удерживания стеранов и гопанов, идентифицированных в нефтях

Углеводороды	Число атомов углерода	Стереохимическая индикация **	Времена удерживания		Номер пика на рис. 55
			по α -холестану	по 17 α H, 21 β H-гопану	
β , α -Диахолестан	27	10 α , 13 β , 17 α , 20S	0,56	0,28	П ₂₇ I
β , α -Диахолестан	27	10 α , 13 β , 17 α , 20R	0,60	0,30	П ₂₇ II
24-Метил- β , α -дихолестан	28	10 α , 13 β , 17 α , 20S	0,69	0,34	П ₂₈ I
24-Метил- β , α -дихолестан	28	10 α , 13 β , 17 α , 20R	0,74	0,36	П ₂₈ II
24-Этил- β , α -дихолестан	29	10 α , 13 β , 17 α , 20S	0,81	0,40	П ₂₉ I
24-Этил- β , α -дихолестан	29	10 α , 13 β , 17 α , 20R	0,87	0,43	П ₂₉ II
Изохолестан * ¹	27	5 α , 14 β , 17 β , 20R	0,90	0,44	изо.27I
Изохолестан * ²	27	5 α , 14 β , 17 β , 20S	0,92	0,45	изо.27II
α -Холестан	27	5 α , 14 α , 17 α , 20R	1,00	0,49	α -27
24-Метилизохолестан	28	5 α , 14 β , 17 β , 20R	1,12	0,55	изо.28I
24-Метилизохолестан	28	5 α , 14 β , 17 β , 20S	1,15	0,56	изо.28II
24-Метил- α -холестан (α -эргостан)	28	5 α , 14 α , 17 α , 20R	1,26	0,62	α -28
24-Этилизохолестан	29	5 α , 14 β , 17 β , 20R	1,33	0,65	изо.29I
24-Этилизохолестан	29	5 α , 14 β , 17 β , 20S	1,35	0,66	изо.29II
24-Этил- α -холестан (α -ситостан)	29	5 α , 14 α , 17 α , 20R	1,52	0,74	α -29
Трисноргопан I	27	18 α , 21 β	1,20	0,59	Г ₂₇ I
Трисноргопан II	27	17 α , 21 β	1,30	0,64	Г ₂₇ II
Бисноргопан	28	17 α , 18 α , 21 β	1,62	0,79	Г ₂₈
Норгопан (адиантан)	29	17 α , 21 β	1,70	0,83	Г ₂₉
Норморстан	29	17 β , 21 α	2,01	0,98	M
Гопап	30	17 α , 21 β	2,04	1,00	Г ₃₀
Морстан	30	17 β , 21 α	2,29	1,12	M
Гомологи гопана:					
X = C ₂ H ₅ (гомогопан)	31	17 α , 21 β , 22S	2,51	1,23	Г ₃₁ I
X = C ₂ H ₅ (гомогопан)	31	17 α , 21 β , 22R	2,59	1,27	Г ₃₁ II
X = C ₃ H ₇ (бисгомогопан)	32	17 α , 21 β , 22S	2,92	1,43	Г ₃₂ I
X = C ₃ H ₇ (бисгомогопан)	32	17 α , 21 β , 22R	3,05	1,50	Г ₃₂ II
X = C ₄ H ₉ (трисгомогопан)	33	17 α , 21 β , 22S	3,53	1,73	Г ₃₃ I
X = C ₄ H ₉ (трисгомогопан)	33	17 α , 21 β , 22R	3,72	1,82	Г ₃₃ II
X = C ₅ H ₁₁ (тетракисгомогопан)	34	17 α , 21 β , 22S	4,34	2,13	Г ₃₄ I
X = C ₅ H ₁₁ (тетракисгомогопан)	34	17 α , 21 β , 22R	4,64	2,27	Г ₃₄ II
X = C ₆ H ₁₃ (пентакисгомогопан)	35	17 α , 21 β , 22S	5,41	2,65	Г ₃₅ I
X = C ₆ H ₁₃ (пентакисгомогопан)	35	17 α , 21 β , 22R	5,84	2,86	Г ₃₅ II

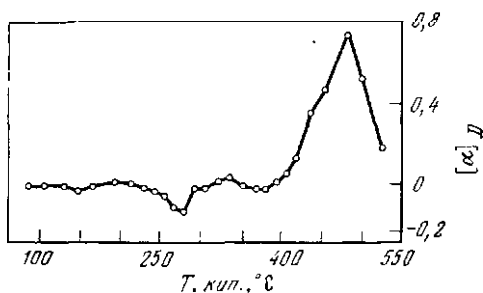
*¹ Указана ориентация атомов водорода.

*² В нефтях загрязнены изомерами эргостана и ситостана.

рами, которые в силу особенностей своего строения не способны к эпимеризации. К числу таких центров следует прежде всего отнести четвертичные атомы углерода С-10 и С-13 в стеранах и С-10, С-8, С-14 и С-18 в гонанах.

Отсутствие атома водорода в этих хиральных центрах делает их эпимеризацию весьма маловероятной как в условиях кислотного

Рис. 56. Изменение оптической активности насыщенных углеводородов нефти с увеличением их температуры кипения



катализа, так и в других превращениях. Характерно, что равновесный изомеризат эпимерных холестеранов, полученный при 320° С нагреванием в течение 50 час. в присутствии водорода и платинированного угля, сохранил высокую оптическую активность, почти равную активности исходного α -холестана. Оптическая активность концентрата полицикланов гюргянской нефти, состоящих из смеси гонанов и стеранов (фракция 450—500° С, термодиффузионное разделение), имела величину оптического вращения α^D 19—20°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горючие сланцы: Пер. с англ./Под ред. Т. Йена, Дж. Чилингаряна. Л.: Недра, 1980. 262 с.
2. Петров Ал. А. Химия пафтепов. М.: Наука, 1971. 388 с.
3. Россини Ф. Д. Углеводороды нефти. — Нефтехимия, 1967, т. 7, с. 906—916.
4. Оленина Э. К., Петров Ал. А. Исследование состава насыщенных углеводородов фракции 125—150° бензинов прямой гонки. — Нефтехимия, 1969, т. 9, с. 129—136.
5. Чухмачев В. А., Виноградова Т. Л., Бабеншиев А. Н. Влияние геохимических изменений нефти на состав легких углеводородов. — Геология нефти и газа, 1978, № 5, с. 44—52.
6. Соколова И. М., Берман С. С., Гервиц Э. С., Матвеева И. А., Петров Ал. А. О составе насыщенных углеводородов нефтяных фракций 150—175° С. — Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 20—27.
7. Петров Ал. А. Стереохимия насыщенных углеводородов. М.: Наука, 1981. 254 с.
8. Воробьева Н. С., Земскова Э. К., Петров Ал. А. Моноциклические алканы изопреноидного строения в нефти месторождения Каракалбас. — Нефтехимия, 1980, т. 20, с. 483—489.
9. Anders D., Robinson W. Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River shale. — Geochim. et cosmochim. acta, 1971, vol. 35, p. 661—678.
10. Chappe B., Michaelis W., Albrecht P. Molecular fossils of Archaeobacteria as selective degradation products of kerogen. — In: Advances in organic geochemistry: Physics and chemistry of the Earth. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979, vol. 12, p. 265—274.

11. *Lindeman L., Tournau R.* New information on the composition of petroleum.— In: Proc. 6th World Petrol. Congr. (Frankfurt a. M.), 1963, sect. V, par. 14.
12. *Багрий Е. И., Санин П. И., Воробьева Н. С., Петров Ал. А.* Углеводородный состав экстрактов, выделяемых из нефтяных фракций методом экстракционной кристаллизации тиокарбамидом.— Нефтехимия, 1967, т. 7, с. 515—518.
13. *Севастьянова Г. В., Санин П. И., Мусаев И. А., Ивченко Е. Г., Вайсберг К. М.* Исследование средних фракций арланской нефти.— Нефтехимия, 1967, т. 17, с. 695—702.
14. *Берман С. С., Якубсон З. В., Петров Ал. А.* Относительная термодинамическая устойчивость триметилбикло(4.4.0)деканов при 298 и 573 °К.— Нефтехимия, 1973, т. 13, с. 473—477.
15. *Vendoraitis J.* Hydrocarbons of biogenic origin in petroleum, aromatic triterpenes and bicyclic sesquiterpenes.— In: Advances in organic geochemistry. P.: Technip, 1973, p. 209—224.
16. *Каграманова Г. Р., Пустильникова С. Д., Пехк Т. И., Денисов Ю. В., Петров Ал. А.* Сесквитерпановые углеводороды нефтей.— Нефтехимия, 1976, т. 16, с. 18—22.
17. *Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А.* Подициклические пафтенны состава C_{14} — C_{28} в нефти месторождения Сира.— Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 855—863.
18. *Якубсон З. В., Арефьев О. А., Петров Ал. А.* Трициклические насыщенные углеводороды нефти состава C_{11} — C_{13} .— Нефтехимия, 1973, т. 13, с. 345—351.
19. *Санин П. И., Багрий Е. И., Цицугина Н. Н., Сучкова А. А., Мусаев И. А., Курашева Э. Х.* Об алкиладамантах нефти.— Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 333—340.
20. *Дидидзе А. В., Арефьев О. А., Шакарашвили Т. С., Бекаури Н. Г.* Исследование насыщенных углеводородов состава C_{11} — C_{13} нефтей грузинских месторождений.— Сообщ. АН ГССР, 1977, т. 85, с. 633—636.
21. *Воробьева Н. С., Арефьев О. А., Пехк Т. И., Денисов Ю. В., Петров Ал. А.* Механизм и кинетика изомеризации трициклоудекапов.— Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 659—666.
22. *Воробьева Н. С., Земскова З. К., Пехк Т. И., Петров Ал. А.* Изомеризация трициклодедеканов.— Нефтехимия, 1977, т. 17, с. 22—30.
23. *Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А.* Три- и тетрациклические насыщенные углеводороды нефтей состава C_{11} — C_{13} .— Нефтехимия, 1979, т. 19, с. 3—6.
24. *Матвеева И. А., Соколова И. М., Пехк Т. И., Петров Ал. А.* Синтез и изомерные превращения диметилбикло(3.2.1)октапа.— Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 17—23.
25. *Connan G., Restle A., Albrecht P.* Biodegradation of crude oil in the Aquitaine basin.— In: Advances in organic geochemistry. Physics and chemistry of the Earth. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979, vol. 12, p. 1—17.
26. *Reed W.* Molecular compositions of weathered petroleum and comparison with its possible source.— Geochim. et cosmochim. acta, 1977, vol. 41, p. 237—247.
27. *Weidenhoffer Z., Hala S.* Progress in the chemistry of adamantane (review of literature, 1964—1965).— In: Scientific papers of the Institute of Chemical Technology. Prague: Institute of Chemical Technology, 1971, p. 5—84.
28. *Ensminger A., Joly G., Albrecht P.* Rearranged steranes in sediments and crude oils.— Tetrahedron Lett., 1978, N 18, p. 1575—1578.
29. *Mulheirn L., Ryback G.* Isolation and structure analysis of steranes from geological sources.— In: Advances in organic geochemistry. Madrid: ENADIMSA, 1975, p. 173—192.
30. *Seifert W., Moldowan J.* The effect of biodegradation on steranes and terpenes in crude oils.— Geochim. et cosmochim. acta, 1979, vol. 43, p. 111—126.
31. *Пехк Т. И., Пустильникова С. Д., Абрутина Н. Н., Каюкова Г. П., Петров Ал. А.* Спектры ЯМР ^{13}C эимерных стеранов.— Нефтехимия, 1982, т. 22, с. 21—29.

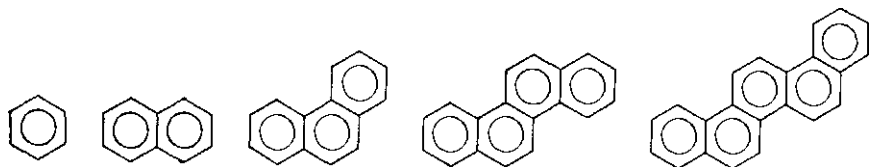
32. Петров Ал. А., Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Каграманова Г. Р. Нефтяные стераны и тритерпаны.— Нефтехимия, 1976, т. 16, с. 411—427.
- 32а. Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Каюкова Г. П., Петров Ал. А. Равновесный состав и свойства эпимерных холестанов.— Нефтехимия, 1980, т. 20, с. 20—33.
33. Mackenzie A., Patience R., Maxwell J. et al. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales. Paris basin, France. I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1980, vol. 44, p. 1709—1721.
- 33а. Moldovan J., Seifert W., Haley M., Djerassi C. Proof of structure by synthesis of 5 α ,14 β ,17 β (H)-cholestane (20R) a major petroleum sterane. Correction of previous assignment.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1980, vol. 44, p. 1613.
34. Seifert W., Moldovan J. Paleoreconstruction by biological markers.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1981, vol. 45, p. 783—794.
35. Арефьев О. А., Заброина М. Н., Макушина В. М., Петров Ал. А. Разнотовые тетра- и пентациклические углеводороды в древних нефтях Сибирской платформы.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1980, № 3, с. 135—140.
36. Mulheirn L., Ryback G. Stereochemistry of some steranes from geological sources.— *Nature*, 1975, vol. 256, p. 301—302.
37. Ryback G. Chromatography of saturated steroid hydrocarbons (steranes) on alumina.— *J. Chromatogr.*, 1976, vol. 116, p. 207—210.
38. Каюкова Г. П., Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Головкина Л. С., Петров Ал. А. Стереохимия и равновесные соотношения эпимерных 4-метилхолестанов, перегруппированных 4-метилхолестанов и 4,4-диметилхолестанов.— Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 483—495.
39. Kimble B., Maxwell J., Philp R., Eglinton G. Identification of steranes and triterpanes in geolipid extracts by high-resolution chromatography and mass-spectrometry.— *Chem. Geol.*, 1974, vol. 14, p. 173—198.
40. Rubinstein J., Albrecht P. The occurrence of nuclear methylated steranes in a shale.— *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1975, N 24, p. 957—958.
41. Каюкова Г. П., Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Головкина Л. С., Петров Ал. А. Равновесный состав и свойства эпимеров перегруппированного холестана.— Нефтехимия, 1980, т. 20, с. 183—193.
42. Pryce R. The occurrence of bound water-soluble squalene, 4,4-dimethyl sterols, 4-methyl sterols and sterols in leaves of *Kalanchoe blossfeldiana*.— *Phytochemistry*, 1971, vol. 10, p. 1303—1307.
43. Каюкова Г. П., Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Петров Ал. А. Перегруппированные стераны в нефтях.— Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 643—650.
44. Sieskind O., Joly G., Albrecht P. Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, vol. 43, p. 1675—1679.
45. Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Каюкова Г. П., Петров Ал. А. Равновесный состав и свойства эпимеров андростана и прегнана.— Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 182—185.
46. Органическая геохимия: Пер. с англ./ Под ред. Дж. Эглинтон, и М. Мэрфи. Л.: Недра, 1974. 488 с.
47. Whitehead E. The structure of petroleum pentacyclanes.— In: *Advances in organic geochemistry*. P.: Technip, 1973, p. 225—243.
48. Enslinger A., van Dorsselaer A., Spyckerelle Ch. et al. Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance.— In: *Advances in organic geochemistry*. P.: Technip, 1973, p. 245—260.
49. Van Dorsselaer A., Enslinger A., Spyckerelle Ch. et al. Degraded and extended hopane derivatives (C₂₇—C₃₅) as ubiquitous geochemical markers.— *Tetrahedron Lett.*, 1974, N 14, p. 1349—1352.
50. Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Каграманова Г. Р., Петров Ал. А. Углеводороды ряда гопана в нефтях.— *Геохимия*, 1976, № 3, с. 460—468.
51. Ушакова И. В., Заикин В. Г., Генех И. С., Смирнов В. А., Санин П. И. Тритерпаны бакинской нефти.— Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 635—640.
52. Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M. The hopanoids. Paleochemistry and bio-

- chemistry of a group of natural products.— *Pure and Appl. Chem.*, 1979, vol. 51, p. 709—729.
53. *Pum J., Ray J., Smith G., Whitehead E.* Petroleum triterpane fingerprinting of crude oils.— *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, N 9, p. 1617—1622.
 54. Дидидзе А. В., Пустильникова С. Д., Арефьев О. А., Петров Ал. А. Исследование индивидуального состава высокомолекулярных насыщенных углеводородов грузинских нефтей.— *Нефтехимия*, 1979, т. 19, с. 336—343.
 55. *Seifert W., Moldowan J., Smith G., Whitehead E.* First proof of structure of a C_{27} -pentacyclic triterpane in petroleum.— *Nature*, 1978, vol. 271, p. 436—437.
 56. *Grantham P., Posthuma J., de Groot K.* Variation and significance of the C_{27} and C_{28} triterpane content of a North Sea core and various North Sea crude oils.— In: *Advances in organic geochemistry: Physics and chemistry of the Earth*. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979, vol. 12, p. 29—38.
 - 56a. *Rulkötter J., Wendisch D.* Microbial alteration of $17\alpha(H)$ -hopanes in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1982, vol. 46, p. 1545—1553.
 57. *Reed W.* Molecular compositions of weathered petroleum and comparison with its possible source.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1977, vol. 41, p. 237—247.
 58. Каюкова Г. П., Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Головкина Л. С., Мехтиева В. Л., Петров Ал. А. Структурно-измененные углеводороды типа гопана.— *Нефтехимия*, 1981, т. 21, с. 803—811.
 59. *Seifert W., Moldowan J.* Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1978, vol. 42, p. 77—95.
 60. *Rulkötter J., Philp P.* Extended hopanes in C₄₀ in Thornton bitumen.— *Nature*, 1981, vol. 292, p. 616—618.
 61. *Ekweozor C., Okogun J., Ekong D., Maxwell J.* Preliminary organic geochemical studies of samples from the Niger delta (Nigeria). I. Analyses of crude oils for triterpanes.— *Chem. Geol.*, 1979, vol. 27, p. 11—28.
 62. *Oelert H., Severin D., Windhager H.* Saturated hydrocarbon types from a Tia Juana residue.— *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem. ver. Brennst.-Chem.*, 1973, Bd. 26, S. 397—401.
 63. *Seifert W.* Source rock/oil correlations by C_{27} — C_{30} biological marker hydrocarbons.— In: *Advances in organic geochemistry*. Madrid: ENADIMSA, 1975, p. 21—44.
 64. *Seifert W.* Steranes and terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source rocks. *Geochim. et cosmochim. acta*, 1978, vol. 42, p. 473—484.
 65. *Seifert W., Moldowan M.* The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry.— In: *Advances in organic geochemistry: Physics and chemistry of the Earth*. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979, vol. 12, p. 229—237.
 66. *Seifert W., Moldowan J., Jones R.* Application of biological marker chemistry to petroleum exploration.— In: *Special Paper SP-8, Proc. 10th World Petroleum Congr.* Bucharest, 1979, p. 425—440.
 67. *Van Dorsselaer A., Albrecht P., Connan J.* Changes in composition of polycyclic alkanes by thermal maturation (Yallourn Lignite, Australia).— In: *Advances in organic geochemistry*. Madrid: ENADIMSA, 1975, p. 53—59.
 68. Туссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Ароматические углеводороды нефтей можно разбить на две основные группы.

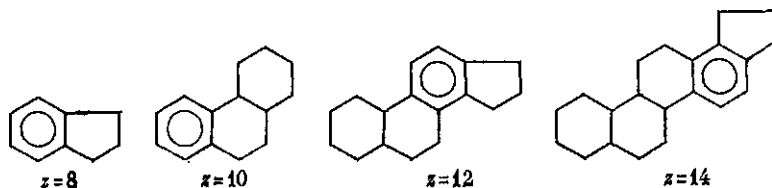
К первой принадлежат алкилароматические углеводороды, в состав которых входят только *ароматические кольца* и алифатические заместители. К наиболее распространенным гомологическим сериям здесь относятся алкилбензолы, алкилнафталины, алкилфенантропы, алкилхризены и алкилпицены (в формулах приведены лишь ароматические ядра):



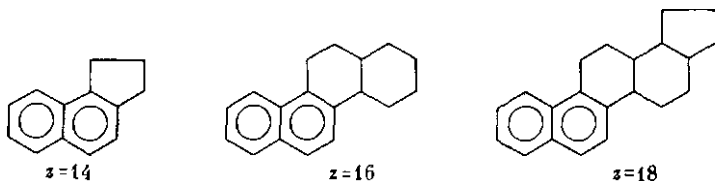
Общая формула этих соединений C_nH_{2n-2} , причем значение фактора z для них соответственно равно: 6, 12, 18, 24 и 30 (значение фактора z и распределение углеводородов нефти в соответствии с этим фактором часто используются при масс-спектральном исследовании) [1].

Вторую, не менее важную группу ароматических углеводородов, особенно характерную для нефтей, составляют углеводороды смешанного типа строения, т. е. углеводороды, содержащие как *ароматические*, так и *нафтеновые кольца* и, конечно, алифатические заместители. Число гомологических серий для этих соединений значительно больше, чем для углеводородов первой группы, так как возможны различные вариации в сочетании ароматических и нафтеновых колец. Обычно выделяют следующие группы, различающиеся числом ароматических колец в молекуле (классификация пригодна и для углеводородов первой группы).

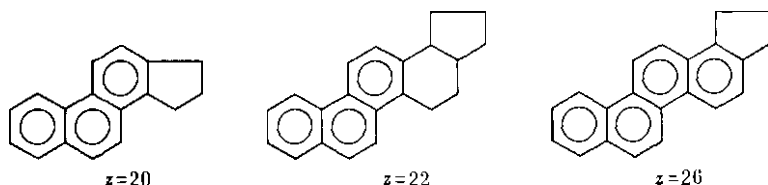
1. *Моноароматические углеводороды*: инданы (тетралин), ди-, три- и тетранафтенобензолы и др. (заместители здесь также не указаны, а приведено лишь строение циклической части молекулы):



2. *Диароматические углеводороды: моно- и динафтенонафталины и др.* (приведены наиболее часто встречающиеся в нефтях структуры):

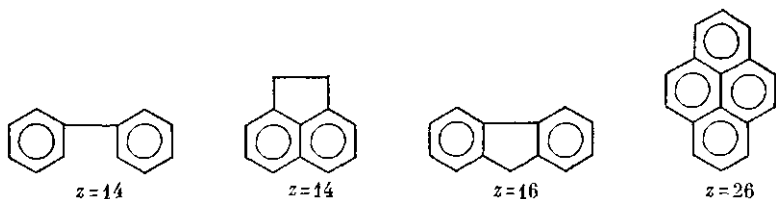


3. *Углеводороды с тремя и более ароматическими кольцами: нафтофенантрены и пр.* (приведены наиболее часто встречающиеся в нефтях системы с угловой *ката*-конденсацией ароматических ядер):



Деление ароматических углеводородов на моно-, ди- и полиароматические связано с особенностями жидкофазного хроматографического сепарирования этих углеводородов, позволяющего иногда выделить эти три группы углеводородов. Однако при этом обычно углеводороды алкилароматического и смешанного типов строения часто элюируются совместно.

Кроме рассмотренных углеводородов, для химии и геохимии нефти определенное значение имеют такие структуры, как алкил-дифенилы, аценафтенны, флуорены и нирены (соответствующие ароматические ядра приведены ниже):



Как видно, значение фактора z в ряде случаев может быть одинаково для углеводородов с различным числом ароматических ядер, поэтому для группового исследования их методами молекулярной масс-спектрометрии (низкого разрешения) лучше проводить предварительное разделение ароматических углеводородов на группы.

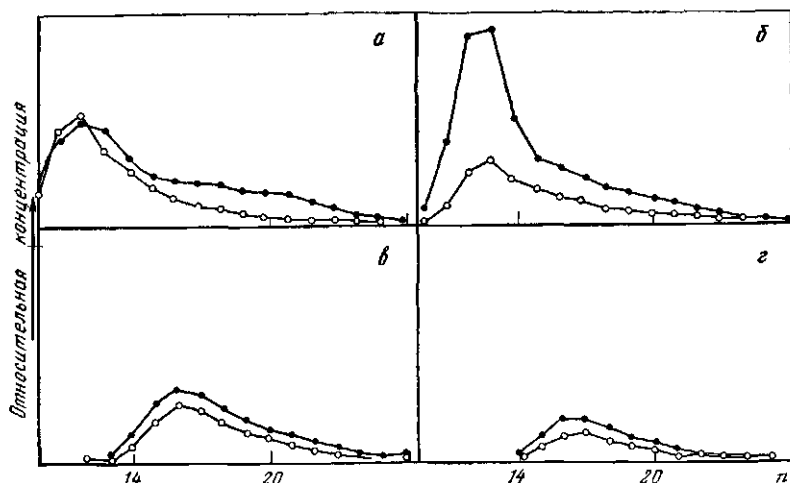


Рис. 57. Относительное распределение алкилароматических углеводородов в зависимости от числа углеродных атомов в молекуле

а — гомологи индана (тетралина), б — гомологи нафталина, в — гомологи флуорена (аце-нафтева), г — гомологи фенантрена. ● и ○ — различные нефти

Таблица 44. Относительное распределение ароматических углеводородов по типам структур (фракция 200—430° С) в нефтях (в %)

Углеводороды	Фактор z	Месторождение, тип нефти			
		Старо-грознен-ское, Б ¹	Старо-грознен-ское, А ¹	Самотлор, А ²	Самотлор, А ¹
Моноароматические:					
Алкилбензолы	6	14,9	17,9	22,3	21,3
Инданы	8	15,9	17,4	16,8	16,5
Динафтенобензолы	10	11,8	15,2	9,8	9,0
Диароматические:					
Нафталины	12	20,7	20,9	19,6	18,6
Ацеафтены	14	16,8	16,2	17,2	17,6
Флуорепы	16	9,1	5,9	4,5	4,5
Полиароматические:					
Фенантрены	18	5,1	3,1	3,4	4,3
Нафтенфенантрены	20	1,7	0,3	1,3	2,7
Хризены	24	3,3	2,6	1,9	2,0
Пирены	26	0,7	0,4	3,2	3,5
Σ моноароматических		42,6	50,5	48,9	46,8
Σ диароматических		46,6	43,0	41,3	40,7
Σ полиароматических		10,8	6,5	9,8	12,5

СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЯХ (ароматический паспорт)

Имеются многочисленные данные о распределении ароматических углеводородов по типам структур. В табл. 44 приведены некоторые сведения о составе ароматических углеводородов в нефтях различных месторождений Советского Союза. Данные эти получены методом масс-спектрометрии (матричный анализ) и представляют собой своеобразный паспорт, характерный для данной группы неф-

Таблица 45. Относительное распределение ароматических углеводородов по типам структур в высокомолекулярной части нефти

Углеводороды	Фактор z	Месторождение (фракция нефти)	
		Вилмингтон (370—535° C)	Реклюэ (370—530° C)
Алкилбензолы	6	5,71	11,18
Алкилнафтенобензолы	8	16,05	18,39
Алкилдинафтенобензолы	10	20,64	19,13
Алкилтринафтенобензолы	12	20,95	16,54
Алкилтетраафтенобензолы	14	17,18	15,10
Алкилпентаафтенобензолы	16	12,02	11,31
Алкилгексанафтенобензолы	18	7,45	8,35
Σ моноароматических *		100 (16,8)	100 (11,7)
Алкилнафталины	12	7,47	5,46
Алкилпафтепоафталины	14	21,75	15,77
Алкилдинафтепоафталины	16	29,45	18,50
Алкилтринафтенонафталины	18	20,07	19,26
Акилтетранафтенонафталины	20	11,37	18,77
Алкилпентаафтенонафталины	22	5,82	13,76
Алкилгексанафтенонафталины	24	4,07	8,48
Σ диароматических *		100 (12,4)	100 (5,06)
Алкилбензоиндены (флуорены)	16	9,75	2,64
Алкилнафтепобензоиндены	18	20,96	8,24
Алкилдинафтепобензоиндены	20	21,76	17,10
Алкилтринафтенобензоиндены	22	21,19	21,47
Акилтетрапафтепобензоиндены	24	16,41	21,05
Алкилпентаафтепобензоиндены	26	6,55	16,60
Алкилгексанафтенобензоиндены	28	3,38	12,90
Σ полиароматических *		100 (17,3)	100 (6,12)

* В расчете на фракцию.

тей. По аналогии с нефтевым паспортом (см. главу 1) это распределение может быть названо ароматическим паспортом. Правда, в отличие от нефтенного паспорта ароматический паспорт различных нефтей более однороден.

Данные, приведенные в табл. 44, не дают представления о характере и количестве алифатических заместителей, связанных с ароматическим или ароматическо-нефтевым ядром. Однако для ди- и полиароматических углеводородов число атомов углерода в заместителях, особенно связанных с ароматическим ядром, невелико, причем чаще всего присутствуют несколько метильных заместителей. Исключение составляют лишь ароматические стераны, сохраняющие свою алифатическую цепь, связанную с нефтевым кольцом.

На рис. 57 приведено распределение некоторых ди- и триароматических углеводородов нефтей в зависимости от их молекулярной массы (от числа углеродных атомов в молекуле). Напротив, моноароматические углеводороды (особенно гомологи бензола), как это будет подробно показано далее, характеризуются длинными алифатическими заместителями.

Определенный интерес представляют данные о распределении ароматических углеводородов по типам структур в высококипящих фракциях (370—530° С). Соответствующий материал помещен в табл. 45. Эти анализы были выполнены после предварительного разделения смеси ароматических углеводородов на моно-, ди- и полиароматические соединения [1].

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТЕЙ

Поскольку ароматические углеводороды нефтей генетически чаще всего связаны с циклапами, то порядок их рассмотрения будет тот же, что и для насыщенных углеводородов, т. е. вначале будут рассмотрены моноциклические углеводороды (гомологи бензола), затем бициклические (инданы, тетралины), трициклические (с различными кольцами в молекуле) и т. д.

МОНОАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Моноциклические углеводороды (гомологи бензола)

Бензол и его ближайшие гомологи состава C_7 — C_{10} достаточно хорошо исследованы во многих нефтях [2, 3]. Как и обычно, концентрации замещенных углеводородов значительно превышают концентрацию незамещенного углеводорода, т. е. бензола. В табл. 46 приведены некоторые данные по распределению изомерных арепов состава C_8 — C_{10} в нефтях типа А¹. Данные взяты из работы [3], содержащей исчерпывающий материал по гомологам бензола, присутствующим в легкокипящих нефтяных фракциях.

Таблица 46. Относительное распределение алкилбензолов C_8 — C_{10} в нефтях (в %)

Углеводород	Месторождение		
	Алида	Бивер-Лодж	Дарнус
Бензол	12,28	19,27	14,46
Толуол	87,72	80,73	85,54
Σ бензол + толуол	100	100	100
Состав C_8:			
Этилбензол	27,94	19,10	14,95
1,4-Диметилбензол	12,50	15,17	17,76
1,3-Диметилбензол	41,18	46,63	40,19
1,2-Диметилбензол	18,38	19,10	27,10
Σ алкилзамещенных	100	100	100
Состав C_9:			
Изопропилбензол	3,6	2,77	2,13
n-Пропилбензол	10,3	8,46	4,44
1-Метил-3-этилбензол	21,46	19,23	16,65
1-Метил-4-этилбензол	9,44	7,69	10,18
1-Метил-2-этилбензол	8,0	5,69	12,03
1,3,5-Триметилбензол	8,50	10,77	10,18
1,2,4-Триметилбензол	27,47	33,85	35,45
1,2,3-Триметилбензол	11,16	11,54	9,24
Σ алкилзамещенных	100	100	100
Состав C_{10}:			
Σ монозамещенных	11,03	36,72	3,9
Σ дизамещенных	43,19	29,67	40,84
Σ тризамещенных	28,17	20,49	33,69
Σ тетразамещенных	17,61	13,12	21,57
Σ	100	100	100

Равновесные данные для алкилбензолов состава C_8 — C_9 приведены в табл. 47 [4].

При сопоставлении данных табл. 46 и 47 видно, что смесь нефтяных алкилбензолов также далека от равновесия. Действительно, максимум концентрации в нефтях приходится на ди- и тризамещенные структуры, в то время как в равновесии должны преобладать три- и тетразамещенные углеводороды C_9 , C_{10} . Велика в нефтях и относительная концентрация монозамещенных алкилбензолов. Моно- и дизамещенные углеводороды, как показали дальнейшие исследования, преобладают также и в более высококипящих гомологах. Некоторые структуры алкилбензолов C_{10} , например 1,2- и 1,4-метил-

Таблица 47. Равновесные концентрации алкилбензолов C_8 и C_9 (в %)

Углеводород	300 К	500 К	Углеводород	300 К	500 К
Состав C_8:			Состав C_9:		
Этилбензол	0,5	3,7	Изопропилбензол	0,01	0,3
1,4-Диметилбензол	23,7	23,2	n-Пропилбензол	0,01	0,5
1,3-Диметилбензол	54,5	52,8	1-Метил-4-этилбензол	1,1	5,9
1,2-Диметилбензол	16,3	20,4	1-Метил-3-этилбензол	1,2	8,3
			1-Метил-2-этилбензол	0,2	2,3
			1,3,5-Триметилбензол	36,1	22,1
			1,2,4-Триметилбензол	56,1	51,1
			1,2,3-Триметилбензол	5,3	9,5

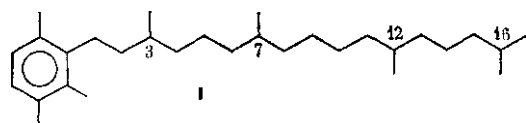
изопропилбензолы, явно являются реликтовыми, а потому и их относительные концентрации достаточно высоки. Высокие концентрации нормальных алкилбензолов связаны с особенностью реакций образования углеводородов нефтей из жирных кислот (см. главу 5).

Интересные данные по составу алкилбензолов C_{11} — C_{30} средних и высших фракций нефтей были рассмотрены в работах [5—8].

Выделенные из ароматического концентрата (фракция 200—430° С) моноароматические углеводороды представляли собой гомологические ряды углеводородов различной структуры, являющиеся в большей части гомологами бензола. В целом именно моноароматические углеводороды как обычного, так и смешанного типов строения — соединения, наиболее близки к насыщенным циклическим углеводородам нефтей, представляют, на наш взгляд, значительный интерес для химии и особенно для геохимии нефти. Среди них нередко можно встретить реликтовые структуры, происхождение которых не вызывает сомнения (например, моноароматические стераны и т. д.). К тому же моноароматические углеводороды — это группа углеводородов, которая достаточно легко и однозначно может быть выделена из общей смеси ароматических соединений жидкофазной адсорбцией на оксиде алюминия.

Рассмотрение высококипящих моноароматических углеводородов (гомологов бензола) начнем с соединений, имеющих длинную изопреноидную цепь.

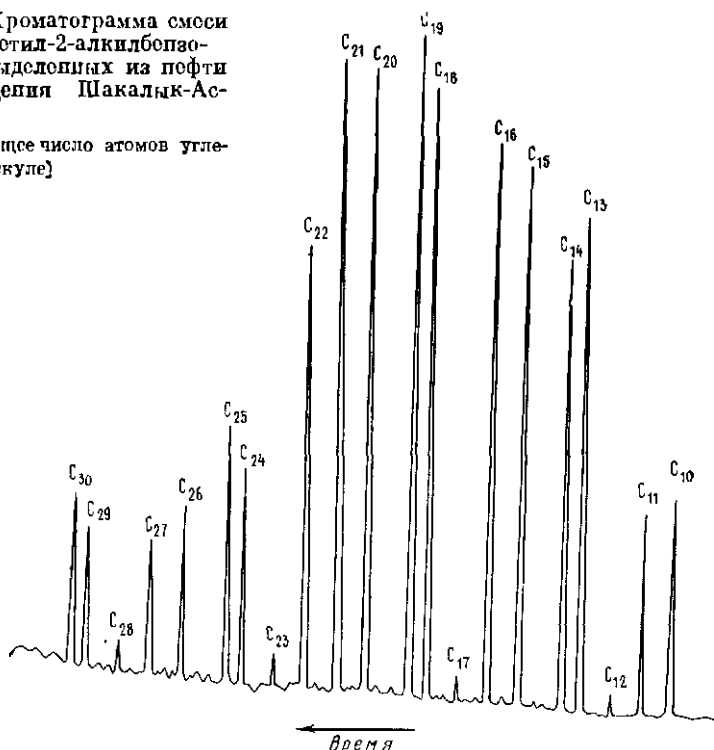
На рис. 58 приведена хроматограмма смеси моноароматических углеводородов — тетразамещенных гомологов бензола (выделенных из нефти месторождения Шакалык-Астана). Углеводороды имеют длинную нерегулярную изопреноидную цепь. Строение наиболее высокомолекулярного углеводорода (доказано хромато-масс-спектрометрией и встречным синтезом эталонов) может быть представлено формулой I,



$C_{30}H_{54}$

Рис. 58. Хроматограмма смеси 1,3,4-триметил-2-алкилбензолов (1), выделенных из нефти месторождения Шакалык-Астапа

Указано общее число атомов углерода в молекуле]



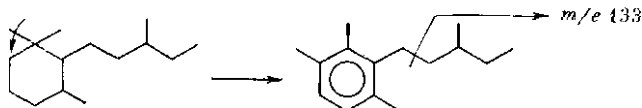
т. е. этот углеводород является 1,3,4-триметил-2-(3',7',12',16'-тетраметилгентадецил)бензолом.

Как видно из приведенной хроматограммы, в нефтях присутствует гомологический ряд рассматриваемых углеводородов, начиная с углеводорода состава C₁₀ и кончая углеводородом состава C₃₀.

Наличие длинной изопрепоидной цепи подтверждается также тем, что отсутствуют гомологи C₁₂, C₁₇ и C₂₃. Кроме того, пары углеводородов, элюирующихся непосредственно после «провала концентрации», такие, как C₁₃ и C₁₄, C₁₈ и C₁₉ и т. д., имеют более близкие, чем остальные гомологи, температуры кипения. Объясняется это тем, что в углеводородах C₁₄, C₁₉, C₂₅ появляются новые метильные заместители в основной цепи. Характер распределения гомологов в этой серии не оставляет сомнений в том, что исходными веществами здесь были каротиноидные соединения.

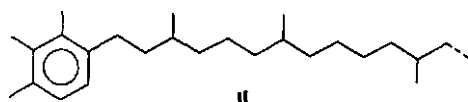
Рассматриваемые ароматические углеводороды генетически близки к серии 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексанов, описанных в главе 2. Единственным отличием является миграция одной из геминальных метильных групп, что и приводит к образованию ароматических углеводородов (схема 1).

Наиболее характерными фрагментными ионами для рассматриваемых ароматических гомологов являются ионы с *m/e* 133, образующиеся благодаря β-распаду C—C-связей алифатической цепи. Соответственно масс-спектры тризамещенных диметилалкилбензолов



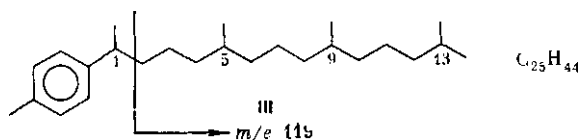
будут характеризоваться наличием иона с m/e 119, замещенных — 105, а монозамещенных — 91.

В значительной концентрации в той же нефти месторождения Шакалык-Астана содержится другой генетически также близкий к каротиноидам гомологический ряд гомологов бензола с изопреноидной цепью. Углеводороды эти также состава C_{10} — C_{30} имеют строение II,



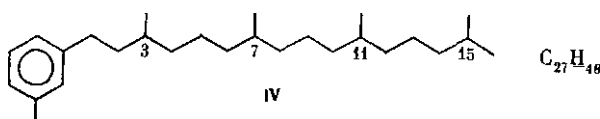
т. е. являются 1,2,3-триметил-4-алкилбензолами.

Серия гомологов других ароматических углеводородов с уже регулярной изопреноидной цепью состава C_{14} — C_{30} была найдена в нефти месторождения Кюров-Даг (третичные отложения, Азербайджан). Строение одного из этих углеводородов III приведено ниже.



В отличие от предыдущих серий (триметилалкилбензолов) в этой гомологической серии (монометилалкилбензолов) явно преобладают углеводороды состава C_{15} — C_{20} — C_{25} — C_{30} , что указывает на иной источник их образования. (В данном случае исходными соединениями, скорее всего, являлись изопреноидные кислоты, такие, как фарпезановая, фитановая и др.) Масс-фрагментограмма этих углеводородов приведена на рис. 59.

Иногда в нефтях в относительно высоких концентрациях встречаются и отдельные ароматические углеводороды. В качестве примера можно указать на 1-метил-3-(3',7',11',15'-тетраметилгексадецил)бензол (IV), найденный в той же нефти месторождения Кюров-Даг.



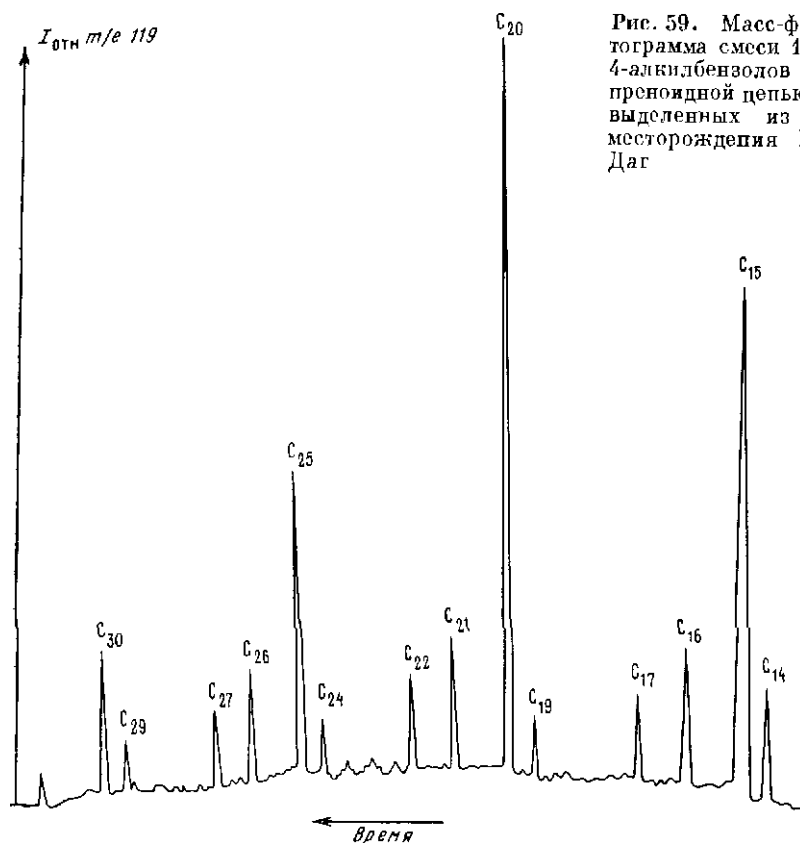
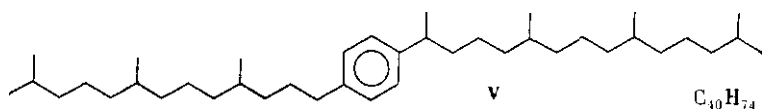


Рис. 59. Масс-фрагментограмма смеси 1-метил-4-алкилбензолов (с изопреноидной цепью) (III), выделенных из нефти месторождения Кюров-Дат

В работе [9] описан интересный «димер» фитадиена, имеющего строение V.



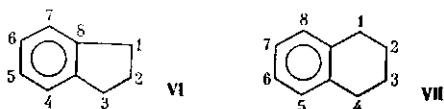
Очевидно, продукты деструкции алифатических цепей этого «димера» могут также находиться в нефтях.

Рассмотрим теперь другие гомологические ряды алкилбензолов, имеющих уже неразветвленную алифатическую цепь [7]. В нефтях Самотлора были найдены серии п-алкилбензолов состава C_{10} — C_{32} , а также изомерные им орто-, мета- и пара-метил-п-алкилбензолы. Соответствующий материал прилеплен на рис. 60. Строение углеводородов доказано хромато-масс-спектрометрией и встречным синтезом некоторых эталонов. Характерными фрагментными ионами являются ионы с m/e 91 (для п-алкилбензолов) и m/e 105 для метилалкилбензолов (п-мета-замещенных углеводородах максимальной интенсивностью обладает ион с m/e 106). Интересно, что концентрация

пара-замещенных метилалкилбензолов всюду значительно меньше концентрации остальных дизамещенных изомеров. Рассматриваемые углеводороды являются, вероятнее всего, продуктами дегидратационной циклизации ненасыщенных жирных кислот (см. главу 5)¹.

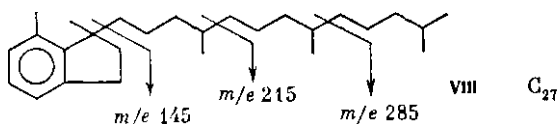
Бициклические углеводороды

Вначале рассмотрим нефтяные углеводороды смешанного строения, т. е. углеводороды, имеющие как ароматический, так и пафтеповый циклы. Простейшие углеводороды этой серии, принадлежащие к ряду индана (VI) или тетралина (VII), достаточно хорошо известны.

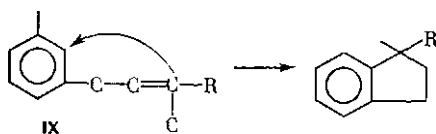


Эти углеводороды были найдены в различных нефтях (месторождения Понка-Сити, Вест-Эдмон, Ромашкино, Арланское и др.). Сообщалось также и о палинии 1-, 2-, 4- и 5-метилинданов, тетралина и его моно-, ди- и триметильных гомологов [10].

В относительно большом количестве в рассмотренной уже нефти месторождения Шакалык-Астала найден гомолог индана с длинной алифатической цепью, имеющий строение VIII.

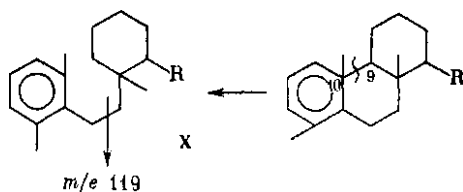


Углеводород этот, вероятнее всего, является продуктом кислотной циклизации соединенпия (IX), образующегося при алкилировании фитолом некоторых ароматических соединений (например, толуола):



Интересная группа фецилциклогексилалканов состава $C_{14}-C_{27}$ была найдена в нефтяных сланцах месторождения Грин-Ривер [11]. Весьма вероятно, что эти углеводороды присутствуют и в нефтях. Строение их может быть представлено формулой X. Найдены также и метильные аналоги.

¹ Алкилбензолы с длинными изопрепоидными цепями могут рассматриваться как своеобразные аналоги изопрепоидных алканов, а то время как алкилбензолы с длинными нормальными алкильными цепями соответствуют нормальным алканам нефти.



В основе генезиса этих углеводородов лежит, вероятно, деструкция связи 9—10 хорошо известных трициклических изопреноидных углеводородов — продуктов циклизации сквалена — или других изопреноидных структур (см. главу 3).

Трициклические углеводороды (гомологи октагидрофенантрена)

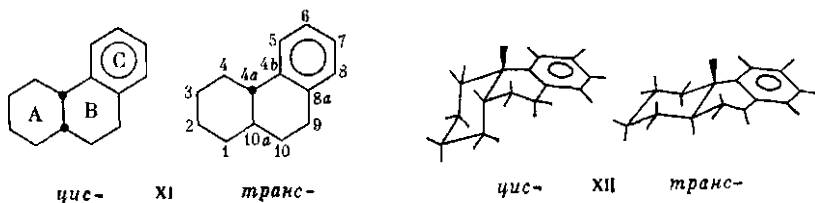
Трициклические ароматические углеводороды нефти представлены главным образом многочисленными метильными (алкильными) производными фенантрена. Однако вначале рассмотрим особенности сочленения и стереохимии некоторых октагидрофенантронов — соединений, моделирующих структурные фрагменты чрезвычайно важных нефтяных углеводородов — моноароматических стеранов и гопапов.

Октагидрофенантрен, а также его ангулярно замещенный метильный гомолог представляют собой простейшие модельные углеводороды, на примере которых хорошо видны те стереохимические особенности, которые появляются в углеводородных молекулах, содержащих наряду с ароматическими и шестичленные наftenовые кольца [12].

Дело в том, что сочленение плоского ароматического кольца с кресловидной формой циклогексана вызывает значительные искажения насыщенного цикла подобно тому, как это имеет место в циклогексенах. С этих позиций стерически более выгодно сочетание более плоского циклопентанового и бензольного колец, как, например, в ивданах.

Искажения кресловидной конформации одного из шестичленных колец в октагидрофенантрене находят свое отражение в относительной термодинамической устойчивости эпимеров, отличающихся типом сочленения насыщенных колец.

В работе [12] были исследованы равновесные соотношения *цис*- и *транс*-эпимеров октагидрофенантрена (XI) и 4а-метилоктагидрофенантрена (XII).



Поскольку углеводороды XI и XII рассматриваются нами как производные фенантрена, здесь приведена нумерация атомов угле-

рода, используемая для фенантрена. Видимо, более удобной является нумерация атомов углерода, применяемая для стеранов и гопанов. В этом случае ангулярный заместитель (в соединении XII) связан с атомом C-10.

Во всех рассматриваемых моноароматических структурах кольца А имеют конформацию кресла, кольца В — конформацию полукресла, а кольца С планарны. Для *транс*-изомеров этих соединений характерно жесткое сочленение циклов, в то время как *цис*-изомеры способны претерпевать конформационную изомеризацию. В незамещенной структуре XI *цис*-изомер имеет одно скошенное бутановое взаимодействие (1—10a—10—9), в то время как в *транс*-изомере эти взаимодействия отсутствуют. Правда, из-за искаженной креслоподобной конформации кольца В взаимодействие 1—10a—10—9 является лишь частичным.

В условиях равновесия (300 К) для соединения XI было найдено 23% *цис*- и 77% *транс*-изомеров, что достаточно хорошо совпадает с расчетными данными. Характерно, что в тех же условиях для декалинов (или соответствующих пергидрофенантронов) в равновесии находится только 2% *цис*- и соответственно 98% *транс*-эпимеров [13]. Таким образом, появление ароматического кольца заметно повышает устойчивость эпимеров с *цис*-сочленением колец.

Эта тенденция в еще большей степени подтвердилась и при изучении равновесия *транс*- и *цис*-эпимеров соединения XII. Введение ангулярного метильного заместителя вносит существенное различие в энергетический баланс эпимерных октагидрофенантронов. В этом случае, как показали экспериментальные данные, более устойчивым становится уже *цис*-эпимер, содержание которого при 500 К составило 70% (85% при 300 К). (В условиях равновесия насыщенных аналогов, т. е. ангулярно замещенных пергидрофенантронов, в равновесии при 300 К будет находиться 84% *транс*-изомера.)

Большая термодинамическая устойчивость *цис*-4a-метилоктагидрофенантрена связана с тем, что этот эпимер имеет фактически только одно полное скошенное бутановое взаимодействие (Me—4a—10a—10). Взаимодействие 1—10a—10—9, как уже указывалось, является лишь частичным. В то же время в *транс*-эпимере имеются три бутановых взаимодействия с участием ангулярной метильной группы. (Из насыщенных аналогов соединения XII более устойчивый *транс*-эпимер имеет на одно скошенное взаимодействие меньше.)

Таким образом, в полициклических структурах, имеющих фрагменты ангулярно замещенного октагидрофенантрена, следует ожидать большую термодинамическую устойчивость пространственных изомеров, имеющих *цис*-сочленение колец А В, в отличие от обычных стеранов, где, как уже указывалось, в условиях равновесия преобладают изомеры с *транс*-сочленением циклов А/В [13] (см. также главу 3).

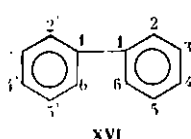
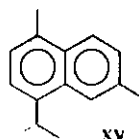
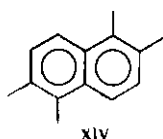
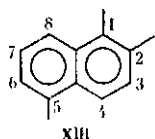
ДИАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Бициклические углеводороды (гомологи нафталина и дифенила)

Нафталин и его гомологи уже давно были определены в различных нефтях. Обычно содержание самого нафталина очень незначительно, в то время как его моно-, ди- и триметилные гомологи присутствуют в значительно более высоких концентрациях [14, 15].

В табл. 48 приведены данные о распределении метил- и диметилнафталинов в ряде нефтей.

Максимальная концентрация диметилнафталинов в нефтях чаще всего приходится на долю 1,6- и 1,7-изомеров. Этилнафталины присутствуют в значительно меньших количествах. Среди триметилзамещенных изомеров идентифицированы 1,2,5- (XIII), 1,2,6- и 1,2,7-триметилизомеры, а среди тетразамещенных — 1,2,5,6-тетраметилнафталин (XIV) [16].



Строение этих углеводородов связано, вероятно, со строением продуктов деградации (ароматизации) стероидов или тритерпеноидов.

Интересный углеводород со структурой нафталина — кадален (XV) — был найден Бендорайтсом в нефти Ломы-Новня [17]. Кон-

Таблица 48. Относительное распределение метил- и диметилнафталинов в нефтях при 300 К (в %)

Углеводород	Месторождения, тип нефти					Равноес-ная кон-центра-ция, %
	Арлан-ское, А¹	о-н Пес-чаный, В¹	Нефтяные камни, В²	Грязевая Сопка, В³	Понка, А¹	
2-Метилнафталин	58,6	55,8	60,8	74,7	—	65,0
1-Метилнафталин	41,4	44,2	39,2	25,3	—	35,0
2,6-Диметилнафталин	17,5	11,6	10,3	18,6	19,4	13,8
2,7-Диметилнафталин	13,5	12,7	12,4	24,0	14,9	13,8
1,7-Диметилнафталин	14,7	15,0	15,7	9,6	21,2	19,9
1,6-Диметилнафталин	27,4	19,8	18,3	11,2	28,2	14,9
1,3-Диметилнафталин	7,2	11,8	11,9	6,3	0,2	19,9
2,3-Диметилнафталин	5,9	5,8	6,6	10,4	7,2	11,7
1,4-Диметилнафталин	4,4	5,8	7,2	8,4	2,8	5,1
1,5-Диметилнафталин	2,7	6,4	8,6	4,3	3,7	7,4
1,2-Диметилнафталин	6,7	11,1	9,0	7,2	2,4	7,3

Примечание 1,6-Диметилнафталин в исследованных нефтях не обнаружен.

центрация кадалена (1,6-диметил-4-изопропилнафталина) достигает 0,4% в расчете на нефть. Своеобразное строение этого углеводорода не оставляет сомнений в его реликтовом характере и в генетической связи этого соединения с бициклическими сесквитерпенами.

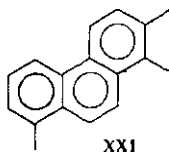
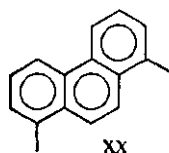
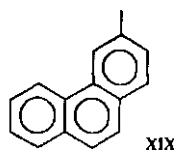
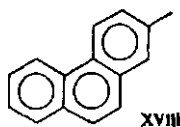
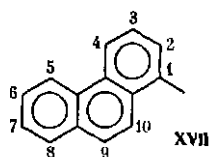
К бициклическим углеводородам относятся также дифенил (XVI) и его ближайшие гомологи (2-, 3- и 4-метил- и т. д.), обнаруженные в нефти месторождения Понка [15]. Однако концентрация углеводородов ряда дифенила в нефтях значительно меньше, чем концентрация нафталиновых углеводородов.

Трициклические углеводороды

Трициклические углеводороды с двумя ароматическими и одним нафтеновым циклом — алкилаценафтенны и алкилфлуорены — широко представлены в нефтях. Однако первые члены этих гомологических рядов присутствуют в нефтях в меньших количествах и содержатся главным образом в углях и современных осадках.

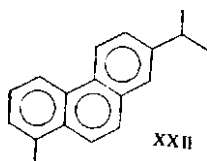
ТРИАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В нефтях присутствуют и трициклические углеводороды с тремя ароматическими циклами, главным образом фенантрен и его гомологи [18—20]. Так, были найдены 1-метилфенантрен (XVII); 2-метилфенантрен (XVIII); 3-метилфенантрен (XIX); 1,8-диметилфенантрен (XX); 1,2,8-триметилфенантрен (XXI).



Характерно, что ни один из найденных метилфенантронов не имел метильных групп в положениях 4 и 5. Это хорошо согласуется с тем, что стероиды (очевидные источники углеводородов ряда фенантрена) также не имеют метильных заместителей у соответствующих атомов углерода [21]. Предшественниками 1,8-диметил- и 1,2,8-триметилфенантронов, очевидно, являлись 4-метилстеролы.

Несомненный интерес представляет также 1-метил-7-изопропилфенантрен (XXII, ретен) — углеводород, являющийся продуктом деградации дитерпеноидов.



В серии обширных и интересных работ, выполненных под руководством Меликадзе [22, 24], были всесторонне исследованы кристаллические ароматические углеводороды, выделенные из третичной нефти месторождения Норно (Грузия).

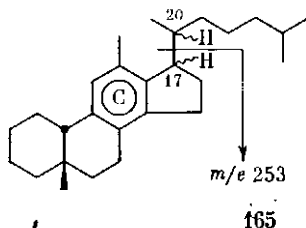
В большинстве своем эти углеводороды имели в основе фенантреновое ядро. Для их выделения успешно использовалась фотохимическая реакция аддуктообразования с малеповым ангидридом с последующим разложением аддукта. Этим путем в нефти Норно найдены как многочисленные алкилфенантрены состава C_{15} — C_{19} , так нафтен- и динафтенфенантрены. Среди первых углеводородов идентифицированы 2-, 3-, 9- и 1-метилфенантрены, а также 9-этил-, 9-изопропил- и 9-бутилфенантрены. Определена также группа диметил (2,5-; 2,3- и 2,7-) и триметилфенантронов. Интересны углеводороды ряда нафтенфенантрена (состава $C_{19}H_{18}$) и динафтенфенантрена (состава $C_{24}H_{20}$), которые по своему строению, видимо, связаны с триароматическими стеранами и гоанами.

Соотношение α - и β -метилфенантронов, т. е. метилфенантеновый индекс, приобрел в последнее время самостоятельное значение для определения степени катагенеза органического вещества [24а]. Обычно используется соотношение $\Sigma 2$ - и 3-метил-/ $\Sigma 1$ - и 9-метилфенантронов. В исходном органическом веществе выше концентрации α -замещенных структур (1- и 9-метилфенантронов). По мере увеличения степени катагенеза растут концентрации более устойчивых β -замещенных метилфенантронов. Аналогичные показатели справедливы, очевидно, и для β - и α -метилнафталинов.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СТЕРАНЫ

Наибольший интерес для химии и геохимии нефти представляют собой мошоароматические стераны, широко представленные в различных нефтях и сланцах [25—27]. Уже в ранних работах было установлено, что ароматизация подвергается главным образом кольцо С стеранов, следствием чего являются интенсивный отрыв алкильного радикала и образование максимального фрагментного иона с m/e

Схема 4



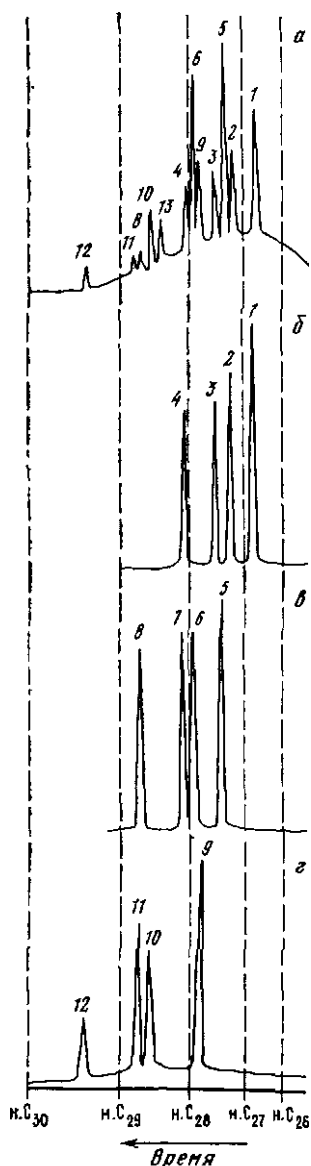


Рис. 61. Хроматограммы моноароматических стеранов

а — выделены из анастасиевской нефти (концентрат), получены: б — из холестерина, в — из эргостана, г — из ситостана. 1—4, 5—8, 9—12 — отдельные изомеры стеранов C_{27} — C_{28} . На оси абсцисс указаны места элюирования нормальных алканов. Капиллярная колонка 50 м, апи-зон

253 (а также с m/e 239, 267 соответственно для норметил- и метилстеранов), см. схему 2. В работе [27] был проведен синтез четырех диастереомерных холестеранов, отвечающих приведенной ниже структуре. Один из изомеров был идентифицирован затем в нефтях.

Рассматриваемые изомеры отличаются конфигурацией хиральных центров C-17 и C-20 (отметим, что для моноароматических стеранов, а также для моноароматических гопанов применяется нумерация атомов углерода, используемая для обозначения их насыщенных аналогов).

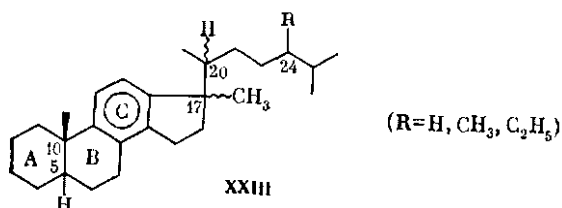
Фрагментограммы, построенные по иону m/e 253, используются для различных геохимических корреляций, в частности для оценки зрелости нефти [25, 26].

Источником образования моноароматических стеранов являются многочисленные стеролы, присутствующие в различных растительных остатках. Образование таких стеранов происходит параллельно с процессом образования обычных стеранов при контакте стеролов с глинами при умеренных температурах. Подробно эти реакции будут рассмотрены в последующих главах.

Кроме моноароматических холестеранов, строение которых было приведено выше, в нефтях присутствуют также и моноароматические стераны состава C_{28} и C_{29} (т. е. соответственно моноароматические 24-метил- и 24-этилхолестаны). Каждая из структур представлена четырьмя диастереомерами, имеющими одинаковые масс-спектры.

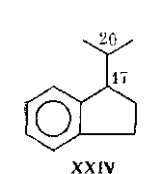
На рис. 61 приведены хроматограммы концентрата моноароматических стеранов, выделенных из анастасиевской нефти, а также идентичные соединения, полученные дегидрированием холестерина, эргостана и ситостана. Работы по стереохимии моноароматических стеранов [12, 28—31] позволили несколько уточнить их структуру. Имеются основания полагать, что в таких нефтя-

ных стеранах² (XXIII) метильные заместители занимают положение С-10 и С-17.

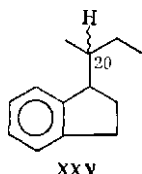


Четыре пика, соответствующие каждой структуре на хроматограммах (см. рис. 61, б—г), принадлежат соответственно: 17 α CH₃, 20R-; 17 α CH₃, 20S-; 17 β CH₃, 20R- и 17 β CH₃, 20S-эпимерам (порядок элюирования не установлен). Сочленение циклов А/В всюду *цис*-³.

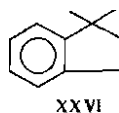
В определении структуры моноароматических стеранов большую роль сыграли предварительные исследования различных физико-химических свойств специально синтезированных углеводов (XXIV—XXVIII), являющихся фрагментами изучаемой молекулы.



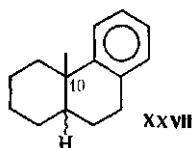
(один эпимер)



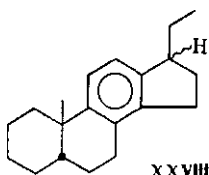
(два эпимера)



(один эпимер)



(два эпимера)



моноароматический прегнан-
—два эпимера

На рис. 62 приведены гистограммы смесей моноароматических стеранов C₂₇—C₂₈, выделенных из самотлорской (типа А¹) и гюрганской (тип В²) нефтей. Таблица 49 содержит данные об относительной концентрации этих же соединений в некоторых нефтях [28]. Для сопоставления в таблице приведены также данные о распределении насыщенных стеранов. Можно отметить определенное сходство в распределении моноароматических и насыщенных стеранов. В тех же нефтях присутствовали и небольшие количества моноароматических 4-метилстеранов, идентифицированных при компьютерной хромато-

² Мы не можем, конечно, полностью исключить присутствие в нефтях моноароматических стеранов перегруппированного типа, т. е. с метильным радикалом при С-5.

³ Возможно также, что это 5 β , 20R, 20S- и 5 α , 20R, 20S-эпимеры.

Рис. 62. Гистограммы смесей моноароматических стеранов

Выделены: а — из самоггурской нефти (А¹); б — из гюргянской нефти (Б²). Обозначения пиков те же, что и на рис. 61

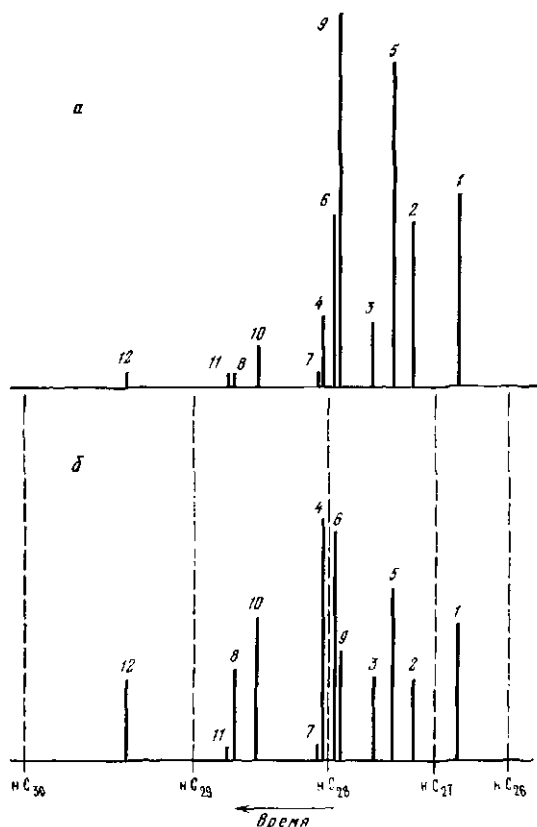


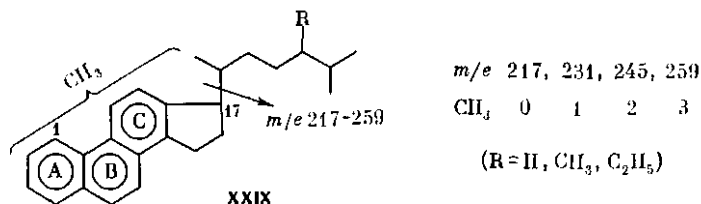
Таблица 49. Относительное распределение насыщенных и моноароматических стеранов в нефтях (в %)

Нефть	Тип	Насыщенные стераны			Моноароматические стераны		
		C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉
Самоггурская	A ¹	23,2	33,3	43,5	33,3	32,9	33,8
Гюргянская	A ²	33,5	26,1	40,4	32,9	29,6	37,5
Апастасиевско-Троицкая	B ¹	Следы			25,9	42,6	31,5
Сивинская	B ²	Следы			17,2	22,5	60,3

масс-спектрометрии путем реконструкции хроматограммы по характерному фрагментному иону с m/e 267.

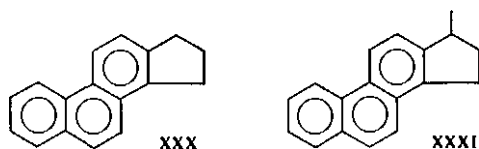
Кроме моноароматических стеранов с ароматическим кольцом С, в нефти найдены также и стераны с ароматическим кольцом А. Одновременно с ароматизацией кольца протекает также миграция метильного заместителя от С-10 к С-1. Масс-спектры этих углеводородов характеризуются уже большей интенсивностью молекулярного иона (40—80%). Максимальным фрагментным ионом является ион с m/e 211, соответствующий иону с m/e 217 обычных стеранов.

Кроме моноароматических стеранов, в нефтях найдены также заметные количества стеранов (XXIX) с тремя ароматическими кольцами (А, В, С) [27, 31, 32].



Найдены углеводороды состава $C_{26}-C_{21}$ и $C_{26}-C_{30}$. В триароматических стеранах C_{20} и C_{21} заместитель при С-17 соответственно этильный и изопропилый. В триароматических стеранах, лишенных метильных групп в ядре, максимальный фрагментный ион имеет m/e 217; в стеранах с одной метильной группой — m/e 231; в стеранах с двумя группами — m/e 245. Фрагментный ион с m/e 259 характерен для ароматических стеранов, образовавшихся из 4-метилстеранов. Расположение метильных групп в триароматических стеранах $C_{27}-C_{29}$ не установлено. Можно только предположить, что один из этих заместителей находится при С-17, а второй при С-1.

В нефтях идентифицированы также 1,2-циклопентафенантрен (XXX) и его 3-метилзамещенный гомолог (XXXI) — так называемый углеводород Дильса [21].

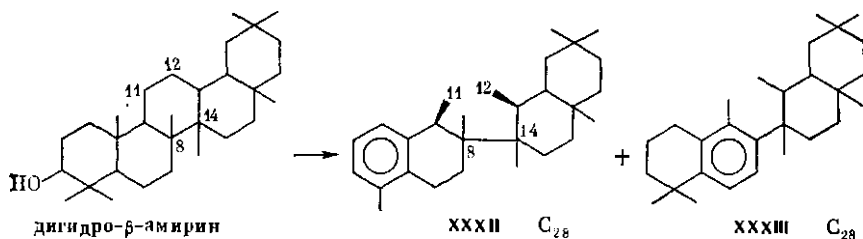


Геохимическое значение моно- и триароматических стеранов связано с определением степени созревания (старения) нефтей и органического вещества. Основные изменения ароматических стеранов в процессе катагенеза — это деструкция алифатических цепей и образование триароматических углеводородов. Интересно, что после того как в моноароматических стероидах (ароматическое кольцо С) происходит ароматизация кольца В (медленная стадия), дальнейшая ароматизация кольца А протекает уже быстро. Следствием этого является низкая концентрация диароматических (кольца В, С) стеранов.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ТРИТЕРПЕНОИДЫ И ГОПАНЫ

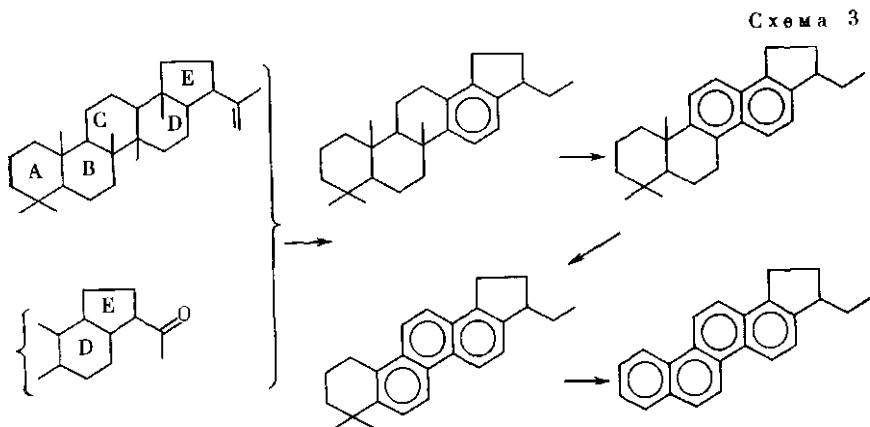
Первое сообщение о присутствии в нефтях ароматических углеводородов тритерпеноидного происхождения было сделано Бендорайтисом [17]. В нефтях Ломы-Новия он обнаружил две серии моноароматических углеводородов, в образовании которых могли участвовать тритерпеноиды.

Углеводороды первой серии имели в своем составе три нафтеных и одно ароматическое кольцо, углеводороды второй серии имели четыре нафтеных и одно ароматическое кольцо. Для тетрациклических углеводородов на основании масс-спектров было предложено строение XXXII и XXXIII, основанное главным образом на предположениях об их генезисе путем разрыва связи 11—12 в дигидро-β-амирине.



Углеводороды второй серии (уже пентациклические) имели на два атома водорода меньше. Данных об их строении не приведено.

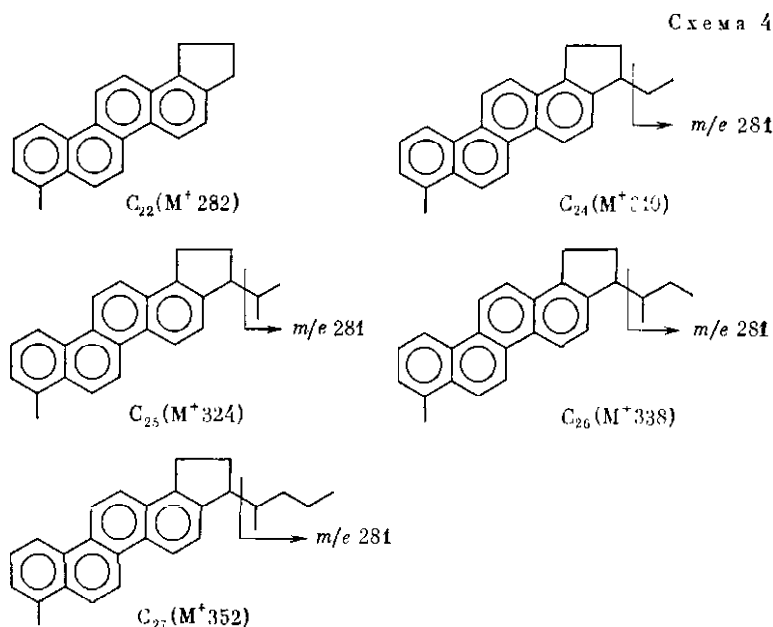
Обширные исследования пентациклических ароматических углеводородов были выполнены в связи с изучением нефтяного эопенового сланца месторождения Мессель [33—40]. Выделенные из этого сланца ароматические гонаны различались по строению и имели в своем составе от одного до четырех ароматических колец. Строение многих из найденных углеводородов было подтверждено также синтезом эталонов. Проведенные исследования позволили наметить ступенчатую схему (схема 3) преобразования исходных тритерпеноидов (гопена или адиантапона).



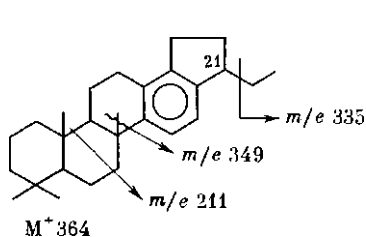
В условиях нефтеобразования происходит постепенная ароматизация колец в последовательности: $D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ с одновременной потерей метильных заместителей.

Особенно подробно была исследована обширная группа 1,2-циклопентадохризенов. Идентифицированные углеводороды приведены

на схеме 4 (указаны также молекулярные и основные фрагментные ионы).

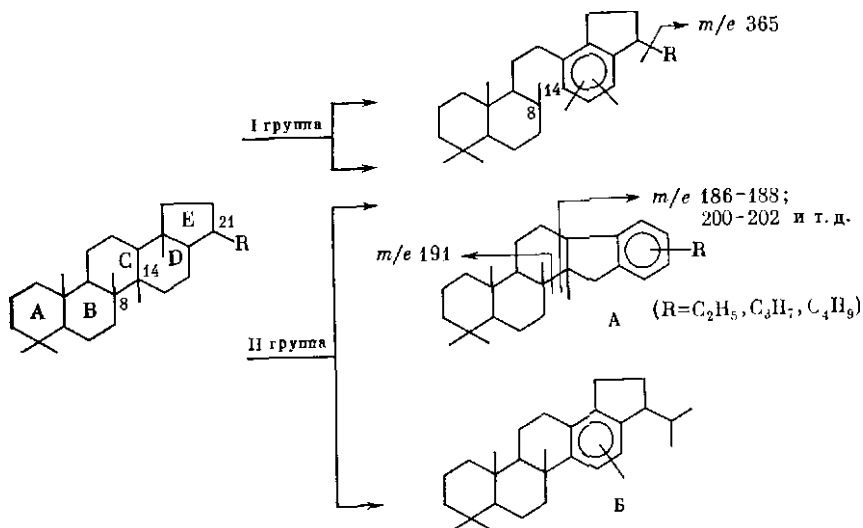


Изучение продуктов синтеза модельного моноароматического адиянтана показало, что этот углеводород представлен двумя пространственными изомерами (21 α H и 21 β H), которые не поддаются ГЖХ-разделению на обычных неполярных фазах (схема 5).



Масс-спектры этих двух пространственных изомеров, разделенных ТСХ, оказались идентичными.

Исследованию моноароматических гопанов в нефтях Советского Союза посвящена работа [41]. На рис. 63 приведена хроматограмма этих углеводородов, выделенных из нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения (IV горизонт). Хромато-масс-спектрометрическое исследование показало, что моноароматические гопаны представлены двумя группами соединений (схема 6). Углеводороды первой из них принадлежат к производным гопана, имеющим только три нафтеных кольца. Углеводороды второй группы имеют по четыре нафтеных кольца в молекуле.



Строение и масс-спектры углеводородов первой группы, являющихся моноароматическими 8,14-секоаднантами и -гопанами, напоминают моноароматические гопаны, выделенные Бендорайтсом из нефти Лома-Новия [17]. Имеются основания предполагать, что

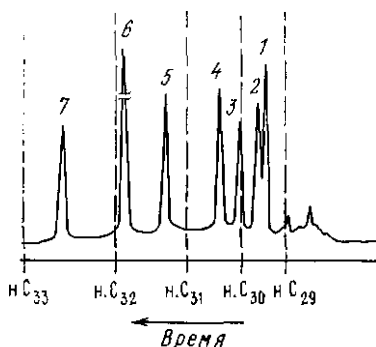


Рис. 63. Хроматограмма смеси моноароматических гопанов, выделенных из апастасивской нефти

Углеводороды 1—4 — моноароматические 8,14-секогопаны, углеводороды 5—7 — пентациклические гопаны. На оси абсцисс указаны места элюирования нормальных алканов

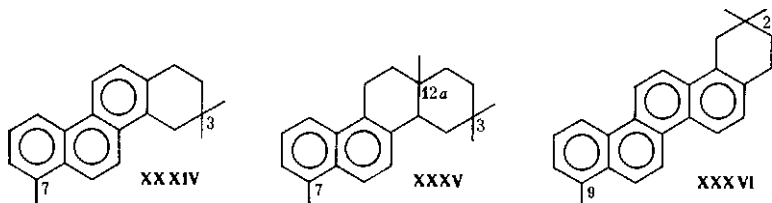
разрыву подвергается наименее устойчивая связь 8—14. Характерно, что при дегидрировании нефтяных гопанов, а также при нагревании их в присутствии алюмосиликатов (глин) неизменно происходило образование моноароматических 8,14-секогопанов [42]. Углеводороды 1—4 (см. рис. 63) обладали близкими масс-спектрами, причем наиболее характерными фрагментными ионами всюду были ион с m/e 365, образующийся благодаря отрыву алкильной группы, и ион с m/e 159, указывающий на наличие индановой группировки. Различались эти углеводороды лишь молекулярной массой (C_{29} и C_{30}) и, вероятно, относительным расположением метильных заместителей в ароматическом кольце. Фактически эти углеводороды являются

тетрациклическими соединениями, и связь с гопанами здесь скорее генетическая.

Значительно сложнее обстоит дело с определением строения углеводородов второй группы (5—7), являющихся истинными моноароматическими гопанами. Два первых углеводорода имеют молекулярную массу 392, что соответствует моноароматическим гопанам состава C_{29} , третий углеводород имеет 30 атомов углерода в молекуле.

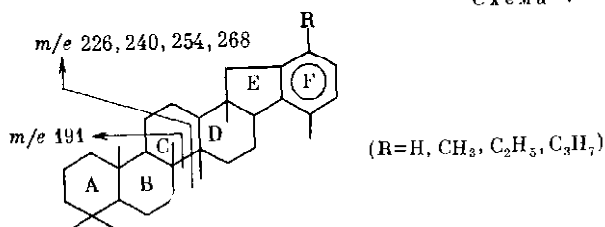
В углеводородах 6 и 7 радикалы R — соответственно C_3 и C_4 , что для данной молекулярной массы указывает на потерю одной из метильных групп полициклической системы. Углеводород 5 является моноароматическим адиантаном. Однако масс-спектры этих соединений весьма сложны и не дают возможности определить положение ароматического кольца в молекуле. Не исключена возможность, что этим кольцом является измененное вследствие гидриндановой перегруппировки (приводящей к тому, что кольцо E становится шестичленным, а кольцо D пятичленным) кольцо E. В масс-спектрах углеводородов 5—7, кроме фрагментного иона с m/e 363 и 349 (отрыв радикала R), имеются наборы фрагментных ионов, характерных как для замещенных инданов (тетралинов) m/e 200—202, 186—188, 159, 145, так и для насыщенных гопанов: m/e 191, 205. В настоящее время трудно отдать предпочтение структурам А или Б. По некоторым данным, строение этих углеводородов больше соответствует структуре Б, однако имеющиеся в литературе сведения о масс-спектрах моноароматического адиантана не подтверждают этого [39]. Необходимы поэтому дальнейшие исследования строения моноароматических гопанов. В количественном отношении содержание рассматриваемых углеводородов первой и второй групп примерно одинаково.

В работах [34, 35] сообщалось об идентификации в нефтях других возможных продуктов деградации тритерпеноидов: 3,3,7-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохризена (XXXIV) и 3,3,7,12а-тетраметил-1,2,3,4,4а,11,12,12а-октагидрохризена (XXXV), а в работе [43] — об идентификации 2,2,9-триметил-1,2,3,4-тетрагидропизена (XXXVI).



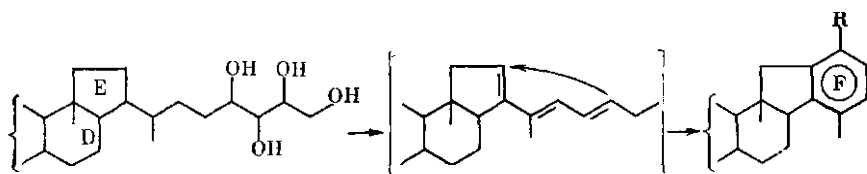
Недавно в ряде нефтей Советского Союза была найдена новая весьма интересная гомологическая серия моноароматических углеводородов гопанового типа состава C_{32} — C_{35} , имеющая, однако, уже пять насыщенных циклов в молекуле [44] (схема 7).

Характерными фрагментными ионами, указывающими на наличие индановой группировки, являются триплеты с m/e 156—158, 170—174 и т. д. Своеобразие строения этих углеводородов связано со строением их предшественника, каковым, на наш взгляд, является уже упоминавшийся в предыдущей главе бактериогопан. Ниже



приведена возможная схема образования этих гексациклических углеводородов (схема 8).

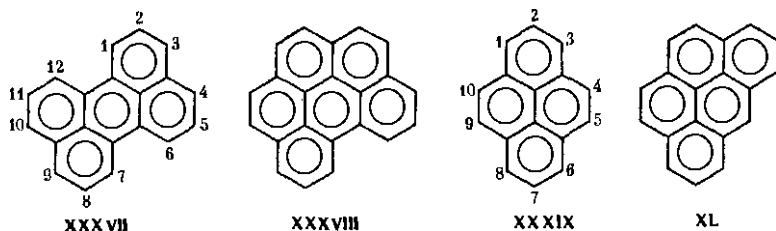
Схема 8



Дегидратация вторичных спиртов, легко протекающая на глинах, приводит к появлению серии триепов, способных к внутримолекулярной циклизации с образованием ароматического кольца F. Частично при этом происходит отщепление фрагментов алифатической цепи. Характерно, что в нефтях углеводороды подобной структуры найдены только состава C₃₂—C₃₅, т. е. найдены только те углеводороды, которые могут быть образованы из бактериопана.

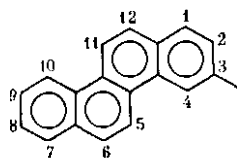
ПРОЧИЕ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В нефтях часто присутствуют полиароматические углеводороды, не связанные своим происхождением с тритерпеноидами. Речь идет о хорошо известных перилене (XXXVII) и 1,12-бензперилене (XXXVIII) [45, 46], а также о пирене (XXXIX), его метильных гомологах и о 3,4-бензпирене (XL).

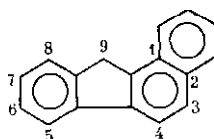


Углеводороды XXXVII — XL нашли широкое применение при различных геохимических исследованиях [45, 47]. Интересно, что перилен обычно содержится лишь в небольших количествах в молодых осадках, однако концентрация его резко увеличивается по мере их созревания.

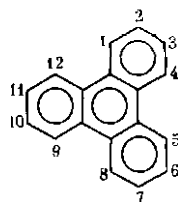
В нефтях и сланцах [48] идентифицированы также хризен и его метильные гомологи, 1,2-бензфлуорен, а также трифенилен.



3-метилхризен



1,2-бензфлуорен



трифенилен

Исследованию полиароматических углеводородов в нефтях и рассеянном органическом веществе уделяется в настоящее время усиленное внимание, особенно в связи с проблемой охраны окружающей среды. Лучшим методом анализа этих углеводородов является ГЖХ с использованием высокоэффективных капиллярных колонок. Примеры таких анализов приведены в работах [47, 49—52].

В монографии [25] приведены интересные данные о среднестатистическом распределении ароматических углеводородов в нефтях в соответствии с числом ароматических колец в молекуле. Данные эти основаны на анализе 121 нефти различных месторождений:

моноароматические углеводороды	—43,0%
диароматические углеводороды	—30,5%
триароматические углеводороды	—16,5%
тетра- и полиароматические углеводороды	—10,0%

Эти исследования подчеркивают важную роль моноароматических углеводородов (как гомологов бензола, так и моноароматических стеранов и гопанов) в общем балансе ароматических компонентов нефтей. Следует только еще раз отметить, что именно эти углеводороды наиболее близки по типу строения к насыщенным углеводородам нефтей, а также чаще всего сохраняют свой реликтовый характер.

В заключение раздела, посвященного индивидуальным углеводородам нефтей (см. главы 2—4), рассмотрим вкратце данные об их количественном содержании.

ОЦЕНКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЯХ

Концентрация различных углеводородов в нефтях далеко не одинакова и колеблется в пределах от $1 \cdot 10^{-3}$ до 5%. Все рассмотренные выше углеводороды можно условно разбить на три группы: 1) углеводороды, концентрация которых превышает 1% (в расчете на нефть); 2) углеводороды, имеющие концентрацию в пределах 0,1—0,99%, и 3) углеводороды с концентрацией $<0,1\%$. Понятно, что большинство углеводородов нефтей принадлежит к последней группе.

Среди относительно немногочисленных углеводородов первой группы в первую очередь необходимо отметить н.алканы C_6 — C_{26} :

концентрация отдельных гомологов достигает здесь иногда величин 2—3%. Высоки также концентрации пристана и фитана, достигающие примерно тех же значений. В легких нефтяных фракциях высокими концентрациями отличаются метилциклогексан (до 2—5% в газовых конденсатах), *цис*-1,3-диметилциклогексан и 2-метилгептан.

К числу углеводородов второй группы могут быть отнесены: 2-метилпентан, циклогексан, 2- и 3-метилалканы $C_7—C_{18}$, метилциклопентан, толуол, *транс*-1,2-диметилциклопентан, *транс*-1,2-диметилциклогексан, 1,1,3-триметилциклопентан, 1,1,3-триметилциклогексан, этилциклогексан, изопреноидные алканы $C_9—C_{18}$, 12- и 13-метилалканы, 7-метилгептадекан, 1,2,4-триметилциклопентан-*транс, цис*, 1,2,3-триметилциклопентан-*транс, транс*, 1,2,4-триметилциклогексан-*транс, цис, м-* и *о*-ксилолы, этилбензол, *н*-пропилциклогексан, 2-метил-3-этилгептан, 2-метилнафталин и некоторые другие углеводороды. Более подробные данные об относительной концентрации углеводородов $C_5—C_{12}$ приведены в монографии [14]. Однако большинство рассмотренных в настоящей работе углеводородов имеют концентрации ниже 0,1%, а часто и ниже 0,01% в расчете на нефть. В то же время геохимическое значение таких соединений весьма велико.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dooley J., Hirsch D., Thompson C., Ward C. Comparisons of heavy distillates from different crude oils.—Hydrocarbon Process., 1974, vol. 53, N 11, p. 187—194.
2. Колесникова Л. П. Газовая хроматография в исследованиях природных газов, нефтей и конденсатов. М.: Недра, 1972. 135 с.
3. Мартин Р., Уинтерс Дж., Уильямс Дж. Распределение углеводородов в составе нефти и ее генезис.— В кн.: Новые исследования в области генезиса нефти и газа. М.: ЦНИИТЭнефтегаз, 1964, с. 38—78.
4. Сталл Д., Вестрам Э., Зипке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
5. Solli H., Larter S., Douglas A. Analysis of kerogens by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry using selective ion monitoring. III. Long-chain alkylbenzenes.— In: Advances in organic geochemistry: Physics and chemistry of the Earth. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979, vol. 12, p. 591—597.
6. Остроухов С. Б., Арефьев О. А., Макушина В. М., Забродина М. Н., Петров А. А. Моноциклические ароматические углеводороды с изопреноидной цепью.— Нефтехимия, 1982, т. 22, с. 723—728.
7. Остроухов С. Б., Арефьев О. А., Пустильникова С. Д., Забродина М. Н., Петров А. А. Высокомолекулярные алкилбензолы с нормальной алкильной цепью.— Нефтехимия, 1983, т. 23, с. 20—30.
8. Гада С., Кураш М., Кубеяка В. Определение структур углеводородов в группах изоалканов и ароматов керосиновой фракции ромашкинской нефти.— В кн.: Сборник Пражского хим.-технологического ин-та. Технология топлива. Прага: Гос. пед. изд-во, 1977, с. 151—180.
9. Simoneit B., Burlingame A. Study of the organic matter in the DSDP (JOIDES) cores, legs 10—15.— In: Advances in organic geochemistry. P.: Technip, 1973, p. 629—648.
10. Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972. 276 с.
11. Горючие сланцы: Пер. с англ./Под ред. Т. Йсна, Дж. Чилингаряна. Л.: Недра. 262 с.

12. Зубенко В. Г., Воробьева Н. С., Земскова З. К., Пелж Т. И., Петров Ал. А. О равновесии цис- и транс-изомеров октагидрофенантронов — структурных фрагментов моноароматических стеранов. — Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 323—328.
13. Петров Ал. А. Стереохимия насыщенных углеводородов. М.: Наука, 1981. 255 с.
14. Севастьянова Г. В., Санин П. И., Мусавв И. А., Ивченко Е. Г., Вайсберг К. М. Исследование средних фракций арланской нефти. — Нефтехимия, 1967, т. 7, с. 695—702.
15. Yew F., Mair B. Isolation and identification of C_{13} to C_{17} alkylnaphthalenes, alkylbiphenyls and alkyl dibenzofurans from the 275°C to 305°C dinuclear aromatic fraction of petroleum. — Anal. Chem., 1966, vol. 38, p. 231—237.
16. Некрасов А. С., Птицына Н. В. Ароматические углеводороды керосиновых фракций крымских нефтей. — Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1957, т. 40, с. 74—95.
17. Bendoraitis J. Hydrocarbons of biogenic origin in petroleum-aromatic triterpenes and bicyclic sesquiterpenes. — In: Advances in organic geochemistry. P.: Technip, 1973, p. 209—224.
18. Mair B., Barnewall J. Composition of the mononuclear aromatic material in the light gas oil range, low refractive index portion, 230°C to 305°C . — J. Chem. and Eng. Data, 1964, vol. 9, p. 282—292.
19. Mair B., Martinez-Pico J. Composition of the trinuclear aromatic portion of the heavy gas oil and light lubricating distillate. — Proc. Amer. Petrol. Inst., 1962, vol. 42, sect. 3, p. 173—185.
20. Carruthers W. The constituents of high-boiling petroleum distillates. IV. Some polycyclic aromatic hydrocarbons in a Kuwait oil. — J. Chem. Soc., 1957, p. 278—281.
21. Mair B. Terpenoids fatty acids and alcohols as source materials for petroleum hydrocarbons. — Geochim. et cosmochim. acta, 1964, vol. 28, p. 1303—1324.
22. Меликадзе Л. Д., Леквешвили Э. Г. Фотохимическая конденсация маленного ангидрида с углеводородами фенантренового ряда. Тбилиси: Мецниереба, 1977, 103 с.
23. Леквешвили Э. Г., Меликадзе Л. Д., Тевдорава М. И., Картавелишвили Э. В. К изучению фенантреновых углеводородов нефти. — Нефтехимия, 1979, т. 19, с. 689—695.
24. Полякова А. А., Тевдорава М. И., Леквешвили Э. Г., Меликадзе Л. Д., Семанюк Р. Н., Козан Л. О. Изучение ароматических углеводородов норийской нефти методами масс- и хромато-масс-спектропии. — Сообщ. АН СССР, 1982, т. 105, № 1, с. 65—68.
- 24a. Radke M., Willsch H., Leuthaeuser D., Teichmüller M. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. — Geochim. et cosmochim. acta, 1982, vol. 46, p. 1831—1848.
25. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
26. Seifert W., Moldowan J. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. — Geochim. et cosmochim. acta, 1978, vol. 42, p. 77—95.
27. Schaeffe J., Ludwig B., Albrecht P., Ourisson G. Aromatic hydrocarbons from geological sources. VI. New aromatic steroid derivatives in sediments and crude oils. — Tetrahedron Lett., 1978, N 43, p. 4163—4166.
28. Зубенко В. Г., Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Петров Ал. А. Нефтяные моноароматические углеводороды стероидного типа. — Нефтехимия, 1980, т. 20, с. 490—497.
29. Meney J., Joung-Ho Kim, Stevenson R., Margulis T. A new steroid aromatization rearrangement involving inversion of side-chain configuration. — Tetrahedron, 1973, vol. 29, p. 21—30.
30. Seifert W., Carlson R., Moldowan J. Geomimetic synthesis, structure assignment and geochemical correlation. Application of monoaromatized petroleum steranes. — In: 10th Intern. Meet. on organic geochemistry. Programme and abstrs. Bergen, 1981, p. 78.
31. Mackenzie A., Hoffman C., Maxwell J. Molecular parameters of maturation

- in the Toarcian shales, Paris basin, France. III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1981, vol. 45, p. 1345—1355.
32. *Laflamme R., Hites R.* Tetra- and pentacyclic, naturally occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, vol. 43, p. 1687—1691.
 33. *Greiner A., Spyckerelle C., Albrecht P.* Aromatic hydrocarbons from geological sources. I. New naturally occurring phenanthrene and chrysene derivatives.— *Tetrahedron*, 1976, vol. 32, p. 257—260.
 34. *Spyckerelle C., Greiner A., Albrecht P., Ourisson G.* Aromatic hydrocarbons from geological sources. III. A tetrahydrochrysene derived from triterpenes in recent and old sediments: 3,3,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochrysene.— *J. Chem. Res.*, S, 1977, p. 330—331.
 35. *Spyckerelle C., Greiner A., Albrecht P., Ourisson G.* Aromatic hydrocarbons from geological sources. IV. An octahydrochrysene derived from triterpenes in oil shale: 3,3,7,12a-tetramethyl-1,2,3,4,4a,11,12,12a-octahydrochrysene.— *J. Chem. Res.*, S, 1977, p. 332—333.
 36. *Greiner A., Spyckerelle C., Albrecht P., Ourisson G.* Aromatic hydrocarbons from geological sources. V. Mono- and diaromatic hopane derivatives.— *J. Chem. Res.*, S, 1977, p. 334.
 37. *Spyckerelle C., Greiner A., Albrecht P., Ourisson G.* Aromatic hydrocarbons from geological sources. III. A tetrahydrochrysene derived from triterpenes in recent and old sediments: 3,3,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochrysene.— *J. Chem. Res.*, M., 1977, p. 3746—3777.
 38. *Spyckerelle C., Greiner A., Albrecht P., et al.* Aromatic hydrocarbons from geological sources. IV. A octahydrochrysene derived from triterpenes in oil shale: 3,3,7,12a-tetramethyl-1,2,3,4,4a,11,12,12a-octahydrochrysene.— *J. Chem. Res.*, M., 1977, p. 3801—3828.
 39. *Greiner A., Spyckerelle C., Albrecht P., Ourisson G.* Hydrocarbures aromatiques d'origine geologique.— *J. Chim. Res.*, M., 1977, p. 3829—3871.
 40. *Wakeham S., Schaffner G., Giger W.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1980, vol. 44, p. 415—429.
 41. *Зубенко В. Г., Гордадзе Г. П., Петров Ал. А.* Высококипящие ароматические углеводороды апастасьевской нефти.— *Нефтехимия*, 1979, т. 19, с. 833—838.
 42. *Каюкова Г. П., Пустильникова С. Д., Абрютин Н. Н. и др.* Структурно-измененные углеводороды типа гонала.— *Нефтехимия*, 1981, т. 21, с. 803—811.
 43. *Carruthers W., Watkins D.* Identification of 1,2,3,4-tetrahydro-2,2,9-trimethylpicene in an american crude oil.— *Chem. Ind.*, L., 1963, vol. 34, p. 1433.
 44. *Остроухов С. Б., Арефьев О. А., Петров Ал. А.* Гексапиклические моноароматические углеводороды нефти.— *Нефтехимия*, 1983, т. 23, с. 152—159.
 45. Критерии прогноза качественного состава нефтей и газов/Под ред. С. П. Максимова. М.: Недра, 1981. Вып. 223, 164 с.
 46. *Carruthers W., Cook J.* The constituents of high boiling petroleum distillates. I. Preliminary studies.— *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2047—2052.
 47. *Aizenshtat A.* Perylene and its geochemical significance.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1973, vol. 37, p. 559—567.
 48. *Anders D. E., Doolittle F. G., Robinson W. E.* Analysis of some aromatic hydrocarbons in a benzene soluble bitumen from Green River Shale.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1973, vol. 37, p. 1213—1228.
 49. *Wakeham S., Schaffner C., Giger W.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. I. Compounds having anthropogenic origins.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1980, vol. 44, p. 403—413.
 50. *Giger W., Schaffner C.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment by glass capillary gas chromatography.— *Anal. Chem.*, 1978, vol. 50, p. 243—249.
 51. *Laflamme R., Hites R.* The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1978, vol. 42, p. 289—303.
 52. *Lee M., Vassilaros D., White C., Novotny M.* Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons.— *Anal. Chem.*, 1979, vol. 51, d. 768—773.

ИСТОЧНИКИ И РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В настоящей главе будут рассмотрены биоорганические соединения, являющиеся исходным материалом для образования нефтяных углеводородов. Будут приведены результаты лабораторных опытов по моделированию природных процессов нефтеобразования и обсуждены возможные механизмы протекающих при этом реакций. Кроме того, будут приведены современные представления о преобразовании органических молекул в условиях диа- и катагенеза, а также рассмотрены реакции и обсуждены важнейшие этапы этих преобразований.

ИСТОЧНИКИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Источниками нефтяных углеводородов являются биоорганические молекулы различных соединений, главным образом их липидные (жировые) составляющие.

Источники эти могут рассматриваться в различных аспектах, например в чисто биологическом, как водоросли, фито- и зоопланктон, бактерии, липидная часть высших растений и т. д. Возможно также их изучение с точки зрения особенностей валового состава органической массы: сапропелевое вещество, гумусовое вещество (для нефтей важна его липидная составляющая) и пр. Возможно также рассмотрение исходных веществ по типу содержащихся в них органических молекул кислот, спиртов, эфиров и пр., могущих служить источниками углеводородов нефтей. Этот аспект и будет главным образом рассматриваться далее. Желающих более подробно ознакомиться с условиями образования, аккумуляции и составом органического вещества мы отсылаем к интересной монографии Тиссо и Вельте [1].

В настоящее время доказано, что основными природными органическими веществами, играющими важную роль в образовании углеводородов нефтей, являются водоросли, бактерии (особенно липиды их клеточных мембран), фито- и зоопланктон, а также высшие растения [1]. Уже указывалось, что в процессах нефтеобразования основную роль играют липидные составляющие. Хотя в общем липидная часть всего растительного мира по своему составу достаточно однородна, т. е. представлена набором близких по типу строения молекул, все же существуют определенные вариации, позволяющие иногда определять преимущественное участие в образовании данной нефти тех или иных исходных веществ.

Фактически вся липидная часть растительного мира сводится к веществам двух основных классов: 1) соединения, состоящие из молекул, имеющих в основе неразветвленную (или слаборазветвленную) цепь, и 2) соединения, имеющие в основе изопрепоидные звенья алифатического и алициклического типов. Возможны также соединения, составленные из частей, принадлежащих к различным классам, например воска, молекулы которых являются сложными эфирами высших жирных кислот и полициклических изопрепоидных спиртов — стеролов.

Ранее было показано, что и нефтяные углеводороды могут рассматриваться как производные этих двух важнейших классов органических соединений.

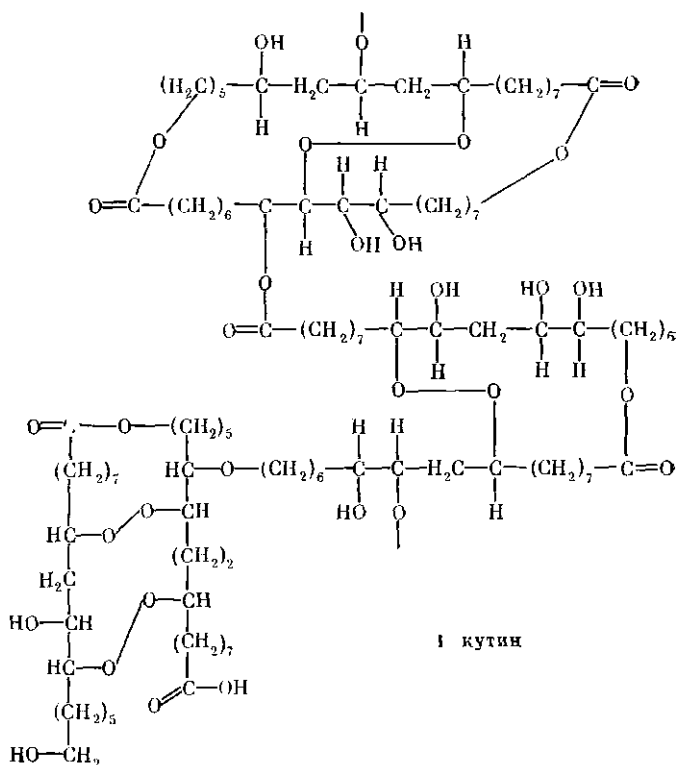
Рассмотрим теперь некоторых типичных представителей липидной части растительного мира. К числу важнейших неразветвленных молекул принадлежат жирные кислоты состава C_{12} — C_{26} (иногда и выше). Встречаются как насыщенные, так и непредельные кислоты и оксикислоты. Для жирных кислот (обычно находящихся в виде триглицеридов) характерно главным образом четное число атомов углерода в молекуле, так как они синтезируются в живой природе из C_2 -ацетатных единиц.

Природные воска отличаются от жиров тем, что вместо глицерина содержат стеролы или высшие жирные спирты также с четным числом атомов углерода состава C_{16} — C_{36} . Жирные кислоты, входящие в состав восков, имеют четное число атомов углерода и те же пределы молекулярной массы.

Близки к ним по строению и слаборазветвленные кислоты, например изо- и айтеизокислоты (или их эфиры), имеющие метильные заместители на противоположном от карбоксила конце алифатической цепи.

Весьма своеобразным исходным материалом являются суберин и кутин (соединения, входящие в различные элементы растений). Образованы эти соединения полимеризованными и перекрестно связанными жирными кислотами и спиртами. Среди компонентов суберина важную роль играют дикарбоновые кислоты и оксикислоты состава C_{12} — C_{26} . В основе кутина лежат оксикислоты. Важным свойством этих соединений является устойчивость их к микробному и ферментативному воздействию, что, видимо, и предохраняет алифатические цепи от биологического окисления на ранних этапах разложения. Схематическое изображение элементов строения кутина (I) приведено ниже [1].

Значительно более разнообразен состав молекул, имеющих в основе изопрепоидные звенья. Здесь можно выделить: 1) монотерпены (C_{10}) как алифатические, так и моноциклические; 2) сесквитерпены (C_{15}) — алифатические, моно- и бициклические; 3) дитерпены (C_{20}) — алифатические (фитол), би-, три- и, вероятно, тетрациклические; циклические дитерпены чаще всего входят в состав высших растений; 4) тритерпены (C_{30}) — как алифатические, так и три-, тетра- и пентациклические. Среди тетра- и пентациклических соединений отметим такие важные для химии нефти соединения, как стеролы



C_{27} — C_{30} и различные тритерпенолы, в частности функционально замещенные производные гопана.

К числу важнейших тетратерпенов (C_{40}) относятся алифатический ликопин, а также моно- и бициклические каротиноиды (α - и β -каротины). Определяющую роль в образовании нефтей играют и высшие изопреноиды — полипренолы, например алифатический полиизопреноид соланосол (C_{45}), а также соединения с длинными алифатическими цепями: уби- и пластохиноны.

Рассмотрим теперь некоторые важнейшие типы молекул, характерные для основных источников нефтеобразования [1].

Бактерии. В липидной фракции бактерий найдены разнообразные стеролы состава C_{27} — C_{29} (а вероятно, и 4-метилстеролы). Обнаружены также гопаны. Жирные кислоты представлены обычно молекулами состава C_{10} — C_{20} . Наиболее типичными для бактерий являются изо- и антеизокислоты состава C_{14} — C_{18} .

Фитопланктон, морские водоросли. Содержит много несвязанных жирных кислот преимущественно состава C_{12} — C_{20} как насыщенных, так и непредельных. Особенно высоки концентрации пальмитиновой (C_{16}) и стеариновой (C_{18}) кислот. Найдены также полиненасыщенные кислоты, которые обычно отсутствуют в высших растениях.

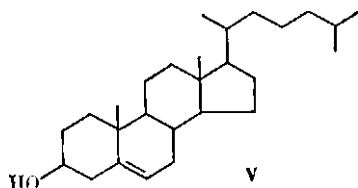
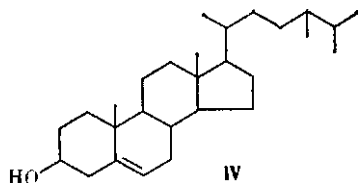
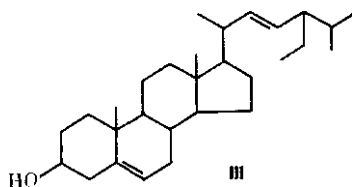
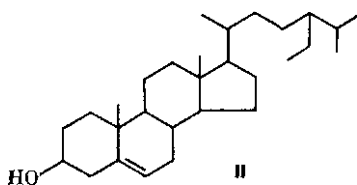
Липидная фракция водорослей содержит также до 5% алифатических углеводов, главным образом нормальных алканов

C_{14} — C_{32} . Иногда преобладает н.пентадекан. Присутствуют также изо- и антеизоалканы, а также изопреноидные алканы, пристан и ботриоксен. Распределение стеролов и каротиноидов в липидной фракции различно. Иногда преобладает эргостерол, однако в некоторых случаях в более высоких концентрациях присутствуют стеролы состава C_{28} . Общее количество стеролов доходит до 0,3% в пересчете на сухой вес. Количество липидов в водорослях может достигать 10—20%, в то время как в бактериях (в бактериальных мембранах) — 30—50%.

Липиды высших растений также являются одним из основных источников образования нефтяных углеводородов. Липиды эти характеризуются многими специфическими чертами, что позволяет отличать углеводороды, образовавшиеся из высших растений (континентальная исходная органика), от углеводородов, образовавшихся из морских липидов и бактерий. Липиды концентрируются в некоторых специфических частях растений: в спорах, коре, пыльце, плодах и т. д.

В липидах высших растений найдены нормальные алканы C_{10} — C_{40} со значительным преобладанием нечетных углеводородов в диапазоне н. C_{23} —н. C_{35} (особенно высоки концентрации углеводородов н. C_{27} , н. C_{29} и н. C_{31}).

В восках широко распространены алифатические спирты с четным числом атомов углерода состава C_{24} — C_{36} . Распространены также насыщенные жирные кислоты с четным числом атомов углерода состава C_{12} — C_{26} . Присутствуют также мононенасыщенные кислоты (C_{14} — C_{20}) и оксикислоты (C_{12} — C_{26}). Для смол характерно наличие трициклических дитерпенов: абнетиновая кислота и ее производные — ретен и фикселин. Тритерпеноиды представлены главным образом пентациклическими терпанами с шестичленным кольцом E. Для стеролов наиболее характерны соединения состава C_{28} : β -ситостерол (II), стигмастерол (III), кампестерин (IV) и холестерин (V).



ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ОСАДКАХ (диа- и катагенез)

Рассмотрим теперь современные представления о путях и механизме превращений липидной части органических веществ в углеводороды нефти. Пути эти сложны и многостадийны. Лишь небольшая часть исходных молекул попадает затем в нефть в неизмененном или мало-измененном виде. Основное же превращение органического вещества в осадочных породах заключается в образовании нерастворимого продукта — геополимера, называемого обычно керогеном. В состав керогена, кроме остатков исходных органических молекул, входит и неорганическая составляющая, представленная обычно глинистыми мипералами¹. Детальное описание состава, свойств и строения керогена можно найти в монографиях [1, 2]. Для понимания механизма превращения органического вещества особенно важно, то, что молекулы последнего на определенном этапе химически связаны со своей неорганической матрицей. По мере погружения керогена в осадочную толщу земной коры, т. е. по мере роста температуры (что особенно важно) и давления в керогене происходят различные микробиологические и химические превращения. Обычно выделяют две основные стадии образования и преобразования керогена: а) диагенез, или седиментогенез [1, 3], и б) катагенез.

На этапах диагенеза происходит образование самого керогена, его уплотнение, потеря воды и гетероэлементов. Весьма важным моментом является также интенсивная микробиологическая деятельность, главный результат которой — селективное насыщение кратных связей [4]. Впрочем, процессы микробиологического изменения органического вещества в диагенезе изучены еще весьма слабо. В то же время только этими превращениями можно объяснить столь глубокое насыщение таких лабильных соединений, как каротиноиды, и сохранение при этом их специфических черт строения. Процессы диагенеза протекают при относительно невысоких температурах и не сопровождаются значительной деструкцией органического вещества.

В дальнейшем по мере увеличения количества осадочного материала в данном бассейне происходит постепенное погружение продуктов диагенетического уплотнения — керогена — на достаточно большие глубины и в более жесткие термобарические условия.

Здесь начинается наиболее важный этап процесса нефтеобразования, называемый катагенезом. В процессе катагенеза происходит окончательное созревание, перестройка органических молекул, изменение их стереохимии, а главное — разрыв связей между минеральной частью керогена и органическими молекулами. Кроме того, протекает, конечно, статистичный разрыв C—C-связей длинных али-

¹ Строго говоря, керогеном называется только нерастворимое органическое вещество пород. Однако для моделирования реакций нефтеобразования очень важным является то, что кероген в породах обычно находится в комплексе с неорганической составляющей. Особенно велика здесь роль глинистых материалов.

фатических цепей, результатом которого и является гомологичность нефтяных углеводородов. Из керогена постепенно образуется нефть. Занасы керогена в земной коре достаточно велики и, по данным [5], в 500—1000 раз превышают занасы угля, причем общее количество керогена достигает значений $1,3 \times 10^{18}$ т. Интересно, что по ИК-спектрам кероген близок к нефтяным асфальтенам и некоторым маркам углей. Температурные условия катагенеза различными авторами оцениваются по-разному, но чаще всего считается, что он протекает в температурном интервале 80—150° С [1]. Выше расположены температурные границы образования газовых конденсатов.

Исследованию керогена посвящено множество работ [1, 2]. Этот геологический материал в обычных растворителях, однако может быть освобожден от неорганической составляющей путем растворения последней в плавиковой кислоте.

В процессе преобразования керогена происходит, как уже указывалось, деструкция связей C—C, а также связей K—O—R и K—O—C—R (K — керогеновая матрица), т. е. основных типов органи-

О

ческих соединений спиртов, кислот, образующих затем углеводороды нефти (происходит также разрыв связей углерода и гетероатомов: N, S, O). Имеются предположения о том, что разрыв связей с неорганической матрицей через спиртовую группу протекает несколько легче, что и предопределяет образование в первую очередь стеранов, гопанов и изопреноидов, т. е. важнейших биологических меток [1].

На рис. 64 приведена диаграмма, показывающая основные этапы эволюции керогена [1]. Приведены также обозначения различных этапов созревания органической материи по углемарочной шкале, по отражательной способности витринита (R^0) и по шкале катагенеза, предложенной Вассоевичем [6]. Достаточно узкий интервал степеней созревания органической массы стадии Д—Г или $R^0 = 0,5—1,0$ носит название «нефтяное окно» или «главная фаза нефтеобразования» [6, 7]. Далее идет зона образования газового конденсата и жирного газа.

На рис. 64 приведена наиболее признанная в настоящее время схема преобразования органических веществ в нефтяные углеводороды. Конечно, температуры и особенно глубины погружения, необходимые для этого, могут быть и различными. Различны также скорости преобразования органической массы морского и континентального генезиса. Неясным остается еще целый ряд вопросов. Одним из них является возможность образования значительного количества нефти на ранних этапах катагенеза или поздних этапах диагенеза (стадии ПК³; $R^0 = 0,5 \div 0,7$). Эта нефть могла бы называться незрелой.

Все же основные запасы нефти по своим свойствам (генезису) соответствуют достаточно зрелому органическому веществу (стадии МК₁—МК₂, или $R^0 = 0,7 \div 1,0$). Таким образом, нефти являются катагенно весьма зрелым каустобиолитом, причем образование их (или выделение в отдельную жидкую фазу) протекает в весьма небольших пределах созревания органического вещества (нефтяное

Рис. 64. Общая схема образования углеводородов на различных этапах литогенеза (по мере погружения осадков)

окно достаточно узко). Вот почему в нефтях гопапы и изопреноидные алканы представлены обычно стереохимически зрелыми соединениями, вот почему не наблюдается заметных преобладаний нечетных или четных нормальных алканов.

Не было недостатка в попытках искусственно состарить кероген. Однако искусственное старение (созревание) керогена и осуществление главной фазы нефтеобразования в лабораторных условиях по своим результатам заметно отличны от процессов, проходящих в земной коре. Дело в том, что деструкция керогеновой матрицы и образование углеводородов требуют (в условиях лаборатории) значительно более высоких температур, поэтому при искусственном пиролизе керогена приходится прибегать к нагреву до 400° С и выше, в то время как процессы нефтеобразования в земной коре происходят при 130—150° С, но длятся, вероятно, многие миллионы лет. Отсюда ясно, что состав продуктов пиролиза керогена отличен от состава углеводородов нефти хотя бы потому, что в продуктах пиролиза обычно в значительных количествах присутствуют олефины, в частности алкены-1, чего никогда не наблюдается в нефтях². В общем состав высокотемпературного пиролиза керогена несколько напоминает состав продуктов пиролиза некоторых сланцев. В то же время при длительном низкотемпературном нагреве керогена углеводороды образуются постепенно. Здесь успевают происходить процессы перераспределения водорода (об этом подробнее см. дальше), характерные для превращений органических соединений, адсорбированных на алюмосиликатах (глинах), и, как результат, образуются насыщенные и ароматические углеводороды, т. е. образуются углеводородные смеси, по составу более близкие к нефтяным.

С этих позиций заслуживают внимания результаты работы [9]. Авторы подвергли относительно низкотемпературному нагреву (201—257—285° С) в течение 20—80 дней незрелые тоарские сланцы. Продукты превращения, состоящие главным образом из вновь образовавшихся углеводородов, подверглись всем стереохимическим и структурным изменениям, которые наблюдались ранее при погружении тех же сланцев. Отмечена эимеризация пристана (образование *dl*-формы), эимеризация хиральных центров C-14, C-17 и C-20 в стеранах, эимеризация центра C-22 в гопапах. В ароматических стеранах наблюдались уменьшения соотношения моно-/триароматические углеводороды, а также деструкция цепи, приводящая к образованию стеранов состава C₂₀. Относительная скорость эимеризации уменьшается в ряду: атом C-6 в пристане, C-20 в 20R,5α,14α,17α-стеранах, атом C-22 в гопапах, т. е. наблюдаются те же соотно-

² Единственной нефтью, где найдено большое количество непредельных углеводородов, является парафиновая нефть месторождения Бредфорд (Пенсильвания) [8]. В состав непредельных углеводородов входят алкены-1 (40%), разветвленные алкены (30%) и моноциклены с двойной связью в алифатической цепи (30%). Сходство в распределении этих структурных групп в насыщенной и непредельной части нефти Бредфорд наводит на мысль о том, что непредельные углеводороды образовались здесь вследствие термического крекинга, что подтверждается высокой тектонической активностью, характерной для данного региона, а также наличием магматических интрузий.

шения скоростей, что и при естественном катагенезе, т. е. при погружении тоарских сланцев. Характерно, что при медленном низкотемпературном нагреве сланцев (в отличие от пиролиза) не образуются непредельные углеводороды.

Интересные результаты были получены и при нагреве нефтяных асфальтенов. Подробности этих превращений будут изложены в следующей главе.

При искусственном превращении керогена определенное значение имеет степень катагенной зрелости исходного продукта, а также тип содержащегося в нем органического вещества. Больше количество нефтяных углеводородов образуется при пиролизе зрелого керогена. В недавно опубликованной работе [10] приведены наиболее полные данные о процессах, проходящих при лабораторном воспроизведении естественных процессов образования углеводородов. В этой работе, а также в [11] можно найти исчерпывающий список литературы, посвященной данному вопросу.

Интересным представляется нам и другое — прикладное значение рассматриваемых пиролитических реакций. Направление это связано с определением состава и распределения реликтовых структур, особенно стеранов и гонанов, в керогене. Обширные исследования в этом направлении были выполнены Зейфертом [11, 12].

Сопоставляя молекулярно-массовое распределение стеранов и гонанов в нефтях и в продуктах пиролиза керогена — предполагаемого источника этих нефтей, можно сделать окончательное заключение о справедливости данных предположений. Конечно, при этом необходимо учитывать возможные изменения в составе и стереохимических особенностях продуктов пиролиза.

В работе [7] рассматривается интересный пример термического старения органических соединений, сочетающий в себе элементы искусственного и естественного старения (длительный нагрев при умеренных температурах). Так, на рис. 65 приведено изменение состава органической массы и степени ее созревания в зависимости от расстояния до экрана, находящегося на границе с нагретой благодаря магматической интрузии породой, а на рис. 66 приведены хроматограммы нефтей, образовавшихся в различных участках породы. Как видно из приведенного материала, «нефтяное окно» по пределам катагенеза достаточно узкое и соответствует пределам R^0 (0,5—1,2) или стадиям метаморфизма углей Д—Г.

Возвращаясь снова к рис. 64, следует еще раз отметить высокую катагенную зрелость нефтей. В то же время некоторые аспекты общепринятой схемы нефтеобразования, вытекающие из положений, рассмотренных на этом рисунке, нуждаются в дополнительных обсуждениях. Первое, что остается неясным, это как меняется состав образующихся углеводородов на разных этапах превращения керогена. Можно только предполагать, что вначале, как уже указывалось, выделяются смеси, более богатые реликтовыми углеводородами, а затем в нефтях начинают преобладать нормальные алканы. Неясен также вопрос о том, какой тип нефтей образуется в конце генерации. Можно только предполагать, что в этих случаях должна

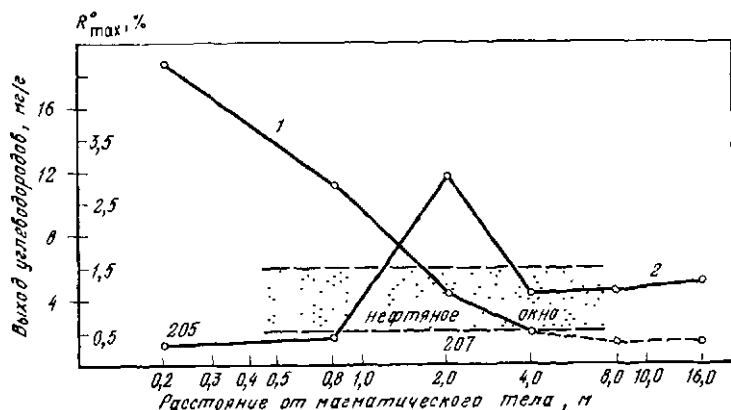


Рис. 65. Изменение свойств керогена по мере удаления от магматического источника нагрева

Указаны изменения отражательной способности витринита (1) и выход образовавшихся углеводородов (2). Состав углеводородов (пробы № 205 и 207) приведен на рис. 66

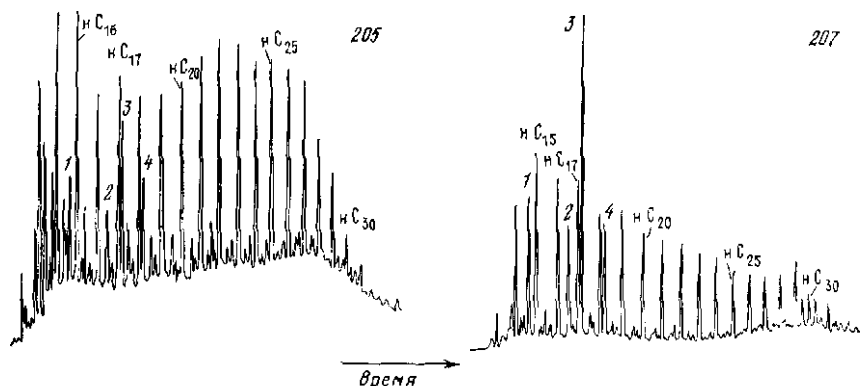


Рис. 66. Хроматограммы углеводородов, образовавшихся при длительном нагреве керогена (см. рис. 65)

1 — изопреноид C_{16} , 2 — изопреноид C_{14} , 3 — пристан, 4 — фитан. Указаны пики нормальных алканов. Капиллярная колонка, OV-101

образовываться нефть облегченного состава типа газовых конденсатов. Вызывает удивление, что ниже главной фазы нефтеобразования, т. е. в зоне более глубокого катагенеза, обычно постулируется образование больших количеств метана. Термическое разложение органических соединений не может привести к образованию одного только метана. Обычно при этом должны присутствовать его высшие гомологи, а также непредельные углеводороды.

К сожалению, исследователи лишены возможности изучения состава нефтей (на молекулярном уровне), образовавшихся на различных этапах созревания органического вещества. (Выше уже неоднократно отмечалась узость «нефтяного окна».) С этих позиций зна-

чительный интерес представляет изучение состава растворимых углеводов углей, т. е. каустобиолитов, где существуют все этапы катагенеза — от незрелого торфа и бурых углей до антрацитов. Эти исследования помогают глубже рассмотреть те изменения в составе и стереохимии важнейших реликтовых углеводов, которые характерны для различных этапов катагенеза.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДОВ УГЛЕЙ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ КАТАГЕНЕЗА

Исследования этого плана важны для понимания химизма катагенных превращений органических соединений. Особый интерес представляют работы по изучению состава растворимых углеводов углей, так как здесь, во-первых, обычно всегда имеется возможность объективной оценки степени катагенеза на основании отражательной способности витринита (R^0), а во-вторых, выбора группы углей одного генезиса и близкого петрографического состава. Кроме того, диапазон изменения степени катагенеза в углях значительно шире, чем в нефтях, и в отличие от нефтей угли и сланцы не подвержены процессам миграции. Поэтому месторождения этих каустобиолитов являются в отличие от нефтяных *действительно месторождениями*. Это однозначно определяет их геологический возраст и стратиграфическую приуроченность образующего их материала. Далее основное внимание будет уделено углям, поскольку углеводородному составу сланцев посвящена исчерпывающая монография [2]. Впрочем, все реликтовые углеводородные структуры, присутствующие в нефтях, в основном найдены также и в битуминозных (нефтяных) сланцах и в углях.

В ряде работ [14—16] изучено относительное распределение реликтовых углеводородов в углях различной стадии метаморфизма. Было найдено, что относительная концентрация и молекулярно-массовое распределение этих углеводородов полностью зависят от степени катагенеза, причем с ростом катагенеза в качестве общей закономерности отмечались постепенное падение $K_{\text{веч}}$, уменьшение концентрации нормальных алканов $C_{25}—C_{31}$ и увеличение концентрации алканов $C_{15}—C_{24}$.

Наиболее полно изменение относительной концентрации большого числа реликтовых углеводородов в гумусовых углях разной стадии катагенеза было изучено в работах [17—19]. Работы эти не только подтвердили ранее найденные закономерности, но и расширили знания состава реликтовых углеводородов, находящихся в исходном органическом веществе углей различной катагенетической превращенности (различной стадии углефикации).

На рис. 67 дано относительное распределение нормальных алканов, выделенных из гумусовых углей различных этапов метаморфизма. (Для сравнения приведены данные по нормальным алканам, выделенным из торфа.)

Хорошо заметно, как по мере увеличения степени катагенеза происходят смещение концентрационного максимума в сторону

более легких нормальных алканов и одновременное уменьшение $K_{\text{неч}}$, особенно заметное в ряду н.С₂₅—н.С₃₁. Увеличение концентрации более легких нормальных алканов хорошо заметно по коэффициенту $\Sigma \text{н.алканов } C_{19}-C_{24} / \Sigma \text{н.алканов } C_{19}-C_{31}$. Значение этого коэффициента меняется в весьма широких пределах: от 0,06 для ранних буроугольных стадий до 0,57 для угля стадий К. Характерным для буроугольных стадий является «провал» в концентрации нормальных алканов состава С₁₉—С₂₄. (В нефтях значение этого коэффициента колеблется в среднем в пределах 0,25—0,35.)

Столь же резко изменяется и $K_{\text{неч}}$. Наибольшее значение этого коэффициента характерно для нормальных алканов, выделенных из торфа, где $K_{\text{неч}} = 12,0$. В углях буроугольных стадий $K_{\text{неч}} = 1,6 \div 3,4$. Начиная со стадии Д и особенно со стадии Г, $K_{\text{неч}}$, как и в нефтях, приближается к 1.

Таким образом, «нефтяная стадия катагенеза» соответствует, как уже неоднократно указывалось, стадиям катагенеза Д—Г каменных углей. Изменение указанных выше коэффициентов связано не только с преобразованием нормальных алканов, имеющих в исходной органической массе. Большое значение имеет новообразование нормальных алканов, происходящее благодаря деструкции геополимеров — керогена. Это новообразование отражается и на большем относительном содержании нормальных алканов в углях соответствующих более глубоких стадий метаморфизма (Д—Г). Близкие результаты были получены в работах [1, 20], где приведены данные о распределении нормальных алканов в ряде образцов различной степени метаморфизма (начиная с торфа). Данные представлены как функция величины R^0 . Соответствующий материал помещен на рис. 68 [1].

Весьма характерным является также распределение изопреноидных алканов в различных углях. Только на относительно глубоких стадиях (Д—Г) характер распределения изопреноидов (преобладание фитана и особенно пристана) становится похожим на распределение тех же углеводородов в нефтях. Соответствующий материал приведен на рис. 69.

Отметим, что высокие значения соотношения пристан/фитан (2,3—5,6) наблюдаются обычно лишь в зрелых (каменных) углях. На буроугольной стадии это соотношение иногда равно 1,0—1,6.

По мере увеличения степени метаморфизма углей очень интенсивно меняется соотношение $\Sigma \text{изопреноидных алканов} / \Sigma \text{нормальных алканов}$. Соответствующий материал приведен на рис. 70. Хорошо видно, что максимум концентрации изопреноидов достигается на стадиях Д—Г, т. е. снова на стадии нефтяного окна.

Необычный вид кривой на рис. 70 объясняется тем, что на буроугольных стадиях изопреноидов очень мало (они появляются лишь на стадиях Б³), однако присутствуют нормальные алканы, находящиеся в исходном органическом веществе. Затем по мере увеличения степени катагенеза происходит образование изопреноидных и нормальных алканов, причем до стадий Д—Г образование изопреноидов идет относительно быстрыми темпами. На более глубоких стадиях

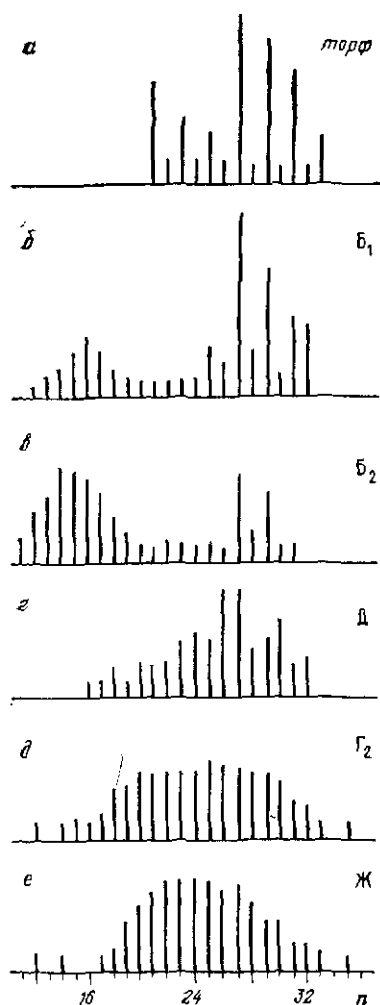


Рис. 67. Гистограммы распределения нормальных алканов в торфе и углях различных стадий углефикации (метаморфизма)

а — торф; б, в — бурые угли; г — д — каменные угли. На оси абсцисс указано число атомов углерода

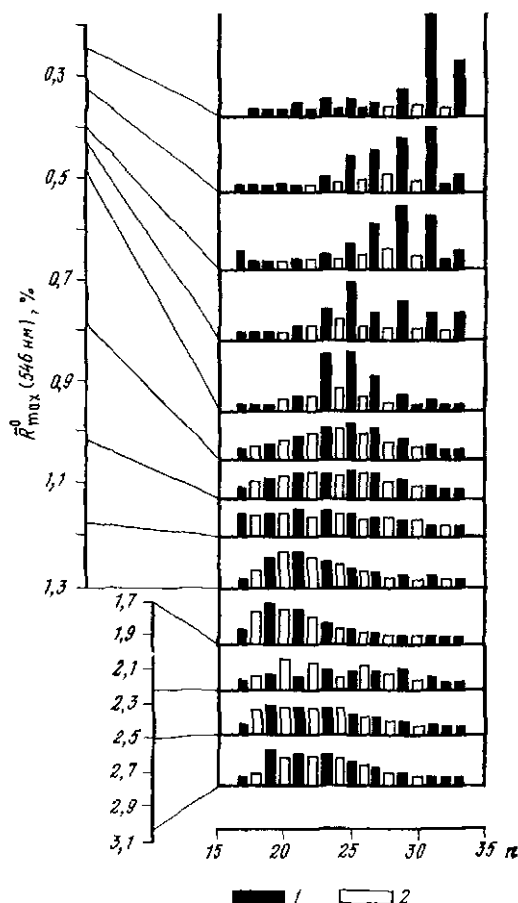


Рис. 68. Относительное распределение нормальных алканов в углях различных стадий углефикации и связь между составом алканов и величиной отражательной способности витринита (R^0)

1 — нечетные алканы; 2 — четные алканы

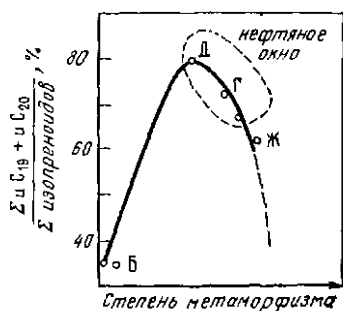


Рис. 69. Относительная концентрация пристана и фитага как функция степени метаморфизма углей

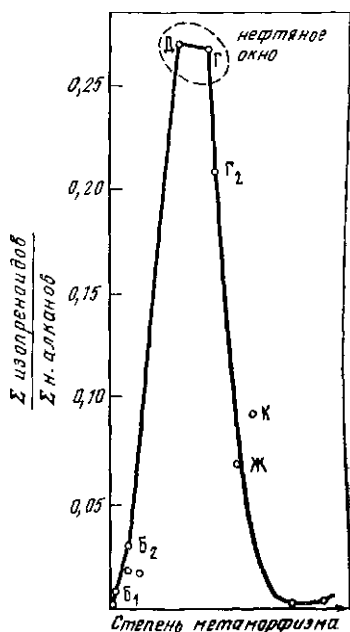


Рис. 70. Отношение суммарной концентрации изопrenoидов к суммарной концентрации нормальных алканов как функция степени метаморфизма углей

(К, Ж), видимо, более интенсивно протекает процесс образования нормальных алканов.

Отметим также близкие результаты, полученные Коннано в работе [21], посвященной различным аспектам созревания органической массы растительного происхождения (углей и лигнитов).

Дополнительные, весьма интересные данные, характеризующие стереохимические изменения полициклических молекул, были получены при изучении тритерпеноидных углеводородов, выделенных из углей различных стадий метаморфизма.

На рис. 71 приведены унифицированные хроматограммы (полученные методом хромато-масс-спектрометрии) смесей пентациклических углеводородов состава $C_{27}-C_{32}$, выделенных из углей различных стадий метаморфизма. Как показали исследования, все эти соединения можно разбить на три группы: 1) углеводороды с двойными связями; 2) углеводороды ряда гопана, имеющие бисложечскую (неустойчивую) 17β -конфигурацию, и 3) углеводороды ряда гопана, имеющие 17α -конфигурацию, характерную для нефтяных гопанов. По данным рис. 71 хорошо видно, что на бурогольных стадиях обычно присутствуют углеводороды всех трех указанных типов, в то время как для каменных углей (стадии Д и особенно Г) характерно наличие лишь 17α -гопанов, т. е. тех углеводородов, которые встречаются и в нефтях.

Поскольку исходный материал углей является сугубо континентальным, образованным высшими растениями, то состав тритерпеноидов здесь по сравнению с нефтями более разнообразен. Так, кроме гопанов (и гопенов) $C_{27}-C_{32}$, по-прежнему являющихся основными

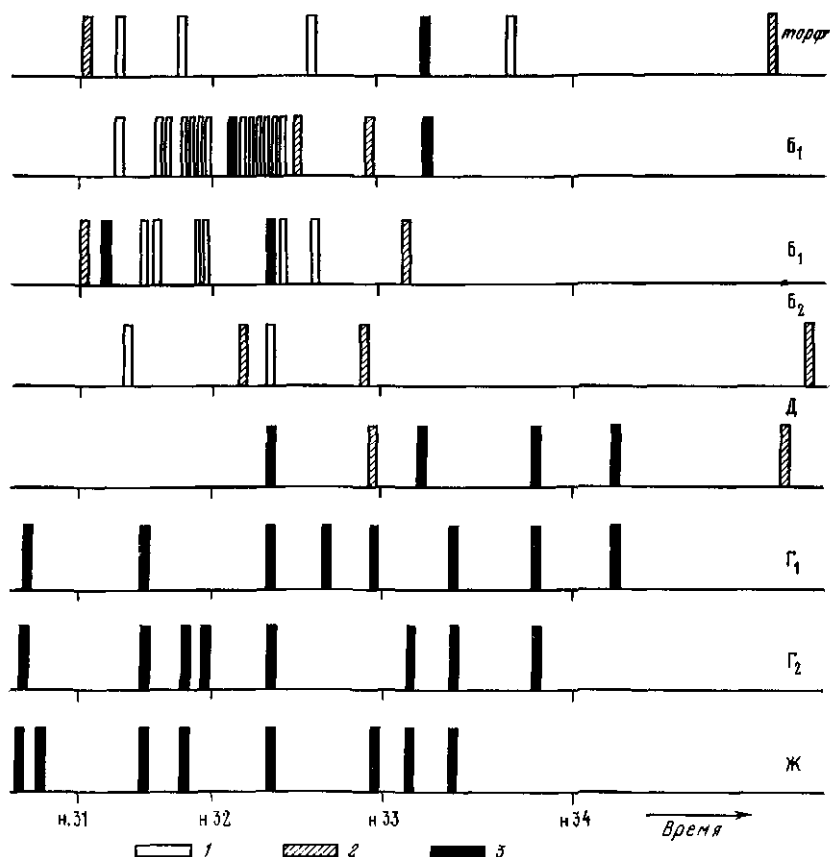
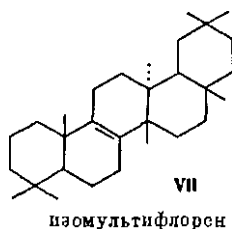
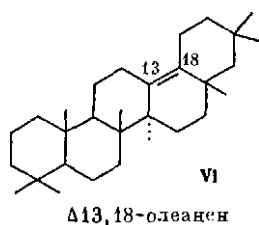


Рис. 71. Унифицированные хроматограммы пентациклических углеводородов ряда гопана $C_{27}-C_{33}$ в торфе и гумусовых углях различных стадий метаморфизма: 1 — непредельные углеводороды, 2 — биологические гопаны ($17\beta H, 21\beta H$), 3 — нефтяные гопаны ($17\alpha H, 21\beta H$).

На оси абсцисс указаны места элюирования нормальных алканов

тритерпеноидами, были идентифицированы $\Delta^{18,19}$ -олеанен, $\Delta^{13,18}$ -олеанен (VI), изомультифлорен (VII), а также их насыщенные аналоги. Строение этих углеводородов приведено ниже.



Таким образом, процессы катагенного созревания органических молекул по своей природе едины как для нефтей, так и для углей.

Однако углеводороды нефти по своему составу соответствуют достаточно глубокой и весьма узкой по диапазону степени метаморфизма исходных органических молекул.

Рассмотрим теперь конкретные результаты опытов по лабораторному моделированию процессов нефтеобразования. Все эти реакции обычно проводились в присутствии глин — наиболее вероятных катализаторов синтеза нефтяных углеводородов в природе.

ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ НЕФТЕОБРАЗОВАНИЯ

(алюмосиликаты как катализаторы)

На особую роль глин как катализаторов этого процесса впервые указал наш известный физикохимик А. В. Фрост [22]. Еще в 1946 г. им были четко сформулированы основные типы реакций органических соединений (возможных предшественников нефтяных углеводородов), которые катализируются алюмосиликатами. С тех пор были проведены обширные исследования по моделированию естественных процессов нефтеобразования в лабораторных условиях. Результаты этих работ достаточно хорошо освещены в известных монографиях и статьях [23—27]. Поэтому здесь мы остановимся лишь на некоторых наиболее интересных моментах этих исследований, а главное внимание уделим новым работам в этой области, а также механизму реакций нефтеобразования.

Что же представляют собой реакции образования нефтяных углеводородов? Наиболее важными моментами здесь являются: потеря функциональных групп (кислотных, спиртовых, кетонных и пр.) в исходных биологических молекулах; перераспределение водорода, приводящее к получению насыщенных углеводородов алифатического и алициклического рядов; реакции деструкции и реакции образования ароматических соединений. Добавим, что все эти превращения должны протекать при температурах, лежащих в пределах 100—200° С. Совершенно ясно, что эти процессы могут быть в основном каталитическими и что единственным реальным природным объектом, способным катализировать все эти реакции, являются алюмосиликаты [23].

Особенно велика и оригинальна роль алюмосиликатов в осуществлении процессов перераспределения водорода и одновременном низкотемпературном образовании насыщенных и ароматических углеводородов. Подробно механизмы таких реакций были изложены нами в монографии [24].

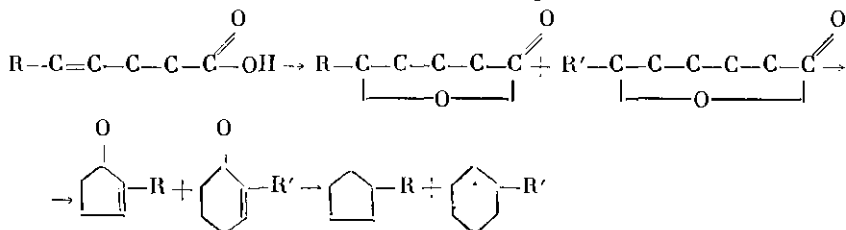
Алюмосиликатные катализаторы благодаря своей изомеризационной активности способны образовывать большое число структурно и стереохимически измененных углеводородов, столь широко представленных в нефтях. Эти катализаторы могут в ряде случаев сохранять без изменений реликтовые структуры, так как процессы изомеризации и деструкции протекают в основном в соединениях, имеющих кратные связи и обладающих поэтому значительно большей реакцион-

ной способностью в превращениях, которые протекают по карбоний-ионному механизму. В то же время образующиеся насыщенные углеводороды малореакционноспособны и сохраняют свое строение.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Жирные кислоты являются одним из важнейших классов органических соединений — источников углеводов нефтей. Большие работы в этом направлении были выполнены в Советском Союзе под руководством А. И. Богомолова. Собственно говоря, жирные кислоты и жирные спирты — основные поставщики алканов и неразветвленных углеводных цепей цикланов, столь широко представленных в нефтях. Образование алифатических углеводов будет рассмотрено несколько позже, здесь же остановимся на одном из необычных направлений в превращении непредельных жирных кислот, а именно на механизме реакций гидратационной циклизации. Реакции эти подробно изложены в монографиях [25—27].

Превращения непредельных жирных кислот приводят к образованию широкой гаммы алканов, цикланов и аренов. Так, например, из олеиновой кислоты была при 250° С получена смесь (1 : 1) насыщенных и ароматических углеводородов, масс-спектральный анализ которой приведен в табл. 50. Как видно из этой таблицы, процессы циклизации непредельных кислот протекают с образованием не только моноциклов и монокленов, но и би- и трициклических углеводородов. Исследование продуктов реакции, а также промежуточно образующихся соединений показало, что основным процессом здесь является дегидратационная циклизация, проходящая по схеме: кислота → лактон → кетон → углеводороды.



Образование алкилциклогексанов, а также метилалкилциклогексанов из олеиновой и стеариновой кислот отмечено также в работе [28].

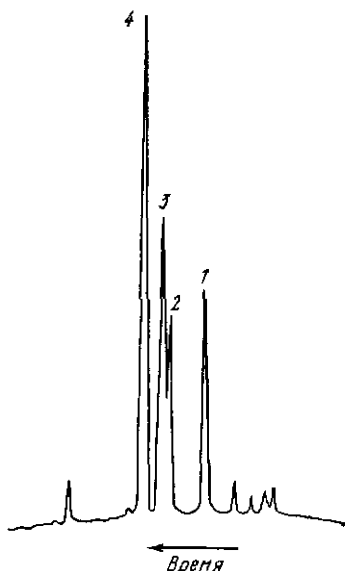
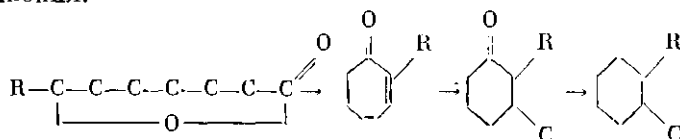


Рис. 72. Хроматограмма смеси алкил- и метилалкилбензолов C_{18} , полученных при термодекатализе олеиновой кислоты
1 — 1-метил-3-ундецилбензол, 2 — 1-метил-4-ундецилбензол, 3 — додецилбензол, 4 — 1-метил-2-ундецилбензол

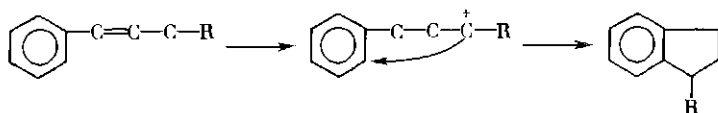
Таблица 50. Состав углеводородов, образующихся из олеиновой кислоты (фракция 200—325° С) (в %)

Типы углеводородов	Содержание, %	Типы углеводородов	Содержание, %
Насыщенные углеводороды		Ароматические углеводороды	
Алканы	41,6	Алкилбензолы	32,1
Моноциклические нафты	29,5	Инданы (тетралины)	37,9
Бикциклические нафты	17,1	Дипафенобензолы	15,0
Трициклические нафты	7,6	Нафталины	3,5
Тетрациклические нафты	4,2	Аценафты	0,8
Σ	100	Фенантроны	4,5
		Нафтофенантроны	2,1
		Пирены	4,1
		Σ	100

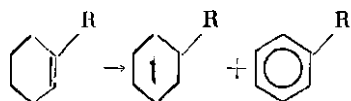
На рис. 72 приведена хроматограмма смеси ароматических углеводородов состава C_{18} , полученных из олеиновой кислоты в присутствии алюмосиликатов. Из хроматограммы видно, что преобладают метилакилбензолы, причем особенно велика концентрация орто-дизамещенного изомера. Это достаточно хорошо коррелирует с относительно высокой концентрацией в нефтях орто-метилакилбензолов, что было отмечено в главе 4. Образование метилакилциклогексанов и метилакилбензолов связано, видимо, с промежуточным образованием лактонов с большим циклом, при изомеризации которых (или изомеризации образующихся углеводородов) и получают эти соединения:



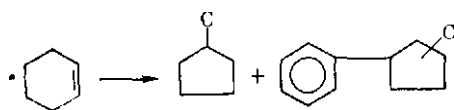
Образование углеводородов ряда индана протекает, скорее всего, через стадии образования алкилбензолов по схеме



В то же время механизм образования алкилциклогексанов из насыщенных кислот пока еще не ясен. Ароматические углеводороды образуются, как уже указывалось, за счет реакций перераспределения водорода, протекающих по схеме:



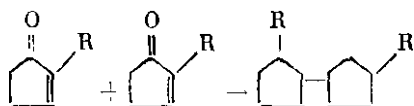
Однако для успешного протекания этих реакций необходима достаточно большая молекулярная масса исходного циклана. Так, превращение циклогексена в этих условиях выглядит следующим образом:



и продукты реакции почти не содержат бензола и циклогексана. Таким образом, ароматизация иногда протекает только после полимеризации части исходного циклана. Интересно также, что насыщение за счет переноса водорода (ионное гидрирование) происходит здесь только в метилциклопентене, т. е. в углеводороде, способном к образованию устойчивого третичного иона карбония. Ароматизация более высокомолекулярных соединений, например стеренов, протекает и в «мономерной» форме (см. далее).

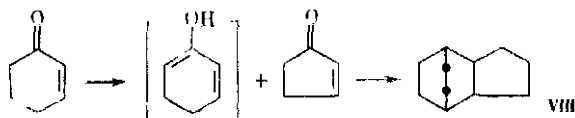
Протекающие параллельно реакции деструкции и полимеризации создают всю гамму алифатических, циклических и ароматических углеводородов состава $C_6 - C_{15}$, которые обычно и образуются при контакте жирных кислот с алюмосиликатами.

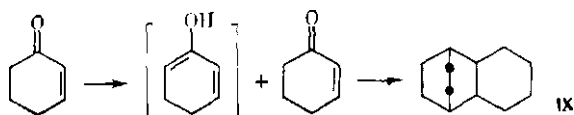
Особый интерес представляет схема образования би- и трициклических углеводородов. Специальное исследование, проведенное с алкилциклопентенонами и алкилциклогексенонами, показало, что эти соединения при воздействии алюмосиликатов подвергаются конденсации кротонового типа с образованием углеводородов ряда дициклогексана (или дициклопентила).



Как известно, сочлененные углеводороды могут быть легко изомеризованы в гомологи декалина [26].

Кроме бициклических углеводородов, в продуктах реакции присутствует до 20% трицикланов. Эти углеводороды, вероятно, могут образоваться в результате диклизации по реакции Дильса—Альдера. Исследование, проведенное на смеси циклопентенона и циклогексенона, показало, что, кроме бициклических углеводородов, в продуктах реакции присутствует смесь трицикло(5,2,2,0^{2,6})ундекана (VIII) и трицикло(6,2,2,0^{2,7})додекана (IX), образующихся по следующей схеме:

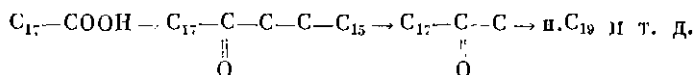




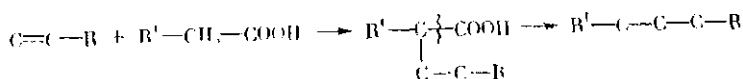
Углеводороды VIII и IX могут рассматриваться как реакционно-способные протоадамantanовые структуры (см. главу 3). (Интересно, что не было обнаружено трициклических углеводородов, соответствующих енольной форме циклопентенона.)

ОБРАЗОВАНИЕ АЛКАНОВ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

Процесс образования нормальных алканов в нефтях достаточно сложен. Обычно считается, что основной реакцией является декарбоксилирование жирных кислот. Не вызывает сомнений то, что такая реакция протекает при контакте насыщенных кислот с алюмосиликатами. Это, в частности, было доказано опытами с бегеновой и стеариновой кислотами [1, 27, 29, 30]. Однако даже в этих весьма простых опытах, кроме обычного декарбоксилирования, происходят и другие реакции, следствием которых является образование не только соответствующего нормального алкана, но и целой серии нормальных алканов как большей, так и меньшей молекулярной массы. На рис. 73 приведена хроматограмма смеси нормальных алканов, выделенных из продуктов превращения стеариновой кислоты на алюмосиликате. Кроме н.гептадекана (70%), получены алканы иной молекулярной массы, без преобладания нечетных (или четных) углеводородов. Наиболее интересно здесь образование углеводородов C_{19} и выше, которые получаются в результате кетонизации части кислоты с образованием стеарона. В дальнейшем стеарон подвергается деструкции и восстановлению и образуются различные углеводороды.



Таким образом, кроме прямого декарбоксилирования, протекают и иные реакции, благодаря чему состав образующихся нормальных алканов достаточно сложен. Вероятным является также свободнорадикальное присоединение α -олефинов к кислотам с последующим (уже более легким) декарбоксилированием α -алкилзамещенных кислот [31]:



Поскольку реагирующие олефины представлены серией гомологов, то этот процесс приводит к получению равностатистической смеси четных и нечетных нормальных алканов.

Имеются также указания [4], что при контакте жирных кислот с карбонатом кальция протекают реакции деструкции β -C—C-связи

зи, ведущие к образованию четных нормальных алканов из четных жирных кислот.

Таким образом, существует целый ряд превращений, приводящих к выравниванию концентраций четных и нечетных нормальных алканов. Кроме того, в процессе созревания нефти протекают всевозможные реакции деструкции длинных алифатических цепей (см. главу 6), следствием которых также является образование равных количеств четных и нечетных алканов. Поэтому неудивительным является отсутствие в таком каталитически зрелом объекте, каким является нефть, заметного преобладания четных или нечетных нормальных алканов. Подробности процесса образования нормальных алканов из жирных кислот и математическая обработка этих реакций рассмотрены в обзоре [32].

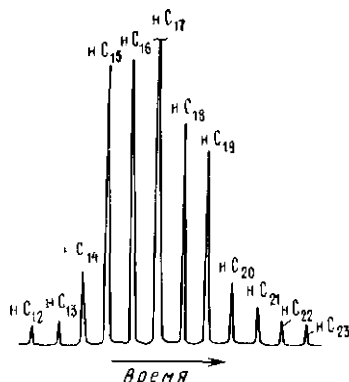
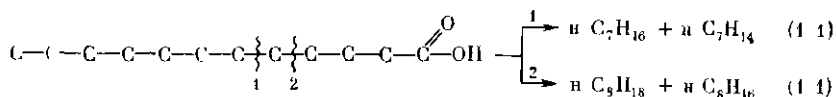


Рис. 73. Хроматограмма смеси нормальных алканов, полученных при термокатализе стеариновой кислоты

ОБРАЗОВАНИЕ АЛКАНОВ РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

Образование разветвленных алканов (не изопреноидного типа строения) является в химическом отношении несколько более сложным процессом, чем образование нормальных алканов, хотя обе эти реакции тесно между собой связаны. Можно отметить два основных источника возникновения разветвленных алканов. Первый из них (менее важный) — это изо- и антеизокислоты, превращение которых по схемам, аналогичным схемам превращений неразветвленных насыщенных кислот, будет приводить к 2-метил- и 3-метилалканам. Второй, более важный источник образования разветвленных алканов — это гомологическая деструкция алифатических цепей жирных кислот с образованием алкенов-1 и их дальнейшие превращения.

В этих реакциях вначале равновероятно протекает образование как насыщенных, так и ненасыщенных углеводородов, в результате чего будет получаться равностатистическая смесь нормальных алканов и алкенов-1 различной молекулярной массы:



Дальнейшая судьба образующихся нормальных алканов и алкенов различна. В то время как алканы непосредственно переходят в нефть, алкены как весьма реакционноспособные соединения претерпевают под каталитическим воздействием алюмосиликатов ряд превращений, результатом которых является образование смеси разветвленных алканов [24, 33] (см. далее превращение додецена-1).

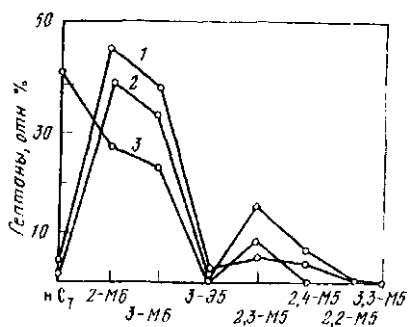
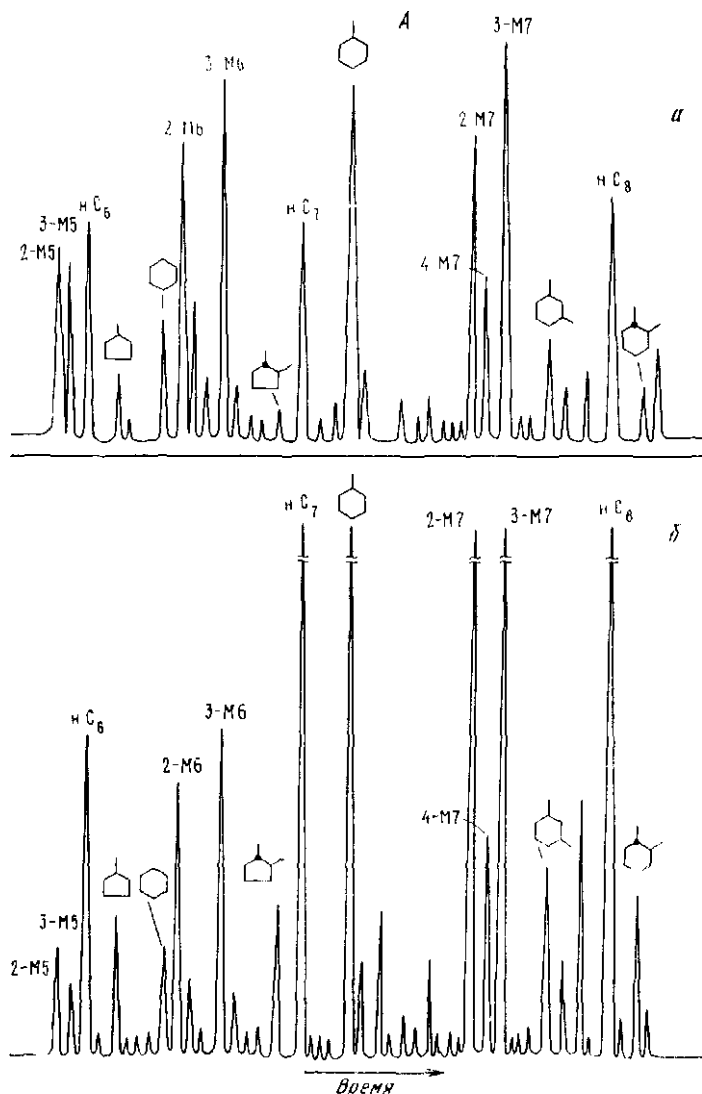


Рис. 74. Распределение гептанов в смеси продуктов термokatализа

1 — олеиновой кислоты, 2 — гептена-1, 3 — стеариновой кислоты. 2-M6: 2-метилгексан; 2,4-M5: 2,4-диметилпентан, 3-Э5: 3-этилпентан и т. д.

Рис. 75. Хроматограммы смесей насыщенных углеводородов C_6-C_8 , полученных при термokatализе жирных кислот и выделенных из нефтей

A: а — получены из стеариновой кислоты, б — выделены из сургульской нефти (A³).



На рис. 74 и 75, а также в табл. 51 и 52 приведены результаты опытов по моделированию процессов образования легких углеводородов нефтей на основе стеариновой и олеиновой кислот. Реакции проведены в замкнутом объеме при 250° С. Бензины, полученные из кислот, содержали также значительные количества цикланов (со-

Рис. 75 (окончание)

Б: а, — получены из олеиновой кислоты; б — выделены из старогрозненской нефти (А²). Капиллярная колонка 100 м, сквтан; линейное программирование температуры 50° → 1°/мин

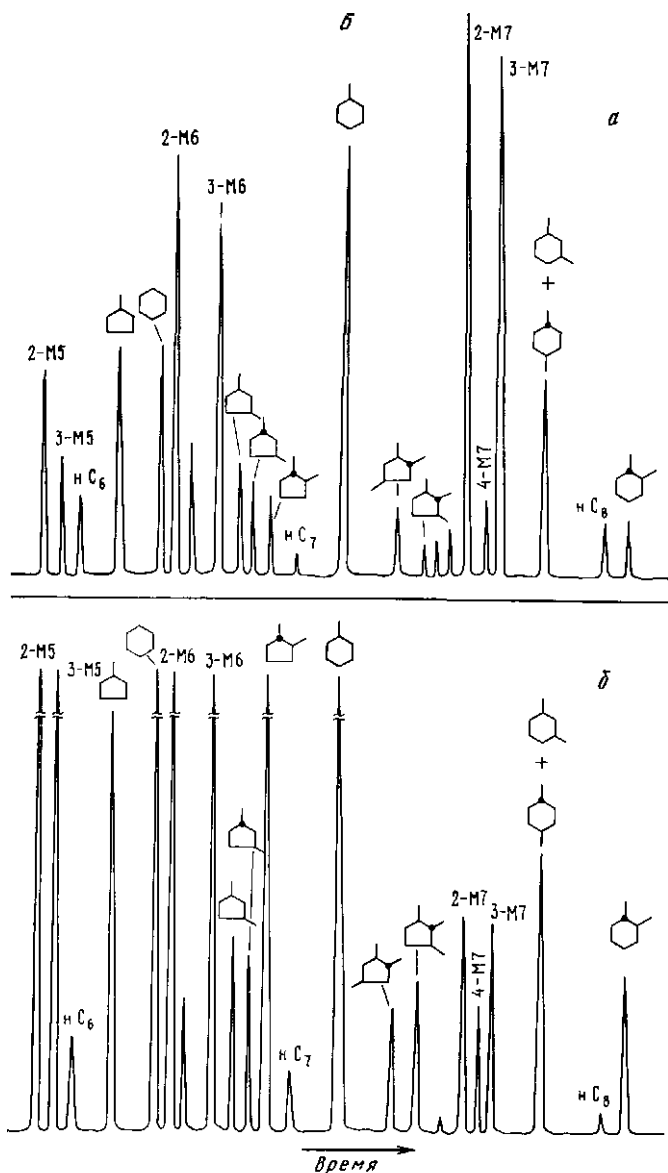


Таблица 51. Относительное распределение изомерных октанов в смеси продуктов термокатализа и нефтях (в %)

Углеводород	Продукты термокатализа		Нефть	
	олеиновой кислоты	стеариновой кислоты	старогрозненская, А ²	грозненская парафинистая, А ¹
н.Октан	4	32	4,3	43,3
2-Метилгептан	30	21	31,3	23,8
3-Метилгептан	29	27	22,6	14,0
4-Метилгептан	6,5	7	13,7	5,8
∑ монометилзамещенных	65,5	55	67,6	43,6
2,5-Диметилгексан	12,5	4	8,6	4,0
2,4-Диметилгексан	13,5	3	8,7	4,0
2,3-Диметилгексан	4,0	4	3,1	2,0
3,4-Диметилгексан	0,5	2	—	1,1
∑ диметилзамещенных	30,5	13,0	20,4	11,1
∑ gem-замещенных	Следы	Следы	7,9	2,0

Таблица 52. Относительное распределение изомерных нонанов в смеси продуктов термокатализа и нефтях (в %)

Углеводород	Продукты термокатализа		Нефть	
	олеиновой кислоты	стеариновой кислоты	старогрозненская, А ²	грозненская парафинистая, А ¹
н. Нонан	3	28	5,2	34,4
2-Метиллоктан	27	22	11,3	10,3
3-Метиллоктан	19	20	15,3	9,7
4-Метиллоктан	8	5	8,3	6,7
∑ монозамещенных	54	47	34,9	26,7
2,2-Диметилгептан	0,5	Следы	3,4	1,6
3,3-Диметилгептан	1,5	Следы	1,6	2,4
2,3-Диметилгептан	6,0	4	20,3	12,0
2,4-Диметилгептан	7,0	3	6,1	3,0
2,5-Диметилгептан	16,0	11	6,7	3,7
2,6-Диметилгептан	8,0	7	14,6	10,0
3,5-Диметилгептан	2	Следы	5,0	1,7
3,4-Диметилгептан	2	Следы	Следы	2,5
∑ дизамещенных	43	25	57,7	36,9

отношение цикланы/алканы = 1 : 1). Состав цикланов, образующихся по рассмотренной выше схеме циклизации непредельных кислот, приведен на рис. 75. Можно отметить образование в основном тех же цикланов C_6 — C_8 , которые обычно присутствуют в нефтях.

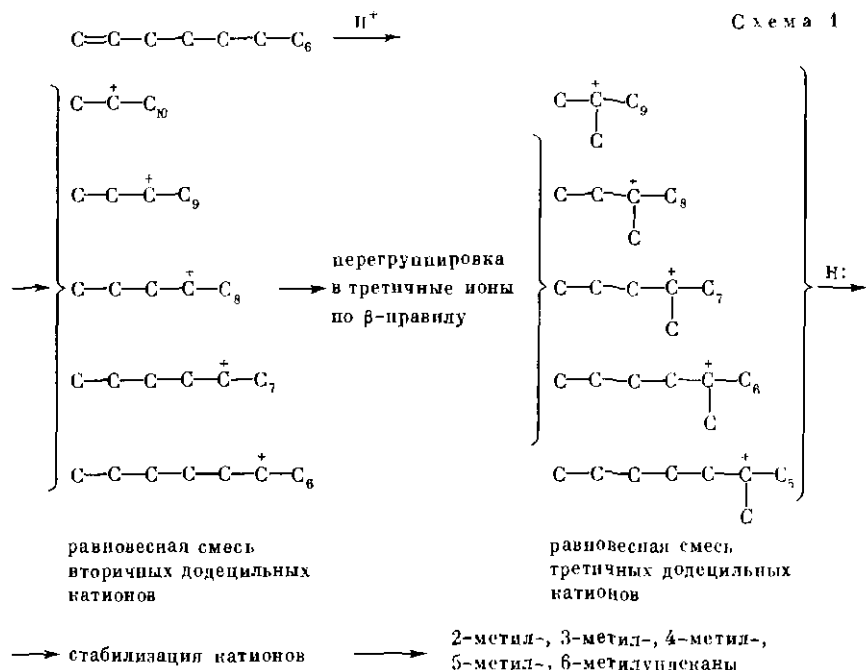
Бензины из жирных кислот напоминали по своему составу бензины нефтей категории А, причем из стеариновой кислоты образовались смеси, близкие к бензинам нефтей типа A^1 , в то время как из олеиновой кислоты получались легкие углеводороды, подобные бензинам нефтей типа A^2 . В табл. 51 и 52 проведены соответствующие сопоставления.

Из данных рис. 74 видно, что составы гептанов, образовавшихся из гептена-1 и из олеиновой кислоты, достаточно хорошо коррелируют друг с другом. Неплохая корреляция наблюдается и между составом бензинов, образовавшихся из различных кислот, и составом бензинов нефтей A^1 и A^2 (см. табл. 51 и 52). Однако надо иметь в виду, что в смеси продуктов превращения кислот по понятным причинам отсутствуют реликтовые структуры, в частности *гем*-замещенные и изопреноидные углеводороды.

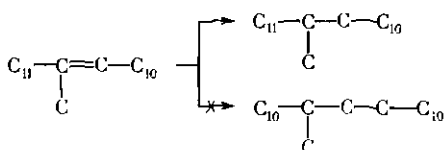
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ И КИНЕТИЧЕСКИ КОНТРОЛИРУЕМЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

На рис. 76 сопоставлены составы смесей додеканов, выделенных из нефти и полученных из додецена-1. Видно, что состав додеканов, полученных из нефти, весьма близок к составу углеводородной смеси, образовавшейся из додецена-1 при термокатализе в присутствии алюмосиликатов. На этом же рисунке приведена хроматограмма равновесной смеси додеканов (отдельно для моно- и для дизамещенных структур). На первый взгляд может показаться, что нефтяные углеводороды одинаковой степени замещения находятся в состоянии равновесия. Однако на самом деле равновесие это кажущееся, так как изомерный состав додеканов формировался на стадии превращения додецена-1 по термодинамически контролируемому механизму. Находящиеся же в нефтях другие реликтовые углеводороды, такие, как изопреноидные алканы, 2,3-диметилалканы, присутствуют в концентрациях, превышающих равновесные, хотя по своим параметрам вполне могли бы изомеризоваться в другие структуры. Высокие концентрации реликтовых углеводородов в нефтях являются следствием реакций, протекающих уже по кинетически контролируемому механизму, т. е. с сохранением особенностей строения исходных молекул. Поэтому полного равновесия в нефтях, как уже неоднократно указывалось, нет, а существуют лишь определенные группы изомеров, образовавшихся по термодинамически контролируемому механизму, причем эти углеводороды существуют наряду с реликтовыми структурами, получившимися иным путем. Достижение равновесия между монометилалканами является следствием быстрых перегруппировок катионов (в данном случае додецильных), протекающих по согласованной схеме, или, что то же самое, является следствием быстрой миграции кратной связи в углеродной цепи исходного

олефина. Механизм одновременного образования смеси (близкой к равновесной) метилзамещенных алканов (на примере додецена-1) можно представить следующим образом (схема 1).



Интересно, что при насыщении (за счет перераспределения водорода) разветвленных алкенов одновременный сдвиг метильных радикалов не наблюдался:



Благодаря устойчивости третичного карбкатиона непредельные углеводороды этого строения непосредственно превращаются в соответствующие алканы. Очевидно, это обстоятельство способствовало сохранению 12- и 13-метилалканов в некоторых нефтях (см. главу 2).

Приведенные примеры показывают, что для суждения о состоянии равновесия между изомерами мало знать только их равновесные соотношения. Необходимо также учитывать источники и пути образования нефтяных углеводородов.

Для оценки температуры нефтеобразования, которую в принципе можно определить по составу изомеров, образовавшихся по термодинамически контролируемому механизму (по равновесным соотно-

шениям), необходим ряд условий. Во-первых, нужно, чтобы имелись достоверные данные о концентрациях рассматриваемых изомеров (в условиях равновесия) в достаточно широком температурном интервале. Во-вторых, необходимо, чтобы K_p между рассматриваемыми углеводородами заметно изменялась с температурой. В-третьих, обязательным условием является однозначный количественный анализ концентраций этих изомеров, лучше всего методами ГЖХ. И последнее, наиболее важное и наиболее трудновыполнимое условие: необходимо, чтобы образовавшиеся по термодинамически контролирующему механизму равновесные смеси изомеров не обогащались бы каким-нибудь из изомеров благодаря реакциям термического распада высокомолекулярных углеводородов. С этих позиций низкомолекулярные углеводороды следует признать малоудачными объектами, так как их состав непрерывно изменяется за счет продуктов деструкции высших углеводородов нефтей (см. главу 6). Более надежны в этом аспекте высококипящие углеводороды, однако здесь уже исследователь наталкивается на ряд серьезных затруднений чисто аналитического плана.

Составы смесей монозамещенных алканов, образующихся при 200° С под влиянием алюмосиликатов из додецена-1 и гексадецена-1, приведены в табл. 53.

Таким образом, в качестве источника разветвленных алканов неф-

Рис. 76. Хроматограммы смесей разветвленных додеканов

а — получены при термокатализе додецена-1, б — выделены из сургутской нефти, в — равновесная смесь метилундеканов и диметилдеканов. Цифры показывают положение метильных заместителей. Пунктиром отмечены пики, принадлежащие цикланам.

Капиллярная колонка 50 м, сквалан, 90° С

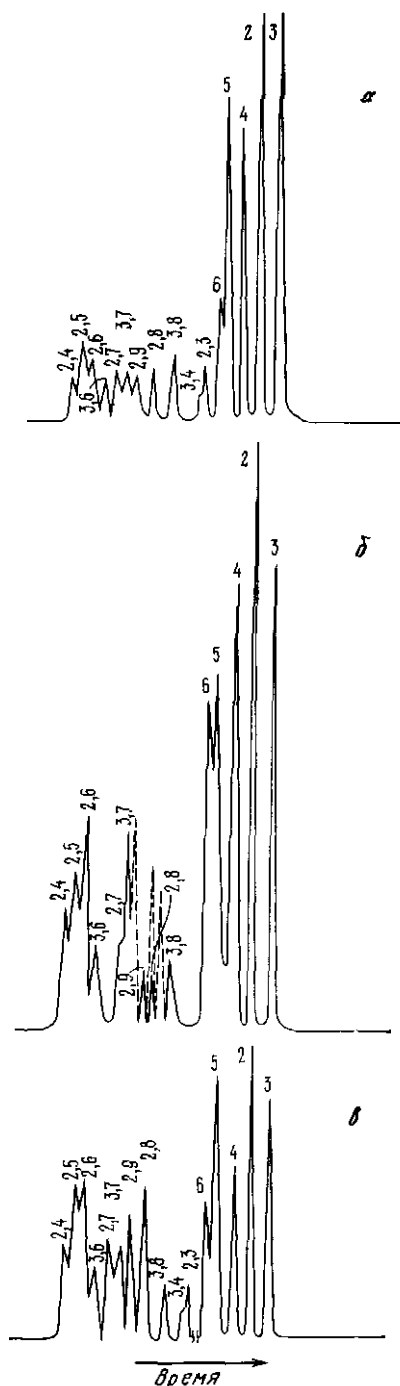


Таблица 53. Относительное распределение метилзамещенных алканов C_{12} и C_{16} в смеси продуктов термokatализа и нефтях (в %)

Углеводороды	Продукты термokatализа		Углеводороды нефти	
	додецена-1	гексадецена-1	C_{12}	C_{16}
2-Метилалканы	27	23	30,0	33
3-Метилалканы	28	25	22,2	26
4-Метилалканы	19	15	19,1	10
5-Метилалканы	19	16	15,2	16
6-Метилалканы	7	21	13,5	15
7-Метилалканы	—		—	
8-Метилалканы	—		—	

Примечание. Соотношения суммы моно- и суммы диметилзамещенных алканов состава C_{12} в обеих смесях оказались близкими, т.е. 68/32 в продуктах термokatализа и 77/23 в нефти.

тей могут рассматриваться α -олефины, образующиеся при де-струкции длинных алифатических цепей молекул жирных кислот или алкилцикланов.

Кроме того, значительная часть разветвленных алканов представлена реликтовыми структурами, образовавшимися из различных изопреноидов. Некоторая часть разветвленных алканов генетически, видимо, связана с разветвленными жирными кислотами.

До настоящего времени невыясненным остается происхождение большого числа *гем*-замещенных алканов в нефтях категории Б (обычно им сопутствуют и *гем*-замещенные цикланы). Можно только предположить, что такие структуры являются продуктами де-струкции стеранов и голанов, имеющих в своем составе большое число *гем*-замещенных группировок (характерно, что высокий процент *гем*-замещенных алканов и цикланов в бензинах наблюдается только для углеводородов состава C_6-C_9). Возможно также, что высокая концентрация этих соединений связана с их накоплением в результате биологического разрушения менее разветвленных углеводородов (см. главу 6).

В то время как алкены в присутствии алюмосиликатов превращались в углеводороды алифатического ряда, несколько неожиданно явилось превращение диенов в тех же условиях. При воздействии алюмосиликатов на нонандиол-1,9 (250° С) была получена смесь насыщенных углеводородов, состоящая из 60% разветвленных нонанов и 40% цикланов C_9 . Среди нонанов присутствовали главным образом монометилзамещенные углеводороды (80%), и лишь 20% нонанов имели два метильных заместителя (в основном 2,5-диметилгептан). Цикланы C_9 были представлены главным образом *n*-пропилциклогексаном (~50%) и смесью метилэтилциклогексанов. Так как α , ω -гликоли найдены в керогеновой матрице, то данное исследование указывает на еще один вероятный источник образования циклических углеводородов нефти.

ОБРАЗОВАНИЕ ИЗОПРЕНОИДНЫХ АЛКАНОВ

Как уже неоднократно указывалось, основным источником изопреноидных углеводов нефтей считается неопределенный спирт фитол. Предполагаемая схема каталитических превращений фитола была приведена в работах [34—36].

В работе [34] смесь фитола и алюмосиликатного катализатора (1 : 1) нагревалась при 200° С в течение 50 час. Заметное количество фитана образовалось уже в первые часы эксперимента (фитол к этому моменту уже исчез из смеси продуктов реакции). После 10 час. нагревания, кроме фитана был обнаружен изопреноид состава C_{14} (2,6,10-триметилундекан). Затем в смеси продуктов реакции появились изопреноидные алканы состава C_{15} , C_{16} , C_{18} и пристан. Полученная в конечном итоге смесь углеводов, имевшая значительный диапазон температуры кипения, содержала также большое количество циклических соединений. По данным масс-спектрального анализа в полученной смеси было: 63,6% алканов, 26,4% моно-, 4,7% би- и 5,3% три- и тетрациклических нафтен. По-видимому, нафтенy возникли в результате реакций циклодимеризации по Дильсу—Альдеру первоначально образующегося фитадиена. Концентрация индивидуальных изопреноидных алканов достигала всего лишь 6%. Более высокие выходы изопреноидных алканов (11%) были получены в том случае, если фитол был разбавлен (1 : 10) олеиновой кислотой. Разбавление фитола приближает моделирование реакции образования изопреноидных алканов к естественным процессам и уменьшает бимолекулярный процесс циклодимеризации. Интересно, что в этом случае в смеси продуктов реакции наблюдалось иное соотношение пристан/фитан. В табл. 54 приведены данные по распределению изопреноидных углеводов в проведенных опытах.

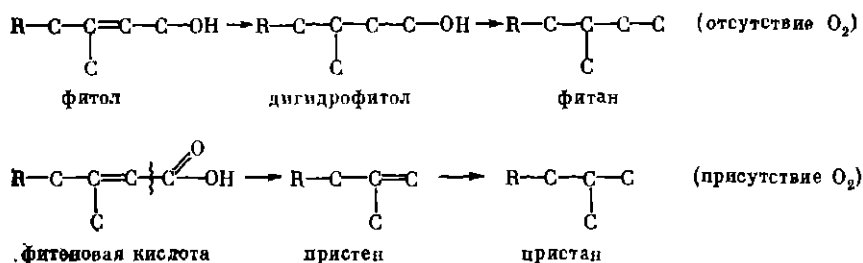
Следует отметить, что пристан образуется обычно как бы с некоторой задержкой, т. е. на более поздних стадиях. Этот процесс, видимо, имеет место и в реальных условиях нефтеобразования, так как преобладание пристана в генетически однотипных нефтях обычно наблюдается в катагенно более зрелых объектах (или, вернее, в нефтях, образовавшихся на более глубоких стадиях катагенеза керогена). Поскольку соотношение пристан/фитан является важным генетическим признаком, то необходимо коротко остановиться и на этом вопросе. По современным воззрениям [1], наиболее важную роль в превращении фитола играет восстановительная и окислительная обстановка в начальный период диагенеза [37]. В первом случае фитол восстанавливается в дигидрофитол, из которого затем получается фитан; во втором происходит окисление фитола в фитеновую кислоту и далее образование пристена и пристана. Эти превращения в общем виде представлены на схеме 2.

В работе [38] подробно изучен механизм низкотемпературного разложения фитола монтмориллонитом. В смеси продуктов реакции идентифицирована целая гамма соединений, включающих фитеновый и пристеновый альдегиды, кетоны C_{13} , C_{18} , изопреноидные кислоты, фитадиен, а также его димеры и тримеры. В образовании низко-

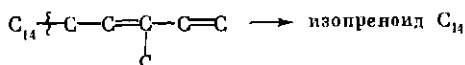
Таблица 54. Относительное распределение изопреноидных углеводородов в смеси продуктов термокатализа (в %)

Углеводород	Число атомов углерода	Продукты термокатализа	
		фитола	смеси фитола и олеиновой кислоты (1 : 10)
2,6,10-Триметилдодекан	14	17	1,2
2,6,10-Триметилдодекан (фарнезан)	15	8	5,8
2,6,10-Триметилтридекан	16	4	4,0
2,6,10-Триметилтетрадекан	17	—	—
2,6,10-Триметилпентадекан	18	13	2,8
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан (пристан)	19	11	41,4
2,6,10,14-Тетраметилгексадекан (фитан)	20	47	44,8

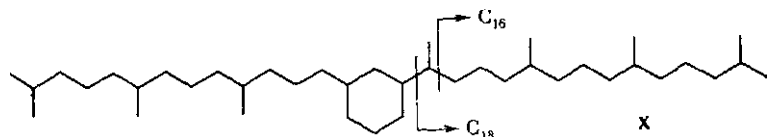
Схема 2



молекулярных изопреноидных алканов известную роль играют закономерности каталитического крекинга непредельных углеводородов в соответствии с карбоний-ионным механизмом согласно β -правилу.



Возможен также процесс деструкции алифатических цепей насыщенного димера фитадиена X (см. главу 3) с образованием изопреноидных углеводородов состава C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{18} .



Именно эти изопреноиды обычно образуются (в соотношении соответственно 32 : 36 : 17 : 15) при термической деструкции высокомолекулярных циклодимеров фитадиена. В то же время образование этим путем пристана и фитана, как и следовало ожидать, почти не наблюдается. (Получение изопреноидных алканов при крекинге высших нефтяных углеводородов будет рассмотрено в главе 6.)

Дополнительным источником изопреноидных алканов могут служить присутствующие в нефтях изопреноидные кислоты. В частности, из фитановой (3,7,11,15-тетраметилгексадекановой) кислоты через стадию кетонизации могут быть получены регулярные изопреноиды с числом атомов углерода, большим, чем C_{20} (вплоть до C_{30}). Характерно, что если из стеариновой кислоты в наибольших концентрациях (если не считать $n.C_{17}$) был получен n -нонадекан, то из фитановой кислоты по аналогичной схеме β -распада кетона следует ожидать образование изопреноида C_{21} , который, как было показано в главе 2, действительно присутствует в нефтях (среди изопреноидов выше C_{20}) в наиболее высоких концентрациях.

Значение высокомолекулярных изопреноидов нерегулярного строения в образовании изопреноидных алканов нефтей уже рассматривалось в главе 2.

РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ НАСЫЩЕННЫХ И МОНОАРОМАТИЧЕСКИХ СТЕРАНОВ

Изучению преобразований стеролов и станолов на ранних стадиях диагенеза посвящено в последние годы достаточно большое число работ (см., например, [38, 41]). Существуют различные взгляды на механизм реакций превращения стероидов. В литературе обсуждаются главным образом два фактора, преобразующие биологические молекулы в осадках. Это воздействие микроорганизмов и воздействие алюмосиликатов (глин). Ясно, что первый фактор имеет наиболее важное значение для понимания процессов, происходящих в диагенезе, тогда как воздействие алюмосиликатов, протекающее при повышенных температурах, относится к области катагенеза органического вещества. Не обсуждая здесь подробности работ, связанных с изучением воздействия микроорганизмов, укажем все же, что главной реакцией в диагенезе является восстановление стеролов в станолы [42, 43].

В работе [44] были подробно изучены реакции превращения стеролов (XI) и станолов (XII) на алюмосиликатах в температурном интервале $180-250^\circ C$. Наибольшее внимание уделялось изучению структуры и стереохимии образующихся углеводородных молекул. В качестве исходных соединений были использованы холестерин, холестеранол, эргостерин и ситостерин. Результаты опытов, проведенных с холестерином в различных условиях, помещены в табл. 55.

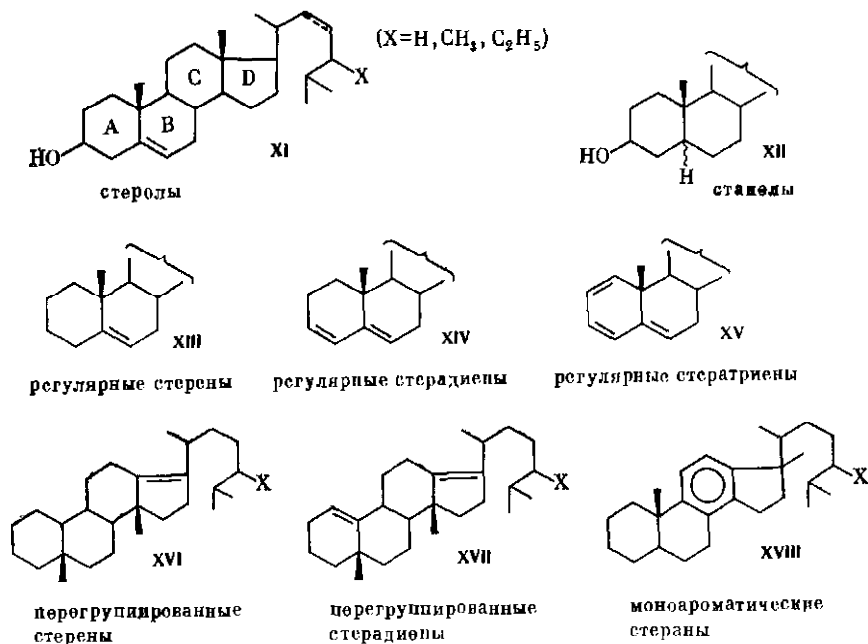
Основными углеводородами, которые неизменно образовывались во всех опытах, были: перегруппированные стеррадиены (XVII) (основной фрагментный ион с m/e 255), перегруппированные стерены (XVI) (основной фрагментный ион с m/e 257), регулярные стерены (XIII) (фрагментный ион с m/e 215), регулярные стеррадиены (XIV) (основной фрагментный ион с m/e 213) [41, 45], регулярные стератриены (XV) и моноароматические стераны (XVIII) (основной фрагментный ион с m/e 253). (Расположение кратных связей в диенах и триенах дается предположительно.) Из насыщенных углеводородов, образование которых в количестве 15—20% наблюдалось лишь в

Таблица 55. Состав углеводов, образующихся из холестерина в различных условиях

Холестерин/алюмосиликат	Время, часы	Относительное содержание, %						
		холестадисены и холестератриены *	холестены	перегруппированные углеводороды			моноароматические холестераны	α -, β -изо-холестаны
				холестадисены	холестены	холестаны		
Температура 180° С								
1 : 2	2	16	24	28	21	—	10	1
1 : 2	20	22	16	19	29	—	12	2
1 : 2	50	—	12	16	41	3	18	10
1 : 8	50	—	16	12	17	8	20	27
Температура 250° С								
1 : 2	2	33	19	3	6	—	37	2
1 : 8	2	29	31	2	4	—	32	2

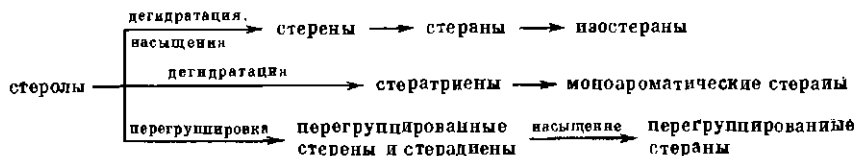
* Во всех опытах преобладали холестератриены, вероятно, в смеси с моноароматическими холестанами (с ароматическим кольцом А). В обоих случаях наиболее характерный пик с m/e 211

более жестких условиях, были определены α - и β -стераны (5α - и 5β , 14α , 17α , $20R$), перегруппированные стераны (13β , 17α , $20R$, $20S$), а также изостераны (14β , 17β , $20R$, $20S$).



Суммируя результаты опытов, приведенных в табл. 55, можно предположить следующую схему превращения стеролов (схема 3):

Схема 3



Как видно из приведенной схемы, стеролы претерпевают ряд превращений по параллельным направлениям, каждое из которых имеет несколько последовательных этапов.

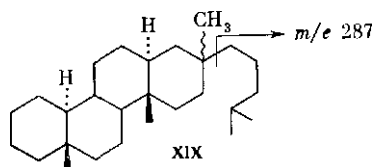
Весьма интересным представляется нам интенсивный процесс перераспределения водорода, протекающий с образованием из диенов (первичные неустойчивые продукты дегидратации стеролов) моноенов и триенов. Естественным продолжением этих реакций является образование стеранов и моноароматических стеранов.

Для понимания механизма формирования углеводородного состава нефтей важным является факт первичного (протекающего на ранних этапах катагенеза) образования углеводородов с перегруппированной структурой. Поскольку скелетная перегруппировка стеренов характерна лишь для ненасыщенных систем, последняя должна прекратиться после насыщения углеводородов посредством перераспределения водорода. Образование изостеранов, напротив, является уже вторичным процессом, протекающим и в насыщенных системах. Таким образом, соотношение изо/ α -стераны рассмотренное в главе 3, действительно является фактором, характеризующим глубину катагенного созревания нефтей.

Кроме подробно рассмотренных опытов с холестерином в работе [44], были проведены также опыты по превращению в тех же условиях эрго- и ситостеринов. В опытах с ситостерином были получены результаты, весьма схожие с результатами превращения холестерина. Эргостерин же превращался главным образом в соответствующий моноароматический стеран. Это не явилось полной неожиданностью, так как исходный продукт содержит, как известно, на две кратные связи больше, чем холестерин. Таким образом, присутствие в нефтях стеранов C_{28} связано, вероятно, с наличием кампестерина — стероида, являющегося метильным гомологом холестерина.

В заключение можно отметить, что образование в опытах сравнительно небольшого количества насыщенных углеводородов обусловлено высокой ненасыщенностью продуктов дегидратации холестерина (холестадиины). В то же время, если в процесс термokatализа вовлекать не холестерин, а холестеранол (т. е. насыщенный аналог), количество образующихся насыщенных углеводородов возрастает в несколько раз. Поскольку в нефтях, как известно, отсутствуют непредельные стероидные углеводороды, то предварительное микробиологическое восстановление (на этапе диагенеза) стеролов в станолы становится весьма вероятным и желательным процессом [46]. Ин-

интересно, что, кроме рассмотренных выше углеводов, в опытах с холестанолом были получены значительные количества D-гомодиастерана (XIX), легко определяемого по характерному фрагментному иону с m/e 287.



Таким образом, превращение стеролов (а также станолов) над алюмосиликатами приводит к получению всей гаммы соответствующих нефтяных углеводородов: α - и β -стеранов, изостеранов, перегруппированных стеранов, D-гомодиастеранов и моноароматических стеранов.

В этой главе основное внимание было уделено реакциям образования углеводородов нефти, протекающим по карбоний-ионному механизму. Однако имеются предположения о том, что превращения биоорганических молекул в нефтяные углеводороды протекают также и с участием свободных радикалов, в образовании которых определенную роль играет перестройка кристаллической решетки вмещающих пород. Свободнорадикальный механизм преобразования рассеянного органического вещества позволяет снизить вероятную температуру нефтеобразования до значений 20–50° С, что имеет немаловажное значение для построения различных генетических корреляций. Более подробно эти вопросы рассмотрены в монографии Галимова [47].

ЛИТЕРАТУРА

1. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
2. Горючие сланцы/Под ред. Т. Йена, Дж. Чилингаряна. Л.: Недра, 1980. 262 с.
3. Вассоевич Н. Б., Гусева А. Н., Лейфман Н. Е. Биогеохимия нефти. — Геохимия, 1976, № 7, с. 1075—1083.
4. Vleet E., Quinn J. Early diagenesis of fatty acids and isoprenoid alcohols in estuarine and coastal sediments. — Geochim. et cosmochim. acta, 1979, vol. 43, p. 289—303.
5. Philp R., Calvin M., Brown S., Yang E. Organic geochemical studies on kerosene precursors in recently deposited algae mats and oozes. — Chem. Geol., 1978, vol. 22, p. 207—231.
6. Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. Н., Лопатин Н. В., Чернышев В. В. Главная фаза нефтеобразования. — Вестн. МГУ. Сер. геол., 1969, № 6, с. 3—27.
7. Perregard G., Schiener E. Thermal alteration of sedimentary organic matter by a basalt intrusive (Kimmeridgian shales, Milne Land, East Greenland). — Chem. Geol., 1979, vol. 26, p. 331—343.
8. Hoering T. Olefinic hydrocarbons from Bradford, Pennsylvania crude oil. — Chem. Geol., 1977, vol. 20, p. 1—8.
9. Mackenzie A., Lewis C., Maxwell J. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France. IV. Laboratory thermal alteration studies. — Geochim. et cosmochim. acta, 1981, vol. 45, p. 2369—2376.
10. Monin J., Durand B., Vandenbroucke M., Huc A. Experimental simulation of

- the natural transformation of kerogen.— In: *Advances in organic geochemistry: Physics and chemistry of the Earth*. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979, vol. 12, p. 517—530.
11. Seifert W. Steranes and terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source rocks.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1978, vol. 42, p. 473—484.
 12. Seifert W., Moldovan J. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry.— In: *Advances in organic geochemistry: Physics and chemistry of the Earth*. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979, vol. 12, p. 229—237.
 13. Gallegos E. Terpane-sterane release from kerogen by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry.— *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, p. 1524—1528.
 14. Органическая геохимия: Пер. с англ./Под ред. Дж. Эглингтона, М. Марфи. Л.: Недра, 1974. 488 с.
 15. Конторович А. Э., Данилова В. П. Нефтеобразование в угленосных осадочных толщах (на примере мезозойских и палеозойских отложений юга Западной и средней Сибири).— *Тр. Сиб. науч.-исслед. ин-та геол., геоф. и минерального сырья*, 1973, вып. 167, с. 73—82.
 16. Родионова К. Ф., Максимов С. П., Телкова М. С., Ильинская В. В. К poznанию состава органического вещества углей различной степени метаморфизма.— *Тр. Всесоюз. науч.-исслед. геол. нефт. ин-та*, 1973, вып. 138, с. 175—183.
 17. Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Петров Ал. А. Закономерности в распределении нормальных и изопrenoидных алканов в углях различных стадий метаморфизма.— *Химия твердого топлива*, 1976, № 1, с. 106—110.
 18. Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Емец Т. П., Соколов В. Л., Петров Ал. А.— Закономерности распределения нормальных и изопrenoидных алканов в гумусовых углях.— *Химия твердого топлива*, 1978, № 1, с. 45—52.
 19. Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Петров Ал. А. Пентациклические углеводороды C₂₇—C₃₁ в бурых углях.— В кн.: *Накопление и преобразование органического вещества в современных и ископаемых осадках*. М.: Наука, 1978, с. 158—162.
 20. Leythaeuser D., Welte D. Relation between distribution of heavy n-paraffins and coalification in carboniferous coals from the Soar District, Germany.— In: *Advances in organic geochemistry*. Amsterdam: Pergamon press, 1968, p. 429—442.
 21. Connan J. Diagenese naturelle et diagenese artificielle de la matiere organique à éléments végétaux prédominants.— In: *Advances in organic geochemistry*. P.: Technip, 1973, p. 73—95.
 22. Фрост А. В. Роль катализа в образовании нефти в земной коре.— *Учен. зап. МГУ*, 1946, вып. 86, с. 4—12.
 23. Фрост А. В. Роль глин в образовании нефти в земной коре.— *Успехи химии*, 1945, т. 14, вып. 6, с. 501—509.
 24. Петров Ал. А. Каталитическая изомеризация углеводородов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 215 с.
 25. Андреев П. Ф., Богомолов А. И., Добрянский А. Ф., Карцев А. А. Превращение нефти в природе. Л.: Гостехиздат, 1958. 416 с.
 26. Петров Ал. А. Химия нафтенов. М.: Наука, 1971. 388 с.
 27. Соколов В. А., Вестужев М. А., Тихомолова Т. В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972. 276 с.
 28. Rubinstein J., Strausz O. Geochemistry of the thiourea adduct fraction from an Alberta petroleum.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, vol. 43, p. 1387—1392.
 29. Петров Ал. А. Химия алканов. М.: Наука, 1974. 243 с.
 30. Вассович Н. Б., Бураин Ю. К., Конюхов А. И., Карнышина Е. Е. Роль глин в нефтеобразовании.— *Сов. геология*, 1975, № 3, с. 15—29.
 31. Петров А. Д., Никишин Г. И., Огибин Ю. Н. Свободнорадикальное присоединение одноосновных кислот и их метиловых эфиров к α -олефинам.— *Докл. АН СССР*, 1960, т. 131, № 3, с. 580—583.
 32. Кoenigswalden K., Vайаер Д. Математическая модель геохимических процессов на примере образования n-алканов из жирных кислот.— В кн.: *Органическая геохимия: Пер. с англ. и фр.* М.: Недра, 1971, вып. 3, с. 245—276.

33. Богомолов А. И., Шиманский В. К. Происхождение легких метановых углеводородов нефтей в свете закономерностей их состава.— *Геохимия*, 1966, № 1, с. 115—121.
34. Пустильникова С. Д., Цедилина А. Л., Красаоченко М. И., Петров Ал. А. Образование изопреноидных углеводородов нефтей из фитола.— *Геология нефти и газа*, 1973, № 12, с. 56—59.
35. Maxwell J., Cox R., Ackman R., Hooper S. The diagenesis and maturation of phytol. The stereochemistry of 2,6,10,14-tetramethylpentadecane from an ancient sediment.— In: *Advances in organic geochemistry*. Hannover: Pergamon press, 1971, vol. 33, p. 277—291.
36. Brooks P., Maxwell J. Early stage fate of phytol in a recently-deposited lacustrine sediment.— In: *Advances in organic geochemistry*. P.: Technip, 1973, p. 977—991.
37. Welte D., Waples D. Über die Bevorzugung geradzahlicher n-Alkane in sedimentgesteinen.— *Naturwissenschaften*, 1973, Bd. 60, S. 516—517.
38. De Leeuw J., Correia V., Schenck P. On the decomposition of phytol under simulated geological conditions and in the top-layer of natural sediments.— In: *Advances in organic geochemistry*. P.: Technip, 1973, p. 993—1004.
39. Eglinton G. Laboratory simulation of organic geochemical processes.— In: *Advances in organic geochemistry*. Hannover: Pergamon press, 1971, vol. 33, p. 29—48.
40. Sieskind O., Joly G., Albrecht P. Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, vol. 43, p. 1675—1679.
41. Rubinstein J., Sieskind O., Albrecht P. Rearranged sterenes in a shale. Occurrence and simulated formation.— *J. Chem. Soc., Perkin Trans., I*, 1975, N 19/20, p. 1833—1835.
42. Nishimura M. Geochemical characteristics of the high reduction zone of sterols in Suwa sediments and the environmental factors controlling the conversion of sterols into stanols.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1978, vol. 42, p. 349—357.
43. Gagosian R., Heinzer F. Sterols and stanols in the oxic and anoxic waters of the Black sea.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, vol. 43, p. 471—486.
44. Пустильникова С. Д., Абрютин Н. Н., Каюкова Г. П., Зубенко В. Г., Петров Ал. А. Превращения стеролов под воздействием алюмосиликатов.— *Геохимия*, 1982, № 1, с. 144—149.
45. Gagosian R., Farrington J. Sterenes in surface sediments from the southwest African shelf and slope.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1978, vol. 42, p. 1091—1101.
46. Edmunds K., Brassell S., Eglinton G. The short-term diagenetic fate of 5-cholesten-3-ol: in situ radiolabelled incubations in algal mats.— In: *Advances in organic geochemistry: Physics and chemistry of the Earth*. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979, vol. 12, p. 427—434.
47. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.

ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИРОДЕ

(химическая и биохимическая эволюция нефтей)

В настоящей главе будут рассмотрены те превращения, которые претерпевают нефтяные углеводороды, находящиеся непосредственно в залежах, т. е. превращения, свойственные самим нефтям. Как будет показано далее, превращения эти в некоторых случаях весьма существенны и могут значительно изменить первоначальный углеводородный состав исходных нефтей. На протяжении уже многих лет обсуждались конкретные пути и механизм этих реакций, протекающих вследствие термического воздействия (термолиз), каталитического воздействия (термокатализ), а также под влиянием окислительного воздействия микроорганизмов (биodeградация).

Первые два типа реакций объединяют иногда под общим термином «катагенез», в то время как окислительное воздействие микроорганизмов называют гипергенезом. В последние годы существенно расширились представления о действительных возможностях биodeградации, которая особенно значительно изменяет химический тип нефтей в залежах. Однако вначале рассмотрим превращения нефтей, протекающие под воздействием температурного фактора, — термолиз, или термическая эволюция (старение) нефти.

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕФТЕЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ (термолиз)

Процессы термического превращения, особенно высокомолекулярных углеводородов, издавна привлекали внимание исследователей. Обширный материал, посвященный этому вопросу, а также термодинамический анализ возможностей таких превращений приведены в монографии [1], изданной в конце 50-х годов. Однако уровень аналитической техники в эти годы не позволил провести работы, посвященные непосредственно экспериментальным исследованиям термических превращений нефтей различных химических типов. В то же время любые, пусть даже самые точные, термодинамические расчеты свидетельствуют лишь о возможных, но не о реальных превращениях тех или иных углеводородов и тех или иных нефтей. Поэтому особый интерес представляют экспериментальные работы в этой области.

В последние годы был проведен ряд исследований, посвященных изменению углеводородного состава нефтей при термическом воздей-

ствии [2—4]. Результаты этих экспериментов показали, что при нагреве нефтей происходят определенные изменения их состава, в том числе увеличение содержания легких компонентов, новообразование нормальных алканов, уменьшение концентрации изопреноидных алканов и т. д. Эти превращения не меняли обычно химический тип исследуемых нефтей, однако поскольку полностью исключить влияние термоллиза на состав нефти нельзя, то необходимо было реально оценить возможные границы таких превращений. С этой целью в лаборатории, руководимой автором, была проведена серия исследований по термическому превращению нефтей различных химических типов. Основной задачей являлось исследование изменений состава самой нефти, т. е. ее средних и высокомолекулярных фракций, хотя, конечно, анализировался и состав образующихся бензинов. Наибольший интерес представляло выяснение экспериментальных возможностей превращения нефтей одного химического типа в другой согласно известной теории метанизации, т. е. изменений в направлении: категория Б → категория А (см. главу 1).

Воспроизведение естественных геологических процессов в лабораторных условиях всегда сопровождается трудностями, среди которых в первую очередь необходимо отметить невозможность моделирования такого важного параметра, как геологическое время. Это вынуждает исследователей проводить эксперименты по термическим превращениям при более высоких температурах, при этом считается, что повышение температуры (естественно, в разумных пределах) является единственным способом компенсации длительности воздействия более низкой температуры в геологических масштабах.

Конечно, справедливость такого предположения может вызвать серьезную и справедливую критику. По имеющимся данным, температуры залегания нефтей в пластах могут достигать максимальных значений 150—170° С. К сожалению, при этих температурах никаких видимых изменений в углеводородном составе нефтей в лабораторных условиях обнаружить невозможно.

Для выбора оптимальной температуры термоллиза нефтей предварительно была проведена серия опытов при различных температурах: 300—350—400° С. Было найдено, что после 20-суточного нагрева нефти при 300° С не наблюдалось заметного изменения в ее составе. При повышении температуры до 400° С было замечено резкое увеличение скорости распада углеводородов нефти, ведущее к интенсивному газообразованию. При этом в смеси продуктов реакции было обнаружено также значительное количество непредельных углеводородов, что не характерно для природных нефтей. Учитывая это, в дальнейшем для изучения термоллиза мы выбрали температуру 350—360° С, при которой скорость распада нефтей возрастает в 30—60 раз по сравнению с 300° С, а заметное образование еще непредельных углеводородов не происходит.

О глубине и направлении превращения нефтей судили по количественному и качественному изменению состава насыщенных углеводородов, определяемому методами ГЖХ и масс-спектрометрии. Про-

должительность нагрева выбиралась таким образом, чтобы содержание бензина в продуктах деструкции достигало 10—15%, что соответствует среднему содержанию бензина в нефтях типа А¹. Обычно продолжительность опыта составляла 1—2 сут. Эти условия давали возможность достаточно хорошо выявить общую направленность изменения химического состава нефтей в процессах термоллиза и вместе с тем реализовать в лабораторных условиях некоторые реакции, наиболее легко протекающие в нефтяных залежах.

В качестве исходного сырья были использованы 20 различных отбензиненных нефтей, представленных всеми четырьмя химическими типами. Хотя для проверки теории метанизации [1] наибольший интерес представляло проведение термоллиза нефтей категории Б, но для оценки влияния химической природы нефти на характер превращения углеводородов разных классов термическому воздействию были подвергнуты также нефти категории А.

Таблица 56. Относительное распределение гептанов в смеси продуктов термоллиза нефтей (в %)*

Углеводороды	Месторождение, тип нефти					
	Кенкияк, Б ¹	Старогранитское, Б ²	Каражанбас, А ³	Салымское, А ¹	Салымское (Каталз)	Салымское (нефть)
н.Гептан	36,9	42,9	36,1	55,6	0,7	47,3
2-Метилгексан	19,4	20,0	17,1	20,1	43,6	20,5
3-Метилгексан	29,0	27,2	28,6	20,5	33,3	24,3
3-Этилгептан	1,5	2,7	1,9	Следы	Следы	Следы
Σ монопозамещенных	49,9	49,9	47,6	40,6	77,2	44,8
2,4-Диметилпентан	0,6	—	0,5	Следы	9,0	Следы
2,3-Диметилпентан	10,4	6,8	12,7	2,9	13,0	6,7
Σ диамещенных	11,0	6,8	13,2	2,9	22,0	6,7
2,2-Диметилпентан	0,7	Следы	0,9	—	—	0,6
3,3-Диметилпентан	1,1	0,4	1,9	0,5	—	0,4
2,2,3-Триметилбутан	0,4	Следы	0,3	0,4	0,4	0,2
Σ углеводородов с четвертичным атомом углерода	2,2	0,4	3,1	0,9	0,4	1,2
Σ монопозамещенных	3,9	6,9	3,0	11,9	3,5	5,8
Σ диамещенных						

Примечание. В графах 6 и 7 приведены распределения изомеров в исходной нефти и в смеси продуктов каталитического крекинга в присутствии алюмосиликатного катализатора.

* В расчете на сумму изомеров.

Таблица 57. Относительное распределение циклоалканов C_7 в смеси продуктов термоллиза нефтей (в %)

Углеводороды	Месторождение, тип нефти					
	Косыляк, Б ¹	Старогрозненское, Б ²	Кара-ингабас, А ²	Салымское, А ¹	Салымское (Каталай), А ¹	Салымское (нефть)
Этилциклопентан	12,2	11,9	11,4	16,9	17,6	3,3
1,1-Диметилциклопентан	1,2	1,4	1,3	—	—	—
1,3-Диметилциклопентан, <i>транс</i>	9,2	4,7	6,9	10,4	10,6	5,6
1,3-Диметилциклопентан, <i>цис</i>	15,2	9,3	11,0	12,9	11,8	6,4
Σ 1,3-диметилциклопентанов (<i>транс</i> + <i>цис</i>)	24,4	14,0	17,9	23,3	22,4	12,0
1,2-Диметилциклопентан, <i>цис</i>	7,9	2,3	6,9	6,8	2,8	1,7
1,2-Диметилциклопентан, <i>транс</i>	21,3	25,3	20,8	15,3	10,6	11,7
Σ 1,2-диметилциклопентанов (<i>транс</i> + <i>цис</i>)	29,2	27,6	27,7	22,1	13,4	13,4
Метилциклогексан	33,0	45,1	41,7	37,7	46,6	71,3

Результаты опытов по термоллизу наиболее представительных нефтей всех четырех типов (А¹, А², Б² и Б¹) приведены в табл. 56—59. Из рассмотрения результатов анализа фракционного состава исходных нефтей и продуктов их термоллиза видно, что во всех опытах наблюдается образование бензиновых фракций и уменьшение содержания высококипящих углеводородов. В то же время количество средней фракции (200—430° С) изменяется незначительно.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЛЕГКИХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

В табл. 56 и 57 приведен состав легкокипящих углеводородов, полученных при термоллизе нефтей различных химических типов. Мы ограничились лишь тем, что привели данные об углеводородах состава C_7 , которые являются вместе с тем весьма показательными для понимания механизма деструкции. (Некоторые данные о полном составе бензинов уже публиковались ранее [5, 6].)

Из данных таблиц видно, что образующиеся при термоллизе легкие углеводороды по своему углеводородному составу весьма схожи и мало зависят от типа исходной нефти. Во всех случаях бензины термоллиза соответствовали природным бензинам нефтей типа А¹. Для сопоставления в табл. 56 и 57 приведены данные о составе такого бензина (см. графу 7). В бензинах термоллиза наблюдалось высокое содержание алканов, и соотношение алканы/цикланы колебалось в пределах 1,5—2,0. Это соотношение в общем соответствует ожидаемому на основании представлений Добрянского о метализации нефтей при термоллизе [1].

Анализируя данные по распределению изомеров гептана (см. табл. 56), можно отметить, что н.гептан во всех опытах образовывался в наибольших количествах. Его относительное содержание составляло 37—55% в расчете на сумму изомеров. Вместе с тем можно отметить, что в бензинах, полученных из нефтей категории Б, т. е. из нефтей, бензины которых или вообще отсутствуют, или содержат очень мало н.гептана, концентрация данного углеводорода в продуктах термоллиза все же несколько ниже (37—43%). Среди разветвленных алканов в продуктах термоллиза преобладают монометилзамещенные изомеры. Концентрация *гем*-замещенных алканов весьма незначительна.

Все полученные бензины имели и близкий характер распределения циклоалканов (см. табл. 57). Так, на долю метилциклогексана приходилось 33—45%; 1,3-диметилциклопентаны были представлены *цис*- и *транс*-изомерами в соотношении 60 : 40, среди 1,2-диметилциклопентанов обычно преобладал более устойчивый *транс*-изомер. Содержание *гем*-замещенных цикланов обычно незначительно.

Таким образом, было показано, что относительное распределение углеводородов в бензинах термоллиза нефтей мало зависит от химического типа исходной нефти и получающиеся смеси близки по составу к природным бензинам нефтей типа А¹. В связи с этим происхождение бензинов, характерных для некоторых нефтяных нефтей (например, месторождений Анастасиевско-Троицкое или Грязевая Сопка — см. главы 2 и 3), которые содержат высокие концентрации ди- и тризамещенных алканов и цикланов C₇—C₈, а также высокие концентрации *гем*-замещенных углеводородов, являются пока еще загадкой. Замена термического распада на каталитический (см. табл. 56, 57) влияет, как и следовало ожидать, лишь на выход нормальных алканов. Однако воспроизвести этим путем сложный и своеобразный состав бензинов нефтей типа Б полностью не удастся.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА СРЕДНИХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

Рассмотрим теперь, какие изменения характерны для углеводородов, входящих во фракцию 200—430° С, при их нагреве. Результаты хроматографических и масс-спектральных исследований этих превращений приведены в табл. 58, 59 и на рис. 77—81.

Нефти типа Б¹. Хотя при нагреве эти нефти и испытывают достаточно глубокие превращения, что видно на примере значительного образования бензина (до 15% в расчете на исходную нефть), разница в групповом составе фракции 200—430° С исходной нефти и нефти, подвергшейся термоллизу, невелика. Содержание алканов возросло лишь на 2—3%, а содержание ароматических углеводородов — на 7—9%. Из сопоставления хроматограмм исходной нефти и продуктов ее термоллиза, приведенных на рис. 77 и 78, видно, что при нагревании нефтей типа Б¹ имеет место незначительное новообразование алканов как нормального, так и изопреноидного строения. Образующиеся нормальные алканы содержат от 12 до 25 атомов углерода. Что же касается изопреноидных углеводородов, то они обра-

Таблица 58. Характеристика фракции 200—430° С нефтей и продуктов их термолиза

Месторождение	Объект исследования	Тип нефти	Состав фракции, %	
			алканы + нафтены	аромати- чески
Кенкияк	I	B ¹	67	33
	II	—	60	40
Русское	I	B ¹	58	42
	II	—	49	51
Старогрозненское	I	B ²	72	28
	II	—	61	39
Балаханское	I	B ²	77	23
	II	—	68	32
Каражанбас	I	A ²	61	39
	II	—	41	59
Овал-Товал	I	A ²	81	19
	II	—	50	50
Дуванный-море	I	A ¹	67	33
	II	—	54	46

Месторождение	$\frac{\text{Пристань}}{\text{Фитан}}$	K_i	H_{Φ}	$\frac{\sum (n.C_{13}-n.C_{15})}{\sum (n.C_{25}-n.C_{27})}$
Кенкияк	—	—	—	—
	1,11	0,1	0,4	5,1
Русское	—	—	—	—
	1,67	0,6	0,6	2,6
Старогрозненское	1,54	—	—	—
	1,67	0,4	2,5	7,7
Балаханское	1,11	—	—	—
	1,43	0,6	1,1	5,6
Каражанбас	0,91	3,8	0,6	1,5
	1,05	0,5	2,3	2,8
Овал-Товал	1,33	3,4	3,2	1,6
	1,6	0,2	5,8	3,5
Дуванный-море	1,43	0,8	10,9	1,0
	1,43	0,6	7,8	2,2

Примечание. Здесь и в табл. 59 I — исходная нефть, II — продукты термолиза.

Таблица 33. Изменение состава пачищенных углеводородов фракции 200—630° С в процессе перегонки

Месторождение	Объем иссле- дуе- мой пробы	Тип нефти	Фракция, градусах		Азотин, %		Изотопный состав, ‰					
			азотин	нафта	жидк.	клар.	ндо.	мало-	бес-	про-	нор-	приб-
Кочевьяк	I	B ¹	15,4	87,6	—	—	100	19,1	30,1	25,7	17,9	9,1
	II		46,1	84,6	16,5	5,9	79,9	16,3	29,9	25,5	19,4	11,7
Русское	I	B ¹	90,9	90,6	—	—	100	15,6	30,9	25,5	17,7	7,5
	II		42,4	88,6	16,7	4,7	79,1	16,9	29,8	28,5	17,5	7,9
Староорловское	I	B ²	52,6	64,4	—	14,6	85,9	28,9	30,2	26,7	14,8	7,7
	II		38,2	61,8	16,7	5,6	86,7	28,9	29,7	29,3	15,2	7,2
Балаханово	I	B ²	99,6	77,4	—	16,4	83,6	29,6	36,5	27,6	21,2	10,1
	II		25,9	77,9	14,1	3,9	82,4	18,5	25,5	29,8	22,9	11,1
Нарзанская	I	A ²	57,2	72,8	12,9	25,6	61,5	24,4	29,8	22,2	14,9	6,9
	II		25,1	64,9	21,6	5,6	69,8	25,6	29,6	21,5	14,9	8,9
Учалы-Топал	I	A ²	25,2	64,7	12,7	15,3	68,9	24,9	25,8	17,2	2,6	4,9
	II		40,6	70,7	34,5	7,6	68,5	29,9	27,8	18,4	29,9	12,9
Дуваный-Берег	I	A ¹	49,3	36,7	38,9	12,7	48,6	30,2	27,8	21,6	22,1	11,2
	II		12,1	37,9	37,9	6,7	55,4	29,5	24,1	21,2	21,5	12,7

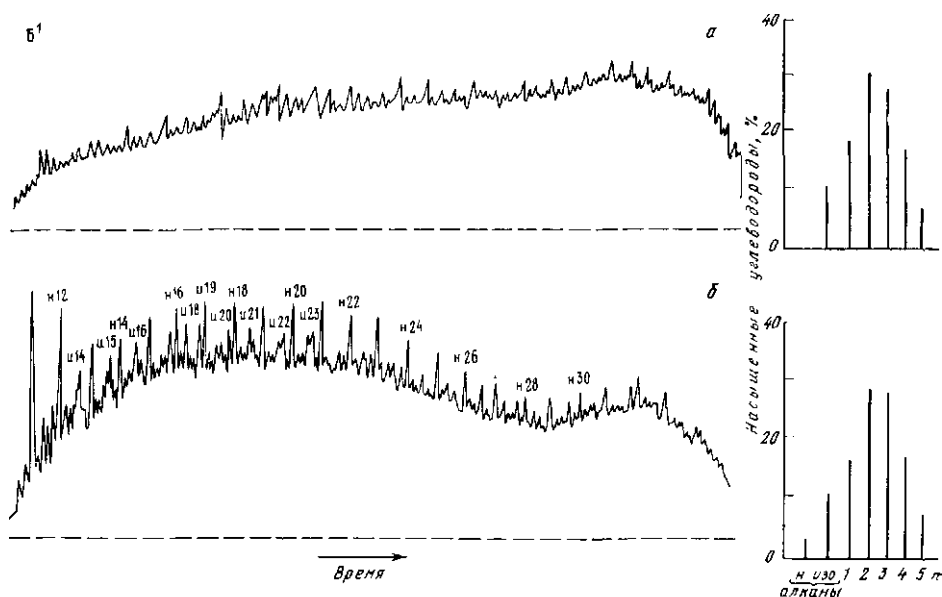


Рис. 77. Изменение состава нефти месторождения Кенкиак (юра) при нагреве *а* — исходная нефть (B^1), *б* — продукты термоллиза. Справа приведено распределение насыщенных углеводородов по типам структур. Указаны пики нормальных и изопреноидных алканов. Здесь и на рис. 78—86 *n* — число колец в цикланах.

Капиллярная колонка 30 м, апиезон; линейное программирование температуры от 100 до 320° С. Скорость подъема 3°/мин

зовывались в еще меньших количествах, чем нормальные алканы, и количество их не превышало 0,3—0,5%. Характерно, что все алканы образовывались в первые часы опытов и дальнейшее нагревание не увеличивало их концентрации.

Из полученных данных следует, что в процессе термоллиза нефтей типа B^1 не образуется того большого количества алканов, которое следовало бы ожидать согласно гипотезе метанизации, предполагающей изменение химического типа нефтей от B к A . Эти данные хорошо согласуются с результатами работ по термоллизу нефтей, опубликованных ранее [3, 7].

Нафтеновые паспорта продуктов распада по сравнению с паспортами исходных нефтей изменяются незначительно. Отмечено лишь незначительное уменьшение содержания моно- и бициклических нафтенков. Важно отметить также, что среди природных нефтей аналогов продуктам деструкции нефтей типа B^1 (рис. 77, *б* и 78, *б*) не найдено, так как по основным показателям эти смеси не укладываются в рамки ни одного из выделенных типов природных нефтей.

Следовательно, термическим воздействием нефть типа B^1 нельзя преобразовать в нефть типа A . Аналогичная картина наблюдалась и при нагреве нефтей типа B^2 .

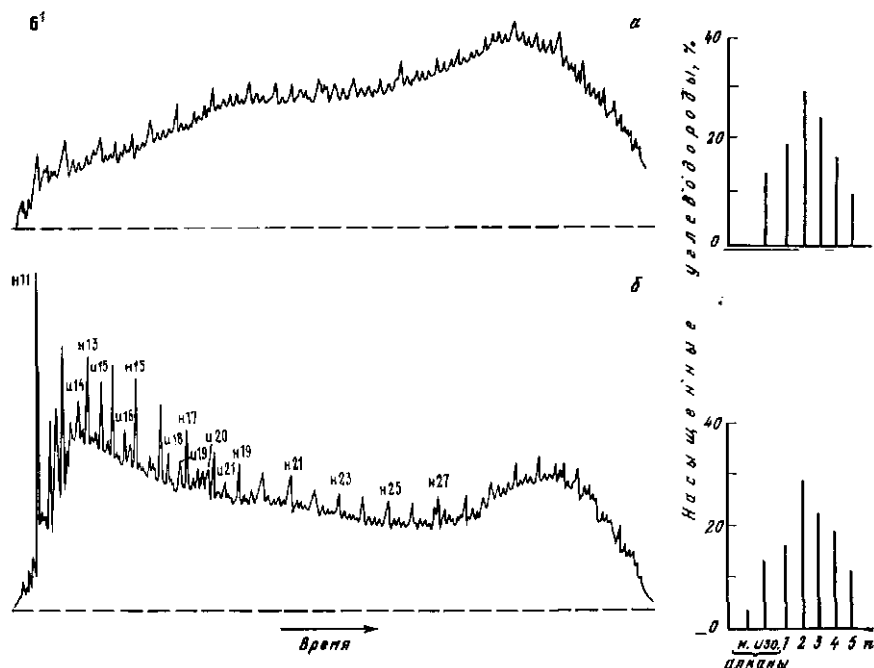


Рис. 78. Изменение состава нефти месторождения Русское при нагреве
 а — исходная нефть (Б²), б — продукты термоллиза

Нефти типа Б². Результаты опытов с нефтями типа Б² приведены на рис. 79 и в табл. 59. В смеси продуктов термоллиза нефтей типа Б² также найдены некоторые (незначительные) количества нормальных алканов состава C₁₂—C₃₀. Содержание же изопреноидов при нагреве заметно уменьшается (~в 5 раз). Содержание прочих разветвленных алканов не меняется. Зато заметно изменяется картина относительного концентрационного распределения изопреноидов. В процессе нагрева происходит уменьшение суммарной концентрации пристана и фитана при одновременном относительном увеличении изопреноидов меньшей молекулярной массы.

За время опыта соотношение пристан/фитан несколько увеличивается (от 1,1 до 1,6). Однако было замечено, что до определенного времени воздействие температуры не приводит к особым изменениям данного соотношения.

Интересно отметить, что в первые часы нагрева в смеси продуктов реакции наблюдалось даже некоторое увеличение содержания изопреноидов. Это означает, что термоллиз нефтей сопровождался не только процессами деструкции изопреноидов, но при этом протекают также и реакции их новообразования, очевидно, благодаря отрыву соответствующих алкильных цепей цикланов и аренов, а также путем деструкции высших изопреноидных алканов. Характерно, что при нагреве фракции 200—430° С нефти месторожде-

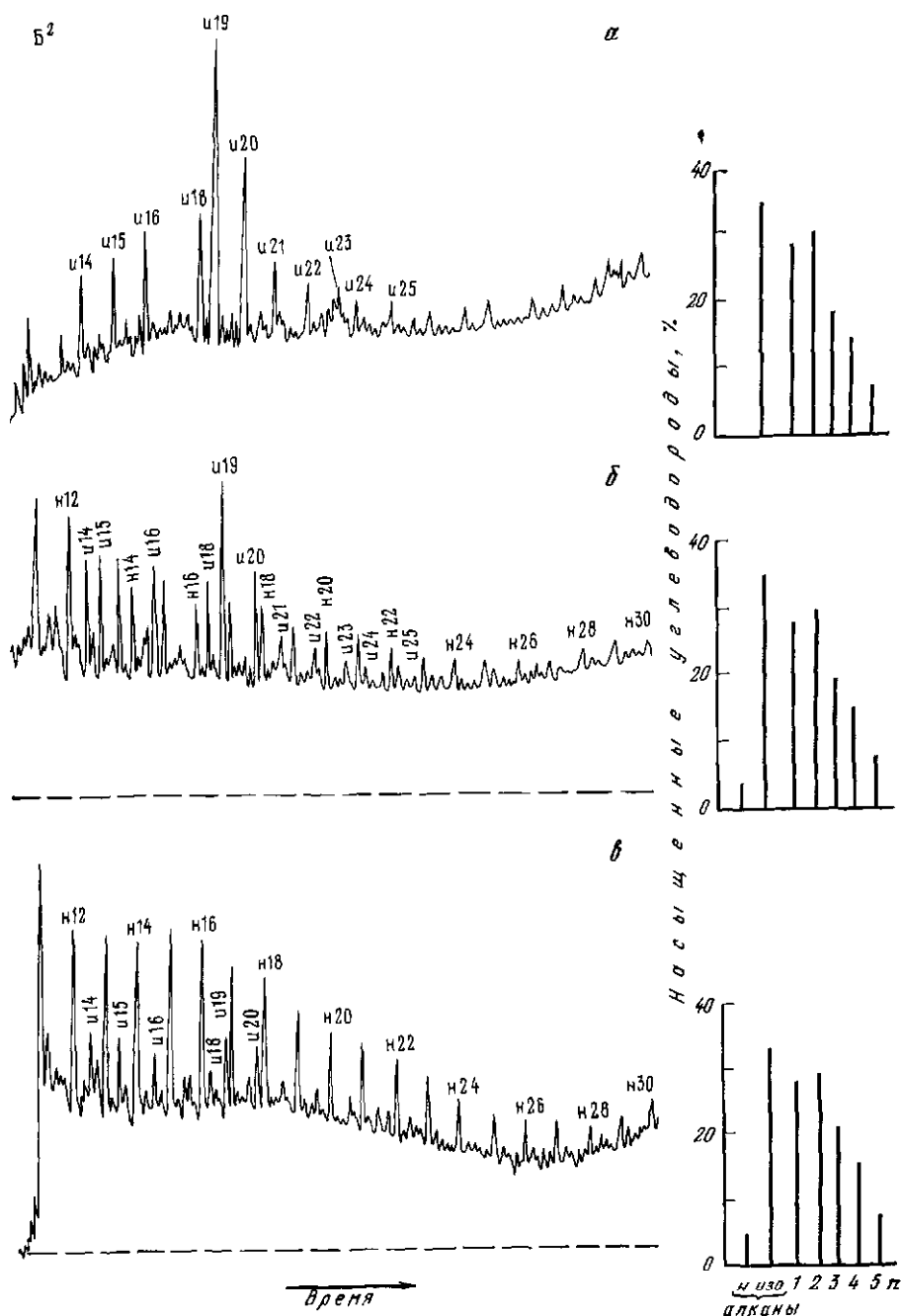


Рис. 79. Изменение состава старогрозненской нефти при нагреве
а — исходная нефть (Б²); **б, в** — продукты термоллиза (20 и 45 час.)

ния Овал-Товал появился весь ряд изопреноидных алканов $C_{12}-C_{25}$ в количестве, достигающем 2%, причем большая часть изопреноидов приходилась на фитан и пристан.

Анализ результатов масс-спектрального исследования исходных нефтей типа B^2 показал, что в этом случае, так же как и в случае нефтей B^1 , нафтеновые паспорта при нагреве изменяются мало, что свидетельствует об относительной устойчивости самих циклических систем.

Несмотря на то что в опытах с нефтями типа B^2 на хроматограммах продуктов термоллиза пики нормальных алканов прослеживаются более четко, новообразованные нефти нельзя отождествлять с нефтями типа A^2 . Характерным хроматографическим признаком нефтей A^2 , как это было показано в главе 1, является относительно небольшой нафтенный фон и большие по высоте пики фитана и пристана. В то же время в продуктах термоллиза нефтей типа B^2 нафтенный фон достаточно высокий, а пики пристана и фитана незначительны (см. рис. 79).

Следовательно, новообразованная нефть и в этом случае по своим основным показателям не соответствует нефтям типа A^2 (низкие величины K_i и H_f). В природе такие нефти не встречаются. Таким образом, превращение нефтей типа B^2 при нагреве в нефти категории A не представляется возможным.

Нефти типа A^2 . Результаты изучения термоллиза нефтей типа A^2 показали, что в данном случае суммарная концентрация алканов возрастает в процессе реакции на 5—7% в основном за счет алканов нормального строения. Общее же содержание изопреноидов в результате термоллиза уменьшается. Содержание прочих изоалканов, как и во всех предыдущих опытах, практически не меняется (см. табл. 59).

В результате нагрева нефтей A^2 резко уменьшается величина коэффициента K_i (в 2—7 раз). Сопоставляя индивидуальный состав нормальных алканов в смеси продуктов распада (рис. 80), можно заметить, что происходит смещение концентрационного максимума. Так, если в исходной нефти он приходился на нормальные алканы $C_{15}-C_{17}$, то после термоллиза он смещается к нормальным алканам $C_{12}-C_{13}$; соотношение $\sum n.C_{13}-n.C_{15}/\sum n.C_{23}-n.C_{27}$ также увеличивается. Для изопреноидных углеводородов также характерно смещение концентрационного максимума в сторону легких углеводородов: от $C_{19}-C_{20}$ к $C_{13}-C_{15}$. Величина соотношения пристан/фитан несколько увеличивается.

Однако в результате нагрева нефтей A^2 нефти нового химического типа (A^1) не образуются, так как нефти типа A^1 со столь низкой концентрацией пристана и фитана в природе немногочисленны¹. Кроме того, следует напомнить, что химический тип нефтей A^2 в природе встречается весьма редко. Нафтенный паспорт нефтей A^2 , так же как и нефтей других типов, в процессе термоллиза практически не изменяется.

¹ К тому же эти нефти (парафинистые) имеют максимум концентрации нормальных алканов, расположенных в области $C_{20}-C_{30}$

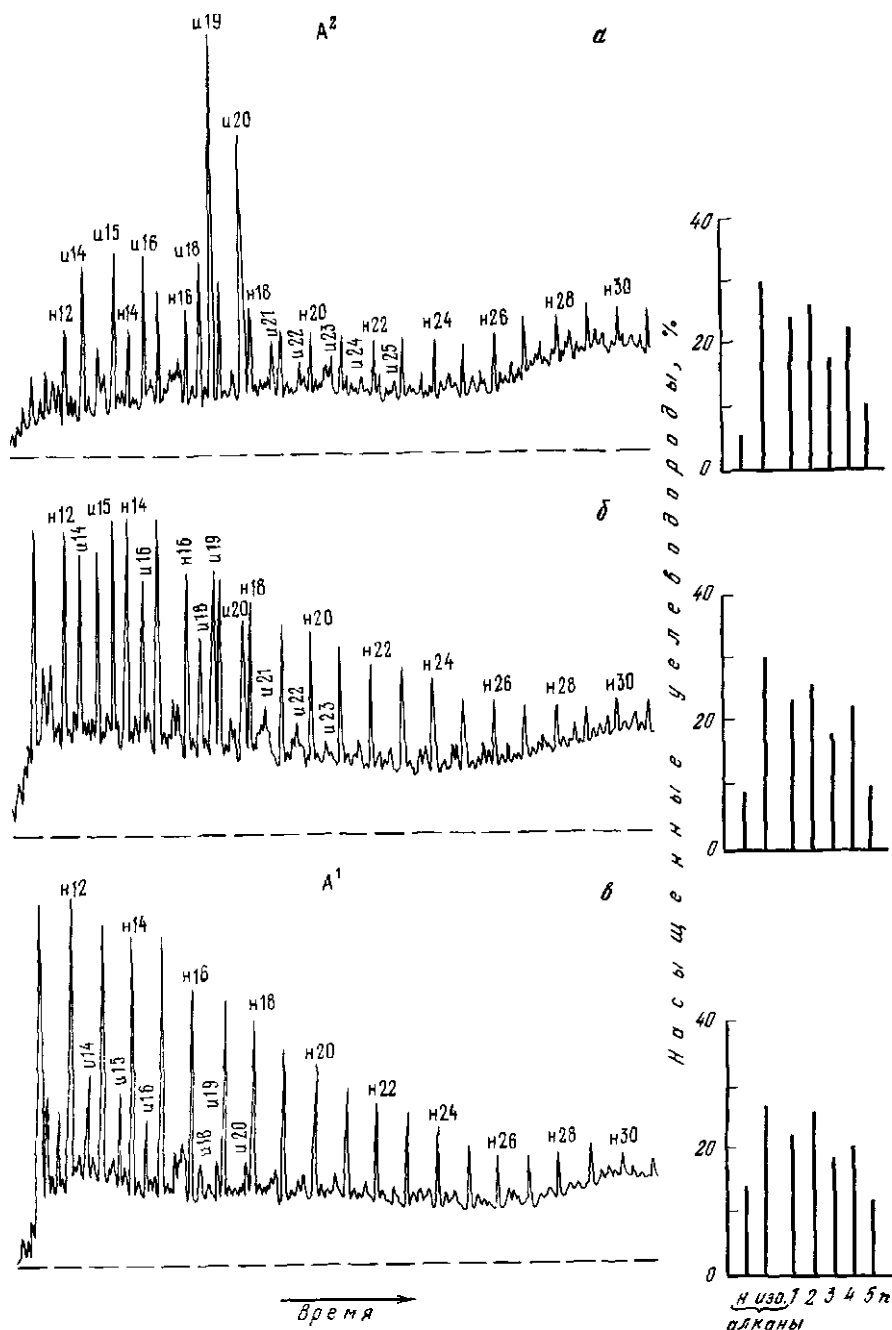


Рис. 80. Изменение состава нефти месторождения Овал-Товал при нагреве
а — исходная нефть (A^2); **б, в** — продукты термоллиза (15 и 35 час.)

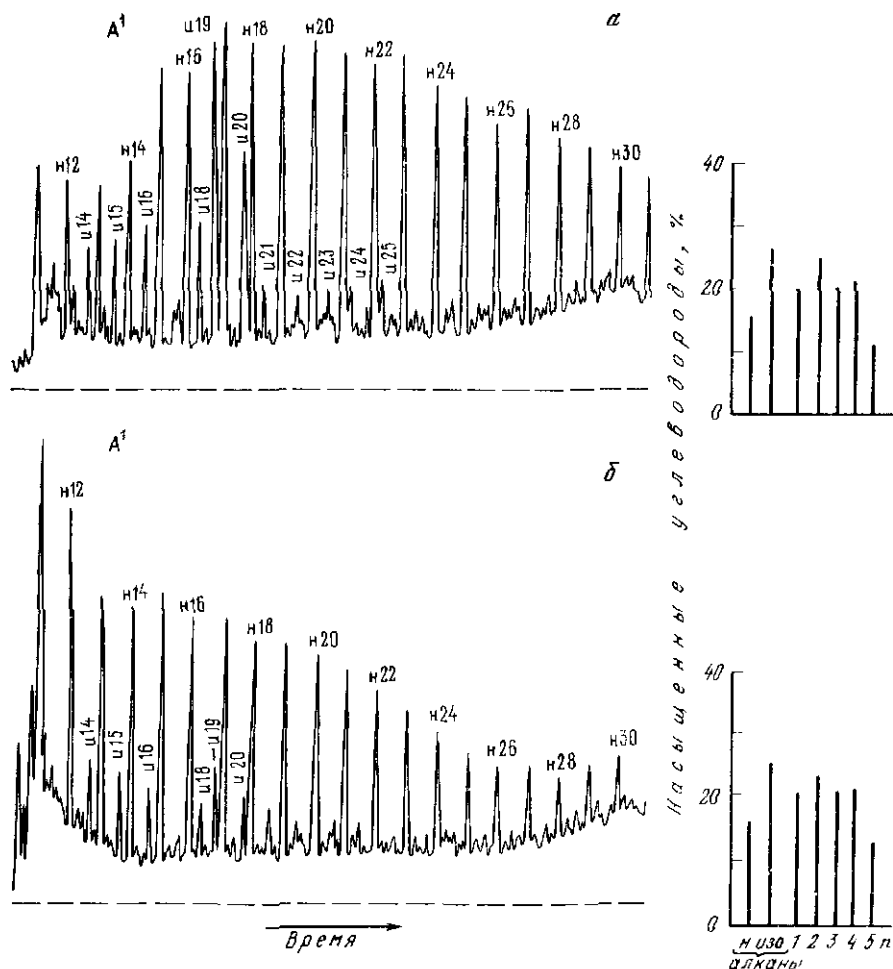


Рис. 81. Изменение состава нефти месторождения Дуванный-море при нагреве
 а — исходная нефть (A¹); б — продукты термоллиза

Нефти типа A¹. В процессе нагрева нефтей типа A¹ изменение группового состава фракции 200—430° С, как это видно из табл. 58, невелико. Практически не изменяется и содержание нормальных алканов во фракции 200—430° С. Содержание изопреноидов уменьшалось примерно вдвое. Уменьшилась и величина коэффициента K_i . На хроматограммах продуктов термоллиза (рис. 81) заметно уменьшение пиков высококипящих нормальных алканов и изопреноидов. Наблюдается смещение максимумов от н.С₁₅—н.С₁₇ и изо.С₁₉—изо.С₂₀ к н.С₁₁—н.С₁₂ и изо.С₁₃—изо.С₁₅. Нафтенный паспорт в процессе термоллиза, как и во всех других опытах, остается постоянным.

Обобщая полученные экспериментальные данные по термолузу, можно сделать вывод о том, что нагрев нефтей различных типов сопровождается характерными (однако не слишком значительными) изменениями их состава. Наблюдается, в частности, новообразование как нормальных, так (в меньшей степени) и изопреноидных алканов. В нефтях, уже содержащих изопреноиды, их концентрация уменьшается. Особенно резко снижается содержание пристана и фитана. Уменьшение содержания изопреноидов связано с меньшим запасом источников изопреноидных структур в нефтях по сравнению со структурами, являющимися потенциальными источниками нормальных алканов [8]. В целом количество образующихся алканов различного типа является следствием двух противоположных реакций: новообразования и распада.

В процессе термолуза уменьшается средняя молекулярная масса как нормальных, так и изопреноидных алканов. Изменение индивидуального состава алканов в процессе термолуза нефтей можно охарактеризовать следующими показателями: K_i ; $\Sigma uC_{14}-uC_{16}/\Sigma uC_{19}-uC_{25}$; $n.C_{13}-n.C_{15}/n.C_{25}-n.C_{27}$, соотношение пристан/фитан. Было установлено, что в процессе нагрева нефтей всех типов первый показатель уменьшается, три остальные увеличиваются.

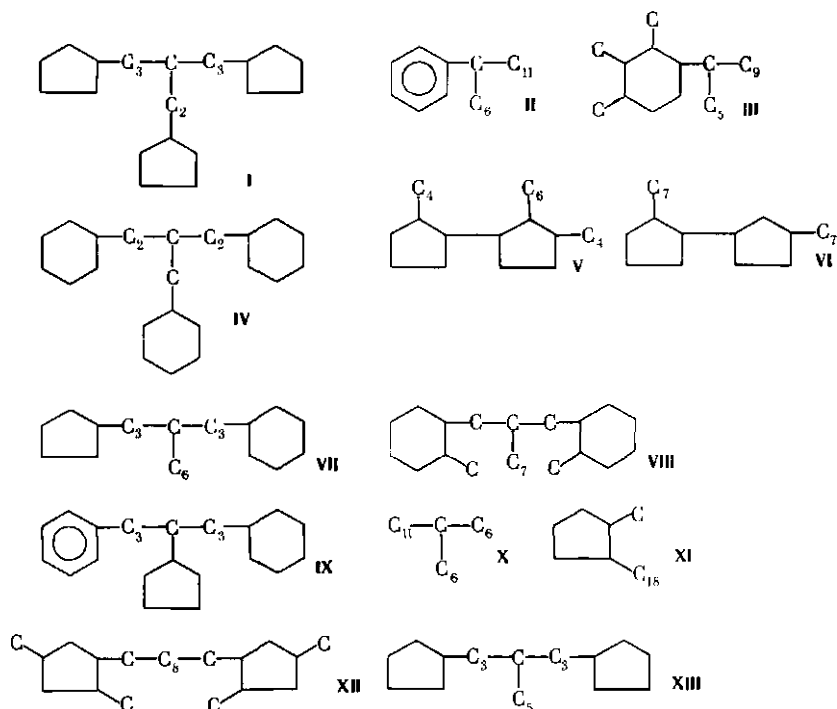
Важно также отметить, что в процессе термолуза нефтей не изменяются или мало изменяются их нафтеповые паспорта. Это наблюдается, как было показано ранее в главе 1, и в природных многопластовых нефтях единого генезиса, но разного химического типа.

Количественно процесс термолуза нефтей связан с содержанием в них фракции, кипящей выше 430°C . Чем выше концентрация этих углеводородов в нефтях, тем глубже изменение состава нефтей. Наименьшие изменения в составе алканов отмечены в опытах с нефтями типа A^1 , наиболее существенные в опытах с нефтями типа A^2 , нефти типа Б занимают промежуточное положение. Нефти A^1 , безусловно, испытывают также существенные превращения, однако при анализе эти превращения менее заметны, так как состав новообразованных углеводородов в общем аналогичен углеводородному составу исходной нефти.

Основной реакцией, протекающей при термолузе нефтей, является деструкция алканов и длинных алифатических цепей (нормальных и изопреноидных) цикланов и аренов, всегда приводящая к образованию более легких алканов. Наличие в нефтях таких углеводородов было отмечено в предыдущих главах. Кроме того, многочисленные данные по ИК-спектрам также указывают на наличие в циклических углеводородах длинных нормальных и изопреноидных алифатических цепей [9].

Интересно, что при нагреве нефтей сохраняется постоянное соотношение между отдельными группами насыщенных углеводородов во фракции $200-430^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется со свойствами различных природных нефтей единого генезиса. Особенности эта связана с большей прочностью связей $C-C$ в кольцах, чем в алифатических

цепях (см. данные по относительным константам скоростей распада различных углеводородов, приведенные в табл. 60). Поэтому при



нагреве нафеновые углеводороды в меньшей степени испытывают деструкцию колец, а в большей — разрыв связей С—С алифатических цепей, что приводит к образованию нафенов меньшей молекулярной массы.

В тех случаях, когда запас длинных цепей относительно невелик (нефти типа Б), значительное новообразование нормальных алканов в процессах термоллиза не наблюдается. В отличие от нефтей типа Б в нефтях типа А² процесс микробиологического разрушения² алканов (или других углеводородов с длинными неразветвленными цепями) еще не завершен. Эти нефти содержат много потенциальных источников нормальных алканов, поэтому при их нагреве образуется максимальное количество алканов.















На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что при нагреве нефтей типа Б в результате деструкции алифатических цепей образуется относительно небольшое количество алкановых углеводородов. Вследствие далеко зашедших процессов биодеградации запас алифатических структур здесь недостаточен для образования заметных количеств нормальных и изопреноидных алканов состава C₁₂—C₂₅. Поэтому можно прийти к выводу о том, что

² О механизме микробиологического изменения нефтей см. далее.

Таблица 61. Относительные константы скорости деструкции углеводородов C_{12} различного строения при 450° C.

Углевод- род	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	IX	XII	XIII	αC_4
k	1,5	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,0

Пример углеводороды

Углевод- род														
k	0,30	0,1	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,6	1,0	0,5

Примерные анализы

Углевод- род	αC_3	αC_6	αC_8	αC_{10}	αC_{12}	αC_{14}	αC_{16}	αC_{18}	αC_{20}
k	0,3	0,25	0,40	0,30	0,20	0,30	0,20	0,1	0,5

Примечание. k — константа скорости распада углеводородо приката на алканы.

изменить химический тип нефти в залежах за счет одного только повышения температуры с последовательным преобразованием нефтей по схеме $B^1 \rightarrow B^2 \rightarrow A^2 \rightarrow A^1$, т. е. так, чтобы вначале появились нефти, богатые изопреноидами (особенно пристаном и фитаном), а затем нормальными алканами, практически невозможно (из-за отсутствия необходимых количеств алифатического углерода в длинных цепях).

Лучшие результаты в этом плане могут быть получены при термоллизе асфальтенов. Однако в этом случае моделируются уже не процессы химической эволюции нефтей, а скорее процессы образования нефтей из керогена, который близок по составу к нефтяным асфальтенам. Интересно, что асфальтены как продукты, мало подверженные процессам биодеградаций, обычно содержат достаточное количество длинных алифатических цепей как нормального, так и изопреноидного типов строения (см. далее).

Несомненно, конечно, что катагенетические превращения нефтей в залежах имеют место, однако они связаны лишь с изменениями фракционного состава и обычно наблюдаются в относительно глубоко погруженных нефтях типа A^1 . Хорошая иллюстрация этого — результаты работы [10], посвященной исследованию генетических единых нефтей Восточной Сибири.

Наиболее бесспорным следствием влияния термического воздействия на нефть в залежах является, как уже указывалось, облегчение ее фракционного состава. При этом происходит уменьшение суммарного содержания средних изопреноидов, некоторое увеличение доли легких алканов как нормального, так и изопреноидного типов строения, что, однако, не ведет к изменению химического типа нефти. Для генетически единых нефтей хорошим показателем катагенеза является уменьшение коэффициента K_i , увеличение соотношения пристан/фитан, а также доли легких изопреноидов ($C_{14}-C_{18}$) и средних алканов ($C_{12}-C_{18}$).

В природных условиях обычно трудно отделить катагенез нефтей в залежах от образования различных нефтей из единого керогена, паходящегося на разных стадиях его созревания.

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕФТЕЙ В ПРОЦЕССЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ (биодегградация нефтей)

Окисление углеводородов нефти отдельными видами микроорганизмов известно микробиологам уже более полувека. По этому вопросу имеется обширная научная литература. В то же время реальное воздействие микроорганизмов на нефть в залежах долгое время считалось дискуссионным. Имелись как сторонники [11], так и противники [1] этой концепции. И хотя микробиологические процессы нашли широкое применение для переработки нормальных алканов, для получения специальных смазочных масел, тем не менее идет о том, что микроорганизмы могут перерабатывать нефть в залежах,

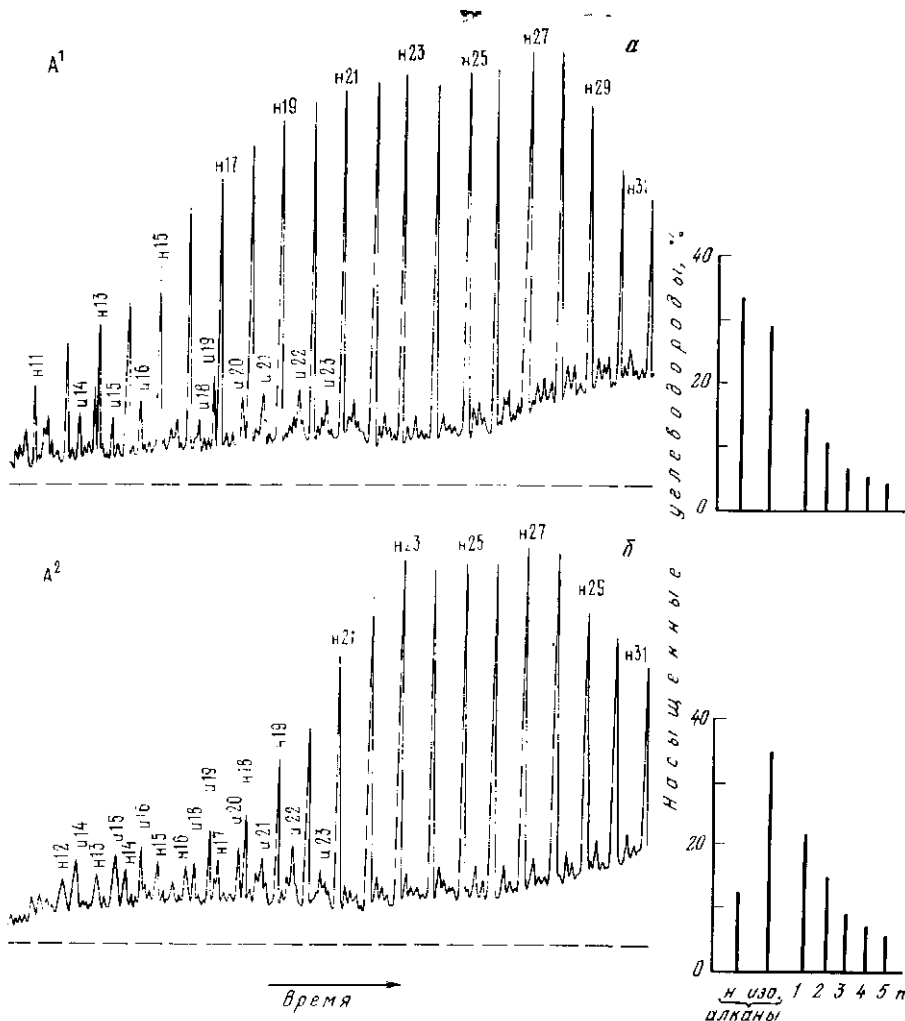


Рис. 82. Изменение состава нефти месторождения Дуга при биологической деградации

а — исходная нефть (A¹), б — начальные стадии биодегradации

пуждалась в серьезном подтверждении соответствующими экспериментальными данными.

Работами прошлых лет доказана принципиальная возможность биологического окисления нефтей как в аэробных, так и анаэробных условиях [11]. Было найдено, что биологическое изменение приводит к постепенному превращению парафинистых нефтей в нафтеновые в силу избирательного потребления микроорганизмами углеводородов ряда метана. Так, в процессе биодегradации происходит повышение плотности нефтей и увеличение доли смолистых соединений.

За счет остаточного накопления увеличивается концентрация нафтеновых и ароматических углеводородов.

Однако подробный химический анализ процессов биodeградации мог быть выполнен только на молекулярном уровне, что впервые было сделано в работе [12]. С тех пор проведен ряд работ, в которых были убедительно доказаны принципиальные возможности и указаны границы микробиологического изменения нефтей в залежах [13—20]. Аналогичные исследования были выполнены и на материалах советских нефтей в совместных работах лаборатории геохимии нефти (ИГиРГИ) и микробиологической лаборатории (ВНИГРИ) [21, 22]. Результаты этих исследований будут рассмотрены более подробно.

Поскольку имелись основания считать нефть типа A^1 нефтями первичной генерации (т. е. нефтями, не измененными процессами биodeградации), то в качестве исходных образцов использовались главным образом нефти этого типа. Для сопоставления исследована также биodeградация нефти типа B^1 (месторождения Кенкьяк и Кара-

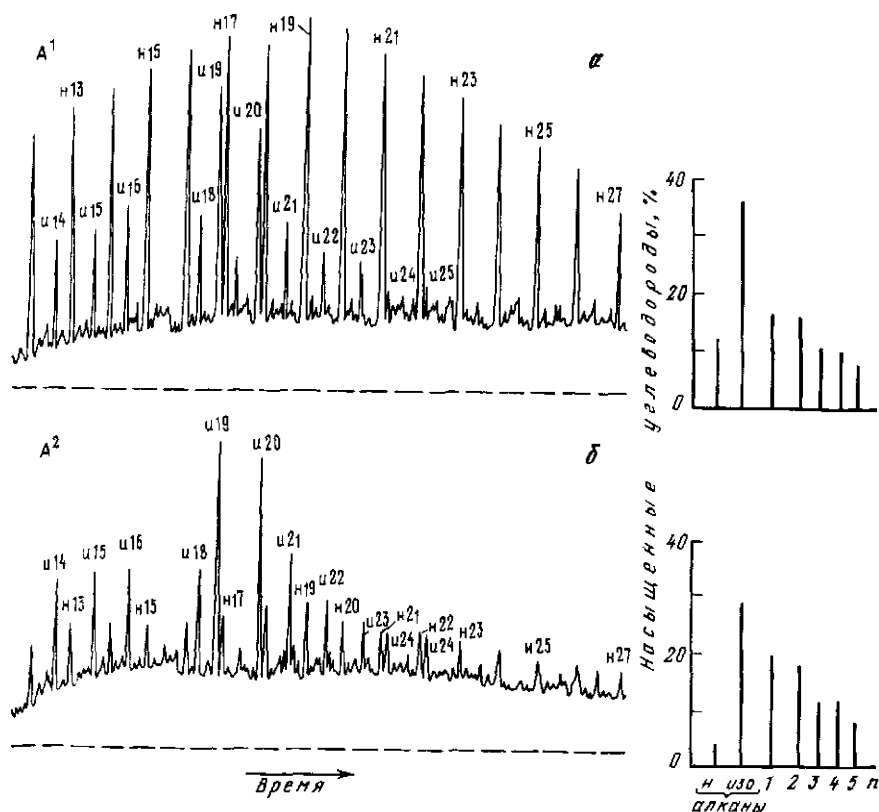


Рис. 83. Изменение состава нефти месторождения Кенкьяк (триас) при биологической деградации

а — исходная нефть (A^1), б — продукт биodeградации

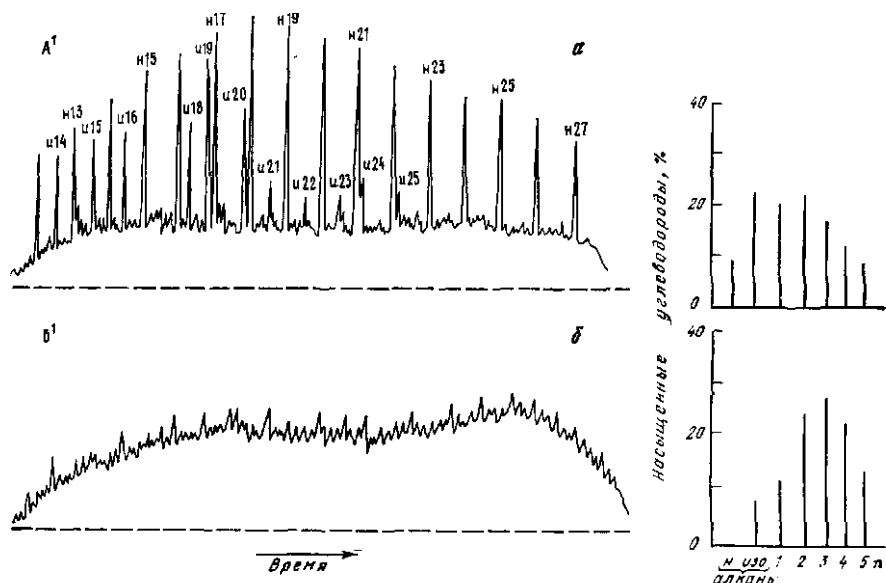


Рис. 84. Изменение состава нефти месторождения Кара-Тюбе при биологической деградации

а — исходная нефть (А¹), б — продукт биодегградации

Тюбе). Результаты проведенных опытов приведены в табл. 61 и на рис. 82—84. Исследование состава нефтей проводилось согласно схеме, рассмотренной в главе 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОМУ ИЗМЕНЕНИЮ НЕФТЕЙ

Проведенные исследования показали, что процессы микробиологического преобразования нефтей протекают весьма интенсивно. В зависимости от химического типа исходной нефти и продолжительности эксперимента (от 3 до 39 мес.) микроорганизмами было разрушено от 13 до 31 вес. % нефти, взятой в эксперимент (см. табл. 61) [21].

Процесс окисления нефтей сопровождался изменением физико-химических свойств, группового и индивидуального углеводородного состава нефтей. При этом обычно увеличивается содержание высококипящих фракций, по-видимому, вследствие остаточного накопления смол, а также благодаря новообразованию различных кислородсодержащих соединений [23].

Более наглядное представление об изменениях, происходящих в углеводородном составе нефтей, может быть получено методами ГЖХ и масс-спектрометрии. Так, на начальных стадиях окисления нефти месторождения Дунга (опыт 1) происходит избирательное удаление нормальных алканов состава $C_{12}-C_{20}$ (рис. 82, б). Однако

Таблица 61. Изменение состава и содержания углеродистых фракции 200—420° С в процессе биодеградации

Виды сырья (фракции)	Тип покры- тия	Площадь в м ²	Содержание фракции, %		Абсолютное количество, г		Парниковый эффект, %					K ₁	K ₂	Итого	
			Почва	Воздух	Почва	Воздух	Почва	Воздух	Почва	Воздух					
Дача, сов. 3															
Контроль (опыт 1 (3 мес.))	A ¹	—	61,6	38,4	32,5	38,4	8,1	20,4	25,6	15,3	11,7	8,0	0,4	21,1	1,55
	A ²	12,6	40,2	52,3	20,6	62,2	10,8	35,6	26,0	15,3	11,2	5,4	0,8	4,5	1,35
Кемник, сов. 55															
Контроль (опыт 2 (3 мес.))	A ¹	—	41,6	58,4	29,2	64,8	6,0	25,6	26,2	16,8	16,3	12,1	0,6	8,4	1,26
	A ²	21,6	31,6	68,4	2,5	53,6	7,9	28,0	26,7	17,4	16,0	11,9	12,5	0,6	1,46
Куда-Гусе, сов. 25															
Контроль (опыт 3 (30 мес.))	A ¹	—	20,1	79,9	24,3	64,2	11,0	27,1	25,0	24,2	16,2	8,4	0,8	4,1	1,67
	B ¹	31,4	6,1	93,9	—	10,1	—	16,3	24,6	28,3	24,0	12,8	—	—	—
Кемник, сов. 650															
Контроль (опыт 4 (3 мес.))	B ¹	—	13,8	86,2	—	56	—	6,7	25,7	22,9	20,1	12,3	—	—	—
	B ²	16,7	16,0	84,0	—	100	—	14,4	34,1	22,8	28,7	15,0	—	—	—

при этом сохраняется соотношение пристав/фитан, а также нефтеный паспорт и общий химический тип нефти (A^1). Этот тип нефтей с характерным «провалом» концентрации нормальных алканов $C_{12}-C_{18}$, которое свидетельствует о начальных этапах биологического окисления, изредка встречается и в природе. Более глубокие стадии бактериального окисления приводят к значительному изменению химического состава нефти, что влечет за собой изменение ее химического типа.

Так, при окислении нефти Кенкияк (опыт 2) суммарная концентрация нормальных алканов снизилась с 29,2 до 2,5%. Из сопоставления хроматограмм исходной нефти (контроль) и продуктов окисления видно, что пики нормальных алканов значительно уменьшились, однако пики изопреноидов сохранились без изменения. Резко увеличилось, как и следовало ожидать, значение изопреноидного коэффициента (K_i). Нефтеный паспорт остался неизменным. В итоге нефть типа A^1 превратилась в нефть типа A^2 и по всем своим показателям полностью соответствовала природным нефтям этого химического типа.

В опыте 3, который длился 39 мес, произошло еще более глубокое окисление нефти (месторождение Кара-Тюбе). Содержание алканов уменьшилось здесь на 23%. Как видно из хроматограмм, окислению подверглись не только нормальные, но и изопреноидные алканы. Прочие изоалканы, элюирующиеся в виде четких пиков, в процессе окисления также исчезли. В соответствии с этим хроматограмма нефти после опыта представляет собой сплошной фон, что соответствует уже нефтям типа B^1 . Некоторые изменения наблюдались и в составе нафтенов. Изменился, в частности, нефтеный паспорт, главным образом уменьшилось содержание моноциклических углеводородов, что, по-видимому, объясняется окислением более длинных алифатических цепей, присутствующих в этих углеводородах.

Следовательно, длительное окисление нефтей типа A^1 приводит к образованию довольно распространенных в природе нефтей типа B^1 .

Сама нефть типа B^1 (опыт 4) с трудом поддается бактериальному окислению, так как структуры, легко окисляющиеся здесь, уже были использованы микроорганизмами ранее. Итак, из полученных экспериментальных данных следует, что процесс биодегradации вызывает глубокие изменения в составе насыщенных высококипящих углеводородов нефтей. Однако для наглядного показа стадийности биохимической эволюции нефтей по схеме $A^1 \rightarrow A^2 \rightarrow B^2 \rightarrow B^1$ необходимо знать порядок окисления углеводородов в процессе их биодегradации. (Кстати, термин «биодегradация», на наш взгляд, не совсем верно отражает существо процесса. В данном случае происходит химическая или, вернее, биохимическая эволюция нефтей, свойства которых при этом изменяются, но не всегда в худшую сторону. Например, результатом этого процесса является образование беспарафинистых нефтей, на основе которых могут быть получены хорошие смазочные масла и пр.)

В настоящее время известно, что разрушению при благоприятных условиях могут быть подвергнуты углеводороды любых гомологиче-

ских рядов, причем порядок разрушения зависит также от типа культуры микроорганизмов.

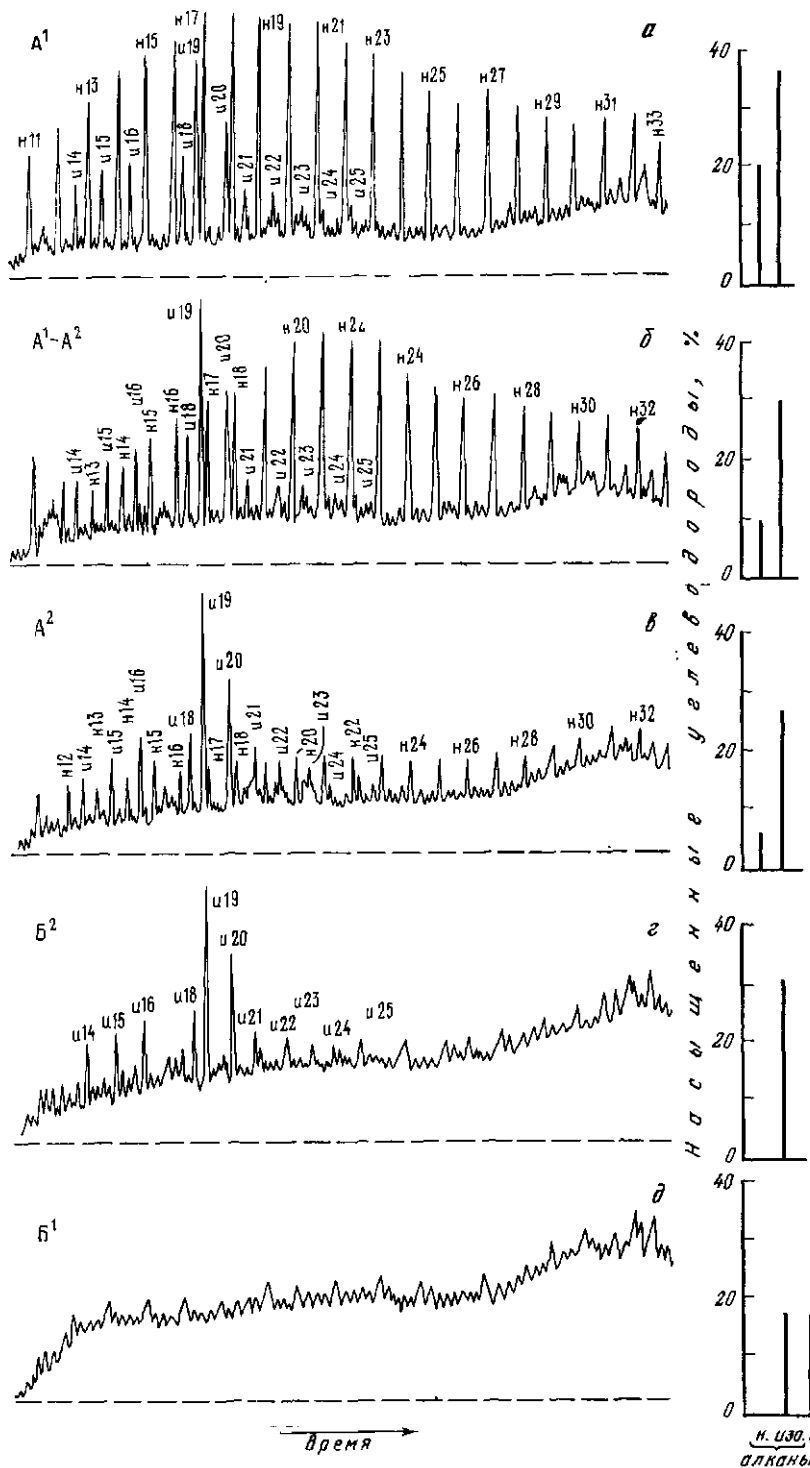
Для выяснения последовательности вовлечения углеводов в процесс биodeградации нами было проведено специальное исследование продолжительностью более года, в котором изменение химического состава нефти изучалось в динамике [22]. С этой целью в ходе эксперимента проводился последовательный отбор и анализ проб нефтей. Состав проб, отобранных через 2, 5, 9 и 18 мес., исследовался более подробно.

В качестве исходной нефти для данного опыта была взята нефть типа A^1 Старогрозненского месторождения (третичные отложения). Эта нефть была выбрана из тех соображений, что на указанном месторождении имеются нефти всех четырех химических типов, а также нефть A^1 , носящая следы ранних этапов биodeградации (см. далее рис. 86). К тому же геолого-геохимическая характеристика этих нефтей достаточно хорошо изучена [24]. Экспериментальные данные и хроматограммы, характеризующие динамику изменения углеводородного состава старогрозненской нефти в процессе бактериального окисления, приведены в табл. 62 и на рис. 85.

Как показал опыт, влияние микробиологического процесса на углеводородный состав нефти носит вполне закономерный и направленный характер. В начальные этапы окисления (2 мес.), как обычно, затрагиваются нормальные алканы $C_{12}-C_{18}$. По мере углубления бактериального процесса содержание этих алканов непрерывно убывало, при этом окислению подвергался более широкий спектр этих углеводов вплоть до C_{34} , что хорошо видно на хроматограмме (рис. 85, а). К концу 5-го месяца микроорганизмы использовали свыше 90% нормальных алканов исходной нефти. На этой стадии несколько уменьшилась и общая концентрация разветвленных алканов. Хроматографическое исследование показало, что это уменьшение произошло в основном за счет вовлечения в процесс окисления монометилазамещенных структур (изо- и anteизоалканов). Относительное содержание изопреноидов в течение этого времени непрерывно возрастало за счет остаточного накопления. Поскольку изопреноиды на этой стадии еще не подверглись метаболизму, то не изменились ни их относительное концентрационное распределение, ни соотношение пристан/фитан. Зато значительно выросла величина K_i . Образовалась нефть типа A^2 .

Дальнейшее окисление исследуемой нефти привело к полному разрушению нормальных алканов. Через 9 мес эти углеводороды были окислены полностью. К этому времени микроорганизмы использовали и часть изопреноидов, хотя соотношение пристан/фитан осталось еще прежним. Не изменился также и нафтенный паспорт. Тип образованной нефти — B^2 . И наконец, ко времени окончания эксперимента (18 мес) полностью были разрушены нормальные и изопреноидные алканы, а также большая часть (75% от исходного содержания) изоалканов прочего строения.

Важно отметить, что нафтеновые углеводороды в этом случае, как и в предыдущих опытах, менее всего подверглись биологическо-



му изменению. Нафтовый паспорт (см. рис. 85 и табл. 62) первых трех стадий биологической деградации практически не менялся. И только на последней стадии, когда микроорганизмы почти полностью использовали алканы различного строения, начали окисляться и моноциклические углеводороды.

Можно отметить, что в процессе биодegradации в первую очередь разрушаются углеводороды, элюирующиеся над фоном в виде четких пиков, в то время как углеводороды фона окисляются позднее.

По легкости окисления насыщенные углеводороды можно расположить в следующий убывающий ряд: нормальные алканы; изо- и антиизоалканы; изопреноидные алканы; моноциклические нафты; прочие углеводороды. В силу избирательности процесса биодegradации, состоящего в постепенном потреблении микроорганизмами алифатических углеводородов, нефть обогащалась циклическими углеводородами и в зависимости от интенсивности и длительности этого процесса происходило стадийное изменение химического типа нефти по схеме: $A^1 \rightarrow A^2 \rightarrow B^2 \rightarrow B^1$.

Образование всех химических типов нефтей (A^2 , B^2 , B^1) из нефти типа A^1 в результате микробиологического воздействия является убедительным экспериментальным доказательством наличия прямой генетической связи между нефтями различных химических типов. Аналогичная стадийность изменения парафинистой нефти в эксперименте была четко показана также и в работе [20].

Конечно, в реальных условиях нефтяных залежей обстановка для жизнедеятельности микроорганизмов менее благоприятна. Однако более слабая активность биогенных процессов может быть здесь восполнена фактором времени. Особенно большую роль должны играть при этом возможности переноса кислорода подземными водами.

Другим не менее важным фактором, от которого зависит степень, да и сама возможность биологического преобразования нефтей, являются палеотемпературы (а возможно, и современные температуры) нефтяных месторождений. В главе 1 уже отмечалось, что максимум нахождения парафинистых нефтей (типа A^1) приходится на глубины 2000 м, что соответствует средней пластовой температуре 90°C . В то же время максимум концентраций нефтей типов A^2 , B^2 и B^1 (т. е. нефтей, подвергшихся биодegradации) лежит значительно выше (в среднем 1200 м) и соответствует средней температуре 40°C . Эти наблюдения хорошо согласуются с данными работы Филиппи [19], где на примерах нефтей различных нефтегазоносных бассейнов была найдена четкая связь между свойствами нефтей и температурой их залегания. Во всех случаях граница между парафинистыми и биологически измененными нефтями находилась в пределах $60\text{--}70^\circ \text{C}$, что, очевидно, связано с границей прекращения активной микробиологической деятельности, лежащей в пределах $50\text{--}60^\circ \text{C}$.

Рис. 85. Динамика изменения состава старогрозненской нефти (скв. 13/46) при биологической деградации

α — исходная нефть (A^1); β , σ , γ , δ — различные стадии биодegradации (2, 5, 9 и 18 мес.)

Таблица 62. Изометрические углеводороды фракции 200—320° С старорозливной нефти в процессе ободергодации (лабораторные моделирование)

Возраст скважины	Угль. пофиз. %	Продол- е в сек мин	Средн. фрак- ция, °С		Азотист., %							Исходный состав					K ₁	H ₂	C ₃ H ₈
			алка- ны	эфир- ны	нор- м.	пара- н.	моно- н.	ди- н.	три- н.	тетра- н.	пента- н.								
Исходная нефть *	—	—	36,7	52,3	35,5	7,7	30,5	—	25,0	30,2	18,3	45,3	9,1	6,55	20,3	1,61			
Фракт. 1 (2 мес.)	21	21	46,8	52,2	33,1	11,5	25,4	—	23,3	24,5	17,2	43,5	8,5	4,7	7,5	1,5			
Фракт. 2 (5 мес.)	36	36	35,2	61,7	38,3	12,9	28,7	—	20,5	26,7	16,9	40,5	7,4	8,2	4,3	1,7			
Фракт. 3 (8 мес.)	43	43	34,6	65,4	40,1	11,5	28,5	—	20,3	29,3	15,5	45,7	8,2	—	—	1,7			
Фракт. 4 (18 ме.)	60	60	24,4	76,6	40,7	10,7	23,3	—	20,4	30,4	10,5	47,5	8,1	—	—	1,6			

* Св. 1500 гл. (20) м.

Таблица 63. Описательное распределение насыщенных углеводородов фракции 200—320° С в нефти старорозливной месторождения (описательные условия)

Код скважины и глубина (м)	Тем- пература	Средн. фракция, %	Азотист., %			Исходный состав, %							K ₁	H ₂	C ₃ H ₈	Исходн. фракция
			алка- ны	эфир- ны	нор- м.	пара- н.	моно- н.	ди- н.	три- н.	тетра- н.						
Сква. 1345, 1250 м	—	33,7	46,8	35,8	7,7	30,5	—	25,0	30,2	18,3	45,3	9,1	6,55	20,3	1,61	—
Сква. 1041, 848—822	—	48,6	51,4	42,2	16,4	25,1	—	27,6	19,3	18,5	47,7	2,6	3,2	4,42	—	—
Сква. 9144	—	27,5	62,5	42,5	18,1	30,5	—	28,5	20,0	15,7	40,5	5,6	2,2	4,31	—	—
Сква. 4415, 720—620 м	—	25,6	64,4	—	15,5	28,5	—	20,3	29,6	14,8	47,9	—	—	—	1,64	—
Сква. 411, 530 м	—	15,5	81,5	—	10,7	10,7	—	23,3	19,9	10,1	40,6	—	—	—	—	—

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА НЕФТЕЙ В ПРИРОДЕ (сопоставление с экспериментальными данными)

Предположение о преимущественном влиянии биodeградации на состав и свойства нефтей и главным образом на формирование нефтей различных химических типов находит подтверждение и в фактических данных по нефтям различных месторождений. Особенно отчетливо это наблюдается при сопоставлении свойств одновозрастных нефтей, находящихся в различных геохимических зонах. Примерами таких многопластовых месторождений служат залежи нефтей месторождений: Старогрозненское, Котур-Тепе, Дагаджик, Самотлор, Новопортовское, Джьер, Западный Табук, Дуванный-море и многие другие. Данные по таким нефтям рассмотрены в табл. 2а (см. главу 1). Из зарубежных исследований интересные примеры биodeградации приведены в работах Деро, Зейферта и многих других исследователей (см. [13, 17, 25]).

В этих работах показано, что по мере уменьшения глубины залегания нефти наблюдается последовательное изменение химического типа нефти в направлении $A^1 \rightarrow B^1$.

Весьма убедительные данные о биodeградации нефтей были найдены при изучении многопластового Старогрозненского месторождения [22], гипергенное изменение свойств нефтей в котором давно уже доказывается на основании геологических данных [24]. Для сопоставления свойств было отобрано пять нефтей различных химических типов. Одна из этих нефтей (A^1) была использована в качестве исходной при лабораторном исследовании процессов биodeградации (см. выше). Результаты исследования этих нефтей приведены в табл. 63 и на рис. 86. Анализируя данные таблицы и рисунка, нетрудно убедиться, что в данном месторождении существуют все те типы нефтей (A^2 , B^2 , B^1), которые образуются и при биodeградации, включая даже ее начальные стадии (нефть смешанного типа A^1-A^2). Таким образом, химические типы нефтей, такие, как A^2 , B^2 и B^1 , являются не чем иным, как отдельными стадиями биodeградации нефтей типа A^1 — нефтей первичной генерации.

Особенно хорошо коррелирует изменение химических свойств в ряду $A^1 \rightarrow B^1$ с постепенным уменьшением концентрации алканов: от 56,7 до 15,5%. Напротив, нефтеный паспорт нефтей как при лабораторном моделировании, так и в природных условиях практически остается неизменным. Лишь на очень глубоких стадиях окисления (B^1), как уже отмечалось, происходит некоторое изменение концентрации моноциклических нафенов.

Общие черты процессов изменения свойств нефтей в природе и в лабораторном эксперименте хорошо видны при сопоставлении данных табл. 63 и рис. 86 с данными табл. 62 и рис. 85.

Такой своеобразный характер изменения состава высококипящих углеводородов можно объяснить только воздействием бактерий. В частности, никакие термические или термокаталитические воздействия не смогут привести к образованию больших количеств изопреноидов, особенно пристана и фитана, при переходе от нефтей

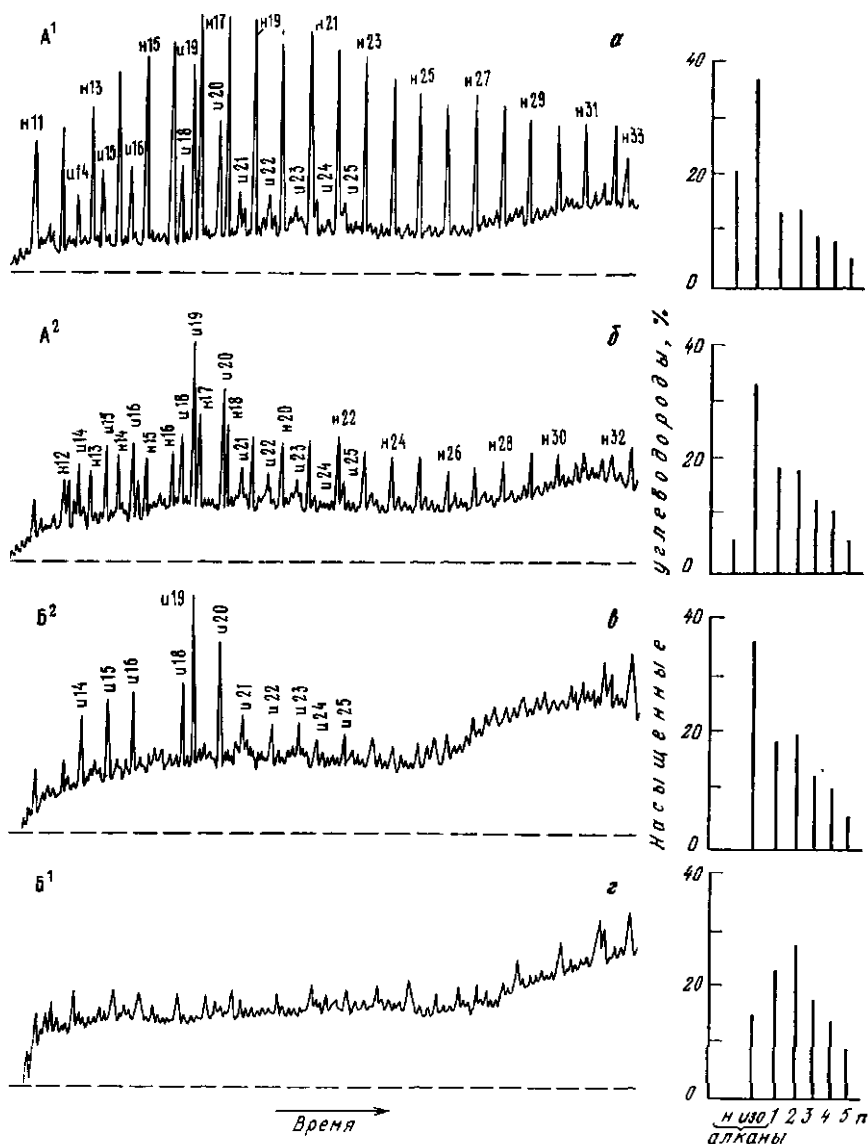


Рис. 86. Хроматограммы нефтей различных химических типов Старогрозненского месторождения

а — тип А¹ (скв. 13/46), б — тип А² (скв. 91/414), в — тип Б² (скв. 4/414), г — тип Б¹ (скв. 411) типа Б¹ к нефтям типа Б² и А². И наконец, ничем, кроме бактериального воздействия, нельзя объяснить существование нефтей, в которых практически полностью отсутствуют нормальные алканы, учитывая тот факт, что вся толща близлежащих осадочных отложений обычно бывает буквально пропитана нормальными алканами, входящими в состав рассеянного органического вещества.

Наряду с отмеченными различиями в составе углеводородов различных нефтей Старогрозненского месторождения прослеживаются и существенные черты их сходства. Для всех нефтей (см. табл. 63) характерна постоянная величина соотношения пристан/фитан (1,43—1,61) и близкое распределение изопреноидов (конечно, на стадиях А¹—В³). Положение максимума концентрации нормальных алканов (для нефтей А¹ и А²) одно и то же. Как уже отмечалось, близкие значения имеют и их нафтеновые паспорта.

Черты сходства в составе нефтей Старогрозненского месторождения позволяют утверждать, что эти нефти генетически едины, т. е. что все они образовались одна из другой, т. е. из нефти типа А¹, находящейся в нижележащих горизонтах. (Некоторые дополнительные данные о генетическом единстве старогрозненских нефтей будут приведены далее в разделе, посвященном термализму асфальтенов.) Сопоставление изменения углеводородного состава этих нефтей по разрезу (снизу вверх) с изменением углеводородного состава нефтей в процессе лабораторного моделирования процесса биodeградации дает все основания отметить единую направленность всех превращений.

В результате проведенных исследований становится ясным, что биodeградация может рассматриваться как основной геохимический процесс, приводящий к изменению химического типа нефтей и определяющий таким образом большое разнообразие их химического состава в природе.

Суммируя результаты проведенных исследований, можно сделать заключение о том, что в целом состав углеводородов нефтей формируется под действием трех основных факторов: особенностей состава исходного органического вещества и условий осадконакопления (генетический фактор), катагенных преобразований и биodeградации. Роль этих факторов далеко не одинакова даже в пределах одного бассейна нефтеобразования.

Природа исходного органического вещества существенно сказывается на составе первичной нефти и определяет характерные генетические признаки нефтей данного бассейна осадконакопления. Наиболее ярко эти признаки проявляются в количественном распределении реликтовых углеводородов (вопросы генетической типизации будут подробнее обсуждены дальше). Влияние термических (термокаталитических) процессов на состав природных нефтей несомненно. В то же время, как показали исследования, эти факторы сами по себе не могут привести к изменению химического типа нефти, хотя они и вызывают заметные изменения в содержании легких углеводородов, увеличивая концентрацию нормальных алканов и уменьшая концентрацию изопреноидов, особенно пристана и фитана.

Основные же изменения химического типа нефтей происходят в зоне гипергенеза благодаря процессам биodeградации (см. также работу [26]).

Благодаря селективному характеру процесса биodeградации происходит последовательное удаление нормальных, а затем разветвленных и изопреноидных алканов, что особенно четко прослеживает-

ся на хроматограммах нефтей. Эта особенность и была использована для выделения химических типов нефтей, отражающих, как уже указывалось, отдельные стадии процесса их биodeградации.

О «возрасте» и «зрелости» нефтей

Глубокие изменения химического типа нефтей под воздействием биodeградации значительно меняют установившиеся взгляды на такие понятия, как «молодые» и «старые» нефти. Собственно говоря, сами эти понятия и ранее не имели четкого определения. Дело в том, что истинный возраст нефтей установить чрезвычайно трудно, так как он часто не совпадает с геологическим возрастом вмещающих отложений, а надежных данных об отнесении нефтей того или иного углеводородного состава к конкретным геологическим эпохам пока не существует.

«Возраст» нефти может быть определен двояко. С химических позиций — это приуроченность исходных биоорганических соединений, а также, вероятно, и последующего образования нефтематеринских пород (керогена) к определенной геологической эпохе. С геологических позиций больший интерес представляет время самого нефтеобразования, т. е. катагенез керогена, образование нефти и последующее заполнение коллекторов. Первая и вторая стадии могут по времени значительно различаться.

Поэтому, говоря о «молодых» или «старых» нефтях, обычно подразумевают нефти, катагенно преобразованные и катагенно преобразованные (согласно представлению А. Ф. Добрянского).

Поскольку в процессе биodeградации нафтеносные нефти (категории Б) образуются из парафиновых нефтей (категории А), то здесь все обстоит как раз наоборот. Поэтому, на наш взгляд, термин «молодые» нефти не является удачным. Следует, видимо, ввести понятие о нефтях различных стадий генерации из данного конкретного источника). Состав таких нефтей, вероятно, может меняться, так как в начальные стадии генерации образуются нефти, более богатые высокомолекулярными реликтовыми углеводородами. Такие нефти могут быть названы молодыми (по сравнению с нефтями, образованными из того же источника на более поздних стадиях преобразования керогена). Процессы эти протекают одинаково для материнских отложений, сформированных в различные геологические эпохи.

И несколько слов о «незрелых» (вернее катагенно незрелых) нефтях. Этот термин встречается иногда в научной литературе. Использование его также вряд ли можно признать удачным. Катагенно незрелых нефтей на земном шаре пока еще не найдено. Собственно говоря, их и не должно существовать, так как выделившиеся в обособленную жидкую фазу углеводороды должны пройти цикл (фазу) нефтеобразования, т. е. катагенно созреть. Последнее является обязательным условием выделения углеводородов из керогена, т. е. является сущностью процесса нефтеобразования. По своему химическому составу незрелые нефти являются, скорее всего, нефтями ранних стадий генерации, однако факторы, характерные для катагенно

незрелого органического вещества, в них отсутствуют. Процессы же катагенного преобразования нефтей в залежах хотя и имеют место, но во всех случаях они протекают с нефтями уже катагенно зрелыми. Поэтому можно говорить только о катагенных изменениях (преобразованиях) нефтей, но не о катагенном их созревании.

Микробиологическое окисление стеранов и гопанов

Поскольку в процессе биodeградации происходит исчезновение главным образом реликтовых углеводородов, то особо следует обсудить неизменность состава стеранов и гопанов в этих условиях. По этому вопросу в литературе пока еще нет единого мнения. Ясно только одно, что углеводороды эти достаточно устойчивы к биологическому воздействию. Так, в работах [16, 20, 22] было найдено, что стераны и гопаны в процессе биологического воздействия не меняются и что молекулярно-массовое распределение этих углеводородов в нефтях различного химического типа может служить дополнительным критерием генетического единства данных нефтей. С другой стороны, Зейферт на основании геохимических исследований природных нефтей утверждал [25], что стераны и гопаны подвержены биологическим воздействиям. В одном из докладов состоявшегося в 1981 г. 10-го Международного конгресса по органической геохимии показано, что существуют особо активные культуры микроорганизмов, которые уничтожают также стераны и гопаны [27].

Впрочем, в особо жестких условиях, вероятно, можно почти полностью окислить любые углеводороды нефти. Во всяком случае, исчезновение стеранов и гопанов достаточно редко, а если оно и происходит, то наблюдается лишь на крайних стадиях биodeградации (стадии B¹). В большинстве же нефтей категории Б стерановые и гопановые углеводороды присутствуют. Более того, их отсутствие в ряде случаев может быть объяснено не сильной биodeградацией, а просто отсутствием (или малой концентрацией) этих углеводородов в исходной нефти данного региона. Однако в структуре гопанов и стеранов имеются явные изменения, характерные для глубокоокисленных нефтей, которые образовались, вероятно, на поздних стадиях биodeградации. К таким изменениям могут быть отнесены образование 4- и 18-норметилгопанов, а также относительно высокие концентрации перегруппированных стеранов и трициклических углеводородов ряда пергидрофенантрена состава C₁₉—C₂₈ [17, 20, 28].

В работе [29] был отмечен следующий порядок окисления углеводородов микроорганизмами: нормальные алканы > изопреноидные алканы > регулярные стераны (20R > 20S) > перегруппированные стераны > гопаны.

Для большинства же нефтей столь глубокие стадии окисления редки, поэтому распределение стеранов и гопанов является хорошим генетическим признаком, сохраняющим свое значение для нефтей любого химического типа рассматриваемого региона [30]. Дополнительные сведения о распределении стеранов и гопанов в биodeградированных нефтях могут быть получены при термоллизе асфальтенов (см. далее).

Общая генетическая схема образования нефтей различных химических типов

В результате проведенных исследований по термолизу и биодегградации можно предложить следующую общую (генетическую) схему образования нефтей различных химических типов в природе (рис. 87).

Первичными нефтями, образованными в зоне катагенеза керогена, являются нефти типа A^1 , содержащие в своем составе значительное количество нормальных и изопреноидных алканов. Групповой и фракционный состав этих нефтей варьируется в некоторых пределах в зависимости от состава исходной биомассы и геохимических условий ее преобразования. Дальнейшее изменение первичных нефтей идет по двум направлениям.

1. Эволюционная линия, связанная с пребыванием нефтей в зоне усиленного катагенеза, сопровождающаяся главным образом изменением фракционного состава нефти, т. е. увеличением содержания легкой и уменьшением содержания тяжелой части нефти (за счет термических превращений). Изменение химического состава нефтей лежит в пределах, характерных для нефтей типа A^1 . Эволюционный процесс нефтей хорошо описывается известной схемой метанизации по Добрянскому.

2. Инволюционная линия, обусловленная в основном биодегградацией нефтей типа A^1 при попадании их в зону гипергенеза (след-

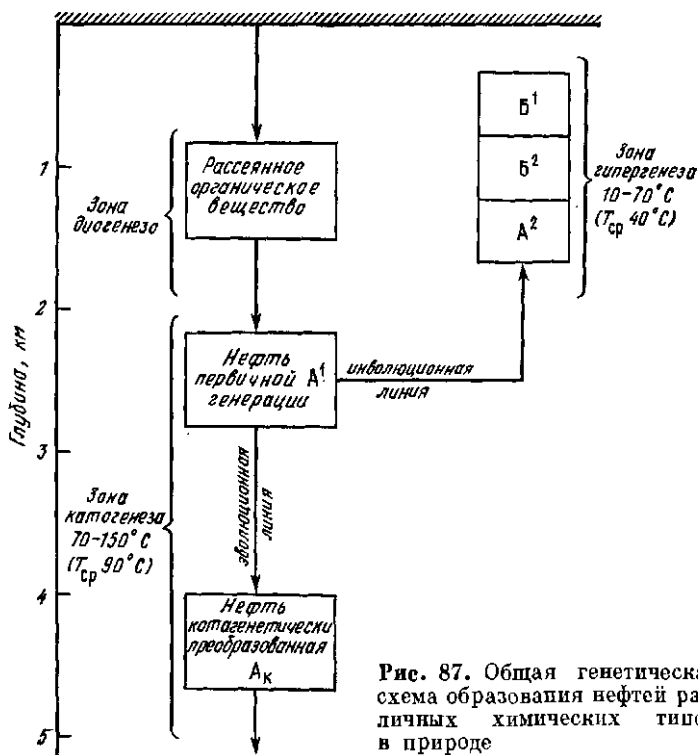


Рис. 87. Общая генетическая схема образования нефтей различных химических типов в природе

ствие миграции или тектонических поднятий). Это приводит как к последовательному изменению химического типа нефти по схеме $A^1 \rightarrow A^2 \rightarrow B^2 \rightarrow B^1$, так и к утяжелению нефтей за счет остаточного накопления.

Конечным продуктом эволюционной линии являются метан и графит, инволюционной — углекислота и вода.

Следует еще раз подчеркнуть, что нефти различных химических типов могут быть генетически едиными.

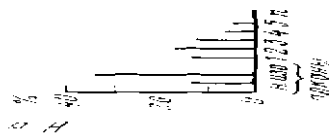
АСФАЛЬТЕНЫ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ НЕФТЕЙ

Рассмотренный материал по микробиологическому окислению нефтей нуждался в дополнительных доказательствах того, что нефти типа Б были когда-то нефтями типа A^1 , т. е. они содержали н. алканы и утратили свое «химическое лицо» вследствие процессов биodeградации. Такие данные были получены при исследовании продуктов пиролиза асфальтенов [31—33]. Было найдено, что асфальтены — остатки не превратившегося в нефть керогена — содержат информацию о всех типах структур, характерных для данной нефти и образовавшихся при ее генезисе. Это оказалось ценным, особенно после того, как было доказано, что углеводородная часть асфальтенов не подвержена микробиологическому окислению [32, 33]. При нагреве (300°C) в течение нескольких часов асфальтены образуют углеводороды ($\sim 20\%$), газ и нерастворимый в обычных растворителях пиробитум. Образующиеся углеводороды можно исследовать обычными способами (ГЖХ и масс-спектрометрия). Анализируя углеводороды, полученные из асфальтенов нефтей типа Б, можно определить первоначальный химический состав этой нефти, в том числе такие важные геохимические показатели, как распределение нормальных алканов и изопреноидов, соотношение пристан/фитан, K_i и относительное распределение стеранов и гопанов [33, 34].

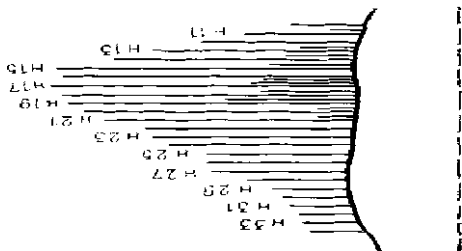
На рис. 88 приведены результаты исследования пиролиза асфальтенов, выделенных из нефтей Старогрозненского месторождения. Исследовались главным образом асфальтены беспарафинистых нефтей (типа B^2 и B^1). Для сравнения приведены также результаты пиролиза асфальтенов природной нефти A^1 и асфальтенов, выделенных из нефти типа B^2 , полученной при лабораторной биodeградации (нефти типа A^1). Отметим, что результаты исследований показали полную тождественность состава асфальтенов нефтей типа B^2 различного генезиса (природного и лабораторного).

Результаты исследования, приведенные на рис. 88, показали, что пиролиз асфальтенов нефтей типа Б действительно позволяет реконструировать «химический облик» исходной нефти, не подвергшейся процессу биodeградации³. Эта реконструкция хорошо видна при сопоставлении унифицированных хроматограмм продуктов пироли-

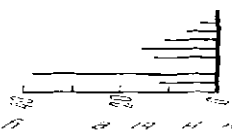
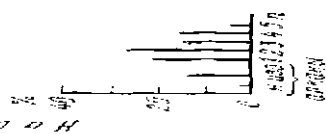
³ В целях большей наглядности результаты ГЖХ-анализа исходных нефтей и продуктов пиролиза выделенных из них асфальтенов приведены в виде так называемых унифицированных хроматограмм, т. е. показаны только высоты пиков нормальных и изопреноидных алканов над фоном.



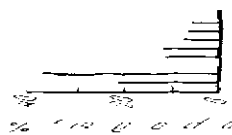
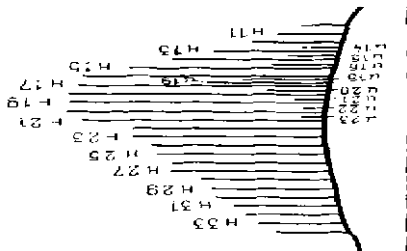
↑



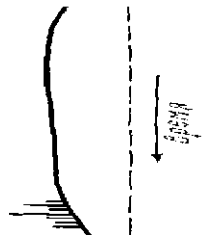
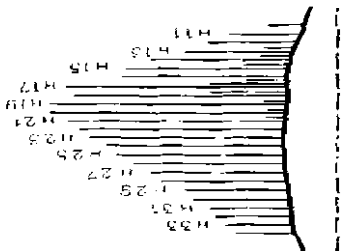
↑



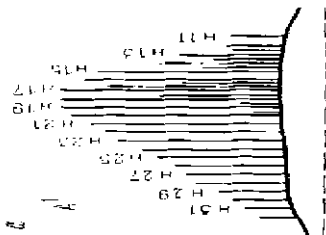
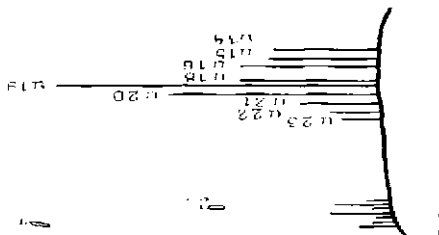
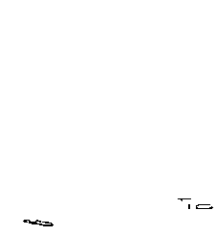
↑



↑



↑



↑

↑

за нефтей B^1 и B^2 с хроматограммой исходной природной нефти типа A^1 (слева вверху). Следует обратить внимание также и на близость нефтяных паспортов исследуемых образцов.

Интересно отметить, что, несмотря на пиролиз, концентрация высокомолекулярных нормальных алканов в нефтях, полученных из асфальтенов, не уступает содержанию тех же углеводородов в нативных нефтях типа A^1 . Можно предположить, что относительная величина содержания парафиновых цепей в асфальтенах различных нефтей (как продуктов, менее всего подвергшихся биodeградации) может быть использована в качестве дополнительного критерия определения фациального (генетического) типа нефтей. Например, асфальтены, выделенные из древних нефтей Восточной Сибири, исходное вещество которых заведомо было морского происхождения, не содержали в своем составе парафиновых цепей длиннее, чем C_{25} . В то же время асфальтены мезозойских нефтей Западной Сибири имели в своем составе парафиновые цепи вплоть до C_{40} , что указывает на присутствие в исходном органическом веществе остатков высшей растительности.

В целом же полученные результаты показывают, что асфальтены являются наименее подверженной бактериальному окислению частью нефти. Благодаря этому остаточная информация о составе насыщенных углеводородных фрагментов достаточно велика, что и позволяет уверенно судить о химическом типе исходной нефти, подвергшейся биodeградации.

На рис. 89 приведены примеры реконструирования химического состава двух нефтей (месторождений Русское и Курсай), для которых особенно значительна степень биodeградации. Нефти эти в отличие от старогрозненских нефтей почти не содержат заметных количеств обычных стеранов или гопанов.

Как показали результаты пиролиза асфальтенов, рассматриваемые нефти действительно являются сильно биodeградированными парафинистыми нефтями (типа A^1). Первичный состав этих нефтей виден на хроматограммах, приведенных на рис. 89 слева. Интересно, что соотношение пристан/фитан в реконструированной нефти месторождения Русское соответствует обычному соотношению этих углеводородов, характерному для других нефтей мезозоя Западной Сибири. Следует еще раз подчеркнуть особенно глубокую степень биodeградации двух последних нефтей. Количество алканов (нормальных и изо-), образующихся при пиролизе асфальтенов, здесь несколько ниже, чем количество алканов, образующихся из асфальтенов старогрозненских нефтей (40 и 60% соответственно), что, очевидно, можно объяснить частичным окислением парафиновых цепей даже в асфальтенах. Интересно, что нефть месторождения Курсай

Рис. 88. Унифицированные хроматограммы различных нефтей Старогрозненского месторождения и продуктов пиролиза асфальтенов, выделенных из этих нефтей

Справа приведено распределение насыщенных углеводородов по типам структур. Указаны пики нормальных и изопреноидных алканов. Здесь и на рис. 89 n — число атомов углерода в алканах

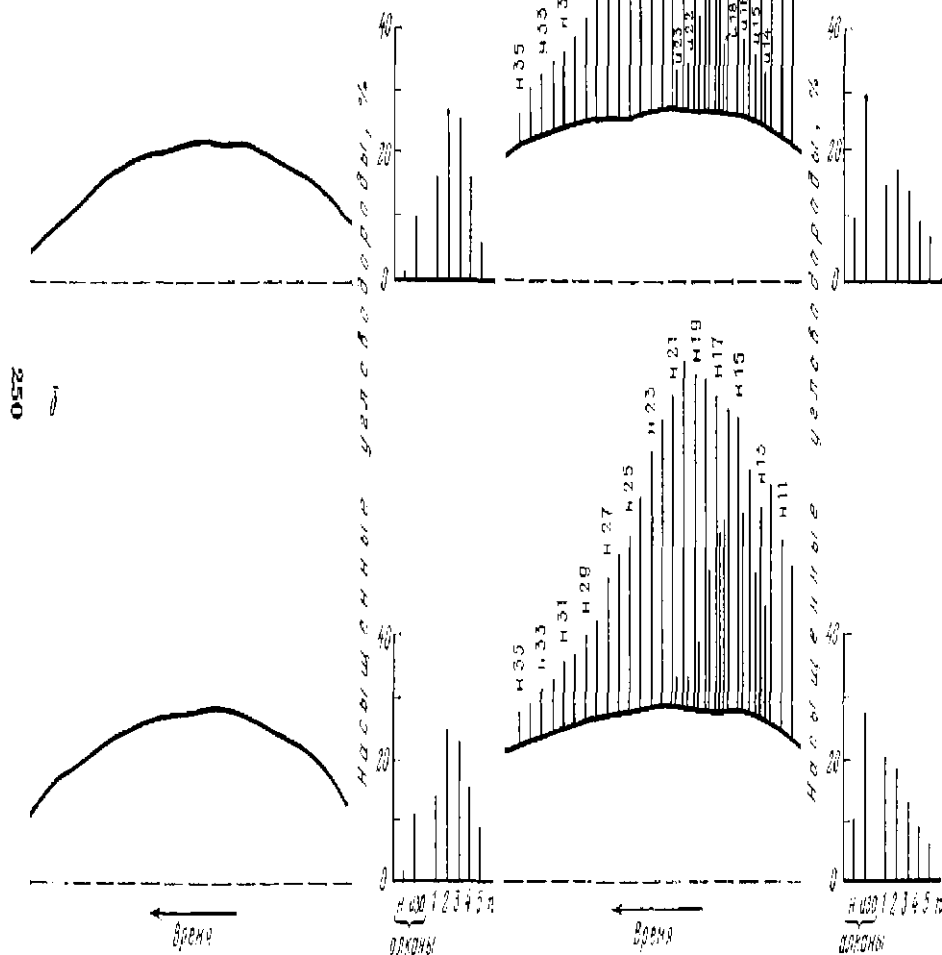


Рис. 89. Угличерование хроматограмм входов и продуктов пиролиза асфальтенов, выделенных из этих нефтей
а — нефть месторождения Русское (Б⁴), б — нефть месторождения Курсай (Б⁴)

Таблица 64. Относительное распределение углеводов ряда $17\alpha\text{H}$ -гопана в нефтях и в смеси продуктов пиролиза асфальтенов бавлинской и мордово-кармальской нефти (в %)

Объект исследования	Гопаны						Адиантан гопан
	C_{17}	C_{19}	C_{20}	C_{21}^*	C_{22}^*	C_{23}^*	
Бавлинская нефть (A^1)	7,5	16,7	16,8	21,4	22,1	15,6	0,99
Продукты пиролиза асфальтенов	9,8	19,8	14,0	22,2	21,4	12,8	1,41
Мордово-Кармальская нефть (B^2)	7,4	22,3	16,6	25,4	16,6	9,7	1,34
Продукты пиролиза асфальтенов	12,8	21,5	30,1	16,1	13,9	7,6	0,71

* Сумма $22R$ - и $22S$ -эпимеров.

относится к числу редких нефтей типа B^1 , залегающих на больших глубинах (более 4 км), и может рассматриваться как палеобиодеградированная.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что в асфальтенах даже очень глубокоибиодegradированных нефтей все еще сохраняется значительное количество информации о первоначальном типе нефти. Информация эта, помимо структурно-группового состава, наиболее ценна тем характерным распределением индивидуальных реликтовых углеводов, которое свойственно исходным нефтям. Интересно, что обычно все характерные генетические признаки углеводородного состава нефтей сохраняются также и в асфальтенах. В частности, весьма интересным примером является наличие 12- и 13-метилалканов в различных нефтях и в смеси продуктов пиролиза асфальтенов нефтей Восточной Сибири. Характерным является также представленное в табл. 64 относительное распределение углеводов ряда $17\alpha\text{H}$ -гопана в нефтях Татарии и в продуктах пиролиза выделенных из них асфальтенов.

В работах [32, 33] состав углеводов пиролиза асфальтенов был исследован весьма подробно. В продуктах пиролиза (выделенных из биодegradированных нефтей), кроме углеводов ряда $17\alpha\text{H}$ -гопана, определено значительное количество углеводов состава C_{19} — C_{21} и C_{26} — C_{30} , принадлежащих к $5\alpha\text{H}$ -, $5\beta\text{H}$ - и $14\beta\text{H}$, $17\beta\text{H}$ -стеранам. Интересно, что, кроме $17\alpha\text{H}$ -гопанов, было найдено также небольшое количество углеводов ряда $17\beta\text{H}$ -гопана, обычно отсутствующих в нефтях. Последнее свидетельствует о несколько меньшей степени катагенной превращенности (созревания) асфальтенов по сравнению с углеводородами нефтей. Некоторые отличия имелись и в составе ароматических углеводов. Так, в продуктах пиролиза отсутствовали моноароматические стераны. В целом же углеводородный состав продуктов пиролиза асфальтенов и нативных нефтей был достаточно хорошо сопоставим.

Таким образом, для нефтей даже очень глубокой степени биодеградации всегда имеется возможность реконструкции химического типа исходной нефти, определения ее генетического предшественника, а также определения состава и относительного распределения важнейших реликтовых углеводородов, исчезнувших в процессе биодеградации. Наиболее надежным методом является в данном случае мягкий пиролиз асфальтенов.

РЕЛИКТОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ НЕФТЕЙ

Рассмотрим в заключение еще раз ту важную роль, которую играют реликтовые углеводороды в химии и геохимии нефти.

Большое геохимическое значение этих углеводородов было подробно рассмотрено в монографии Тиссо и Вельте [13].

Выше уже указывалось, что состав углеводородов нефтей зависит от трех основных факторов: катагенеза (нефтей и керогена) биодеградации и особенностей состава и строения исходного органического вещества. Влияние первого фактора уже неоднократно рассматривалось в предыдущих главах. Здесь хотелось бы только еще раз подчеркнуть важную роль стереохимических изменений для оценки степени созревания (катагенеза) исходных биологических молекул до нефтяного уровня. Последний же фактор — состав и строение исходных биомолекул — может быть назван генетическим; он заслуживает специального рассмотрения.

Безусловно, что состав исходной биомассы и геохимические условия ее преобразования не могли не отразиться на составе углеводородов нефтей. Более того, для каждого бассейна осадконакопления, давшего затем начало тем или иным месторождениям нефти, свойствен свой характерный набор некоторых исходных соединений, а следовательно, и некоторых конечных нефтяных углеводородов. Особенности состава исходного органического вещества данного региона представляют собой ценнейшую информацию, используемую для разведки нефтяных месторождений, для взаимной корреляции нефтей в залежах, для определения источников образования нефтей.

Однако судьба органических молекул в геологической истории земли достаточно сложна. Не всегда они переходят непосредственно в углеводороды нефти. Напротив, чаще всего эти молекулы претерпевают значительные структурные и стереохимические изменения, поэтому отыскать источник их образования достаточно сложно.

Все же проблема генетической типизации нефтей требует своего решения или хотя бы четкого определения своих основных понятий.

Что же подразумевать под термином «генетический тип», или «генотип» данной нефти? В отличие от химического типа определение понятия «генотип» расплывчато хотя бы потому, что углеводороды, используемые для этих целей, составляют иногда небольшую часть нефти. В этом отношении нефть трудно сопоставить с углями, где понятие «генотип» углей четко связано с особенностями состава углей.

Нам кажется, что лучше, не определяя пока понятие «генотип» нефти, проводить генетическую типизацию нефтей на основе определения характерных черт строения и относительного распределения реликтовых углеводородов, унаследованных от материнских веществ данного бассейна осадконакопления. При этом под генетически однородными нефтями надо понимать нефти, содержащие одинаковые (качественно и количественно) наборы реликтовых углеводородов, а также другие генетические признаки, например изотопы углерода, серы, характерные для органического вещества, продуцирующего данные нефти.

Уже было отмечено, что понятия «химический тип» и «генетический тип» нефти по своей природе различны, так как существуют нефти, образовавшиеся из одного источника, но совершенно различные по своей химической природе ($A^1 \rightarrow A^2 \rightarrow B^2 \rightarrow B^4$).

Однако даже в процессах глубокой биологической деградации в нефтях останутся, хотя бы в небольших концентрациях, молекулы, строение которых непосредственно связано с генезисом данной нефти.

Химическая типизация нефтей основана на закономерностях относительного распределения углеводородов различных классов: алканов, цикланов, аренов. На химический состав нефтей резко влияют различные вторичные процессы, например биodeградация, катагенез, миграция, растворение в сжатом газе и пр.

Генетическая же типизация нефтей должна строиться совершенно на иных критериях. На наш взгляд, в основу генетической типизации должны быть положены закономерности состава и молекулярно-массового распределения в нефтях хемофоссилий. Наиболее перспективными в этом плане надо считать реликтовые углеводороды.

Одним из важных свойств хемофоссилий, используемых в целях генетической типизации, является их незначительное изменение в процессах катагенеза и биodeградации. Хотя общее содержание хемофоссилий, присущих каждому конкретному нефтяному региону в нефтях, иногда невелико, однако именно они являются тем «отпечатком пальцев», который характеризует нефть данного региона.

Большое значение генетической типизации нефтей и выделение отдельных генотипов неоднократно подчеркивалось в работах Ботневой и других авторов [34, 35]. В этих работах генетическая типизация проводилась главным образом с использованием структурно-групповых методов оценки строения нефтяных углеводородов. Дело недалекого будущего — поднять генетическую типизацию нефтей на молекулярный уровень.

Какие же нефтяные углеводороды могут быть использованы в целях генетической типизации? В принципе могут быть использованы углеводороды различной молекулярной массы. Однако чем больше размеры молекул, тем ценнее полученная на их основе геохимическая информация. Приведем некоторые примеры.

В составе легких (бензиновых) компонентов генетическую информацию несет соотношение изомерных циклопентанов и циклогексанов, легко определяемое для молекул состава C_7 и C_8 .

Углеводороды ряда циклопентана вообще генетически очень ин-

интересны, поскольку они, во-первых, термодинамически неустойчивы, а во-вторых, относительно мало распространены в биологических соединениях. Высокая концентрация циклопентановых углеводородов в бензинах является следствием особенностей механизма образования циклических углеводородов в нефтях. Несомненный интерес в генетическом плане представляют относительные концентрации *гем*-замещенных алканов и цикланов состава C_7 и C_8 . Высокие концентрации этих углеводородов обычно наблюдаются одновременно как в алканах, так и в циклоалканах.

В средних фракциях нефти (200—430° С) генетическую информацию несут нафтенный и ароматические паспорта, распределение изопреноидов, соотношение пристан/фитан (для образцов не слишком большого катагенеза), распределение трициклических терпанов C_{19} — C_{26} . Для высших фракций большое значение имеют соотношение стераны/гопаны, относительное распределение стеранов и гопанов, соотношение адиантан/гопан, соотношение перегруппированных и обычных стеранов, относительная концентрация 4-метилстеранов и многие другие. Безусловно хорошим генетическим признаком нефти категории А является характер распределения *n*-алканов во всей нефти.

Большое значение, в частности, имеет осуществляемая методом хромато-масс-спектрометрии компьютеризированная реконструкция хроматограмм, проводимая по характерным фрагментным ионам m/e 217 для стерановых углеводородов и m/e 191 для гопанов и трициклических терпанов (полиметилалкилпергидрофенантронов), m/e 113 для изопреноидных алканов и т. д.

Эта реконструкция позволяет избежать длительных операций, связанных с выделением и концентрированием полициклических алканов нефтей. На рис. 90 в качестве примера приведены такие реконструкции, выполненные путем хромато-масс-спектрометрии насыщенных углеводородов с т. кип. $>400^\circ$ С двух нефтей Старогрозненского месторождения. Несмотря на совершенно различный химический тип этих нефтей (одна — типа А¹, вторая — типа В¹), распределение гопанов в них близкое, что указывает на единый источник их образования.

Особенно большой интерес в генетическом плане имеет идентификация таких биологических меток, которые обычно отсутствуют в других нефтях. Наличие в нефтях таких углеводородов указывает на источники их образования. К таким углеводородам можно отнести 12- и 13-метилалканы в нефтях Восточной Сибири, ботриоксан в индонезийской нефти, гопан C_{28} в сивинской нефти, динометил-адиантаны в нефтях Северного моря, циклические изопреноиды нерегулярного строения и триметилалкилциклогексаны с изопреноидной цепью в нефтях п-ова Бузачи, шестичисленные моноароматические углеводороды гопанового типа в межсолевых отложениях Припяти и многие другие соединения.

Видимо, пришло время определения в ближайшие годы полных генетических характеристик (генетическая типизация) нефтей важнейших нефтедобывающих районов Советского Союза. Работы эти,

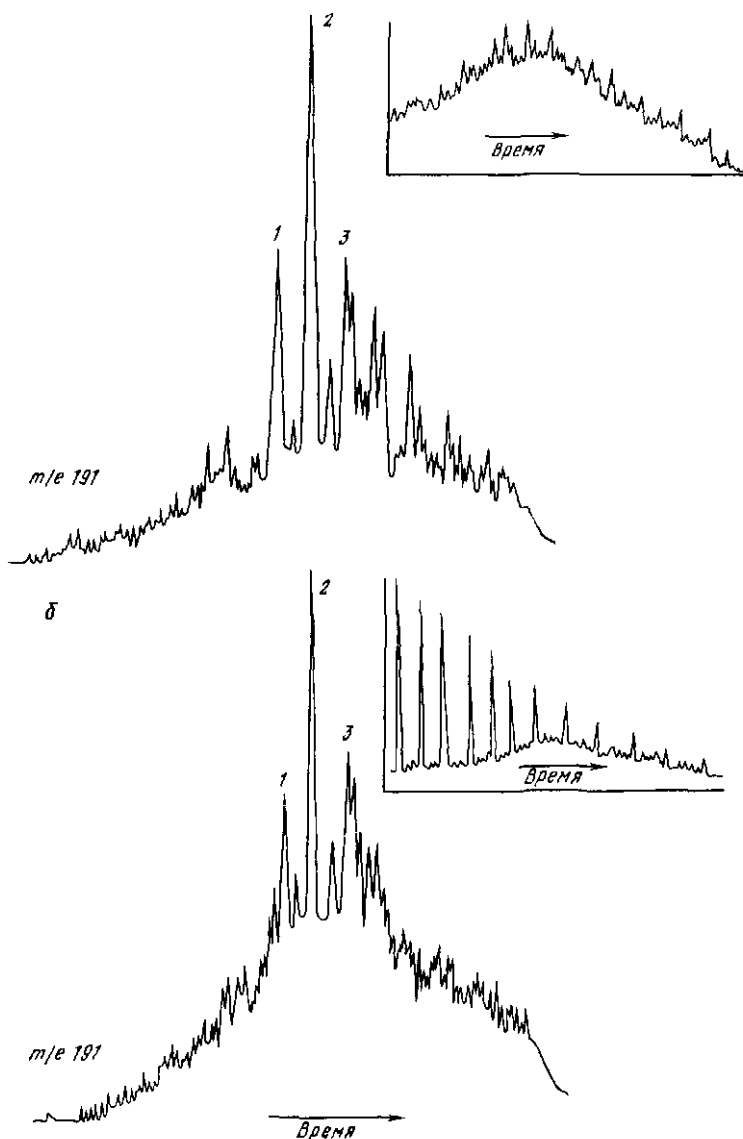


Рис. 90. Масс-фрагментогаммы двух нефтей различных химических типов Старогрозненского месторождения, реконструированные по иону с m/e 191 (фракция с т. кип. $>400^\circ\text{C}$)

a — нефть типа Б¹, $б$ — нефть типа А¹. 1 — аднантан, 2 — гопан, 3 — гопаны C_{11} . Справа приведены обычные хроматограммы тех же нефтей

безусловно, будут способствовать как более успешному поиску нефтяных месторождений, так и прогнозированию качества вновь открываемых нефтей. Несколько проще обстоит дело с определением принадлежности органических молекул к двум основным типам: морскому и континентальному.

Для нефтей, образованных из морских отложений, характерны относительно низкие концентрации нормальных алканов, высокое соотношение нафтенового фона и пиков нормальных алканов на хроматограммах (отсутствие преобладания нормальных алканов состава $C_{25}-C_{31}$ и наличие стеранов); соотношение пристан/фитан равно или меньше 1.

Напротив, для нефтей, образованных из органической массы континентального генезиса, характерны высокие концентрации н. алканов, низкие концентрации изопреноидов, большая величина H_f , преобладание нормальных алканов $C_{25}-C_{31}$, отсутствие стеранов, соотношение пристан/фитан > 1 .

Более сложным является проведение так называемой таксономической индикации, т. е. определение геологического возраста исходных биологических молекул. Вопрос этот значительно более сложен, чем генетическая типизация нефтей, однако он весьма интересен, так как связан с особенностями распространения различных органических соединений в живых организмах и современной эпохи, и далекого прошлого. Этими проблемами широко занимается, в частности, такая научная дисциплина, как органическая геохимия. Трудности здесь возникают по ряду обстоятельств. Прежде всего, тип органических молекул, получаемых при фотосинтезе, постоянен, однако некоторая эволюция (в молекулярном аспекте) все же наблюдается [36, 37]. О стабильности процесса фотосинтеза свидетельствует хотя бы тот факт, что за миллиарды лет его существования живая клетка синтезирует все тот же один из 8 энантиомеров фитола и один из 256 энантиомеров холестерина (!).

Идентификация древних биоорганических соединений, послуживших источником образования того или иного углеводорода в нефтях, осложняется микробиологической переработкой исходной биомассы в раннем диagenезе. Причем очень часто эта переработка приводит не только к исчезновению или видоизменению исходных молекул, но и к возникновению принципиально новых соединений, как, например, это имеет место при синтезе бактериопана и на его основе серии гопанов состава $C_{27}-C_{35}$ [13].

Все же изучению хемофоссилий каустобиолитов справедливо уделяется очень большое внимание. Хотя их определение в нефтях и сопряжено с рядом трудностей, получаемая в результате этих работ научная информация достаточно ценна. Интересные работы в этом плане выполняются в целях определения экологических обстановок осадконакопления (см., например, [38]).

Помимо уже отмеченных корреляций в системах нефть—нефть и нефть—рассеянное органическое вещество—материнская порода, изучение состава хемофоссилий в недалеком будущем, вероятно, поможет и в решении таксономических задач, связанных с определением геологического возраста нефтей. Необходима большая работа по исследованию и сопоставлению состава органических молекул в живой природе и в ископаемых осадках. Сейчас, как никогда, оказались справедливыми слова В. И. Вернадского о том, что «свойства нефти зарождаются в организмах».

Хемофоссилии — реликтовые углеводороды — приобрели большое значение и в деле химической типизации, а следовательно, и в деле химической переработки нефти.

Итак, реликтовые углеводороды используются в различных областях нефтяного дела: для разведки нефтяных месторождений, для добычи нефти (в частности, для научно обоснованного сбора нефтей различного качества и состава). Необходимы эти углеводороды и для создания современных процессов химической переработки нефти и нефтехимического синтеза.

Реликтовые углеводороды нефтей — соединения с большим будущим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Н. Ф., Богомолов А. И., Добрянский А. Ф., Карцев А. А. Превращение нефти в природе. Л.: Гостоптехиздат, 1958. 416 с.
2. Сафонова Г. И. Катагенетические изменения нефтей в залежах. М.: Недра, 1974. 151 с. (Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. и нефт. ин-та; Вып. 145).
3. Connan J., Le Tran K., van der Weide B. Alteration of petroleum in reservoirs.— In: Proc. 9th World Petroleum Congr., Tokyo, 1975. L.: Appl. Sci. Publ., 1975, vol. 2, p. 171—178.
4. Чалмазев В. А. Геохимия процесса миграции углеводородных систем. М.: Недра, 1983. 228 с.
5. Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972. 276 с.
6. Мартин Р., Уинтерс Дж., Уильямс Дж. Распределение углеводородов в составе нефти и ее генезис.— В кн.: Новые исследования в области генезиса нефти и газа. М.: ЦНИИТнефтегаз, 1964, с. 38—78.
7. Evans C., Rogers M., Bailey N. Evolution and alteration of petroleum in Western Canada.— Chem. Geol., 1971, vol. 8, p. 147—170.
8. Tissot B., Calvet-Debyser J., Deroo G., Oudin J. Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris basin, France.— Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1971, vol. 55, N 12, p. 2177—2193.
- ✓ 9. Куклинский А. Я., Пушкина Р. А. Изопреноидные звенья в цепях насыщенных нефтяных углеводородов.— Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 520—525.
10. Арефьев О. А., Забродина М. Н., Макушина В. М., Петров А. А. Реликтовые тетра- и пентациклические углеводороды в древних нефтях Сибирской платформы.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1980, № 3, с. 135—140.
11. Успенский В. А. Введение в геохимию нефти. Л.: Недра, 1970, 309 с.
12. Bailey N., Jobson A., Rogers M. Bacterial degradation of crude oil—comparison of field and experimental data.— Chem. Geol., 1973, a, vol. 11, p. 203—221.
13. Тиссо В., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 504 с.
14. Milner C., Rogers M., Evans C. Petroleum transformation in reservoirs.— J. Geochem. Explor., 1977, vol. 7, p. 101—153.
15. Reed W. Molecular compositions of weathered petroleum and comparison with its possible source.— Geochim. et cosmochim. acta, 1977, vol. 41, p. 237—247.
16. Rubinstein J., Strausz O., Spyckerelle C. et al. The origin of the oil sand formations of Alberta: a chemical and a microbiological simulation study.— Geochim. et cosmochim. acta, 1977, vol. 41, p. 1341—1353.
17. Bailey N., Krouse H., Evans C., Rogers M. Alteration of crude oils by water and bacteria. Evidence from geochemical and isotope studies.— Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1973, b, vol. 57, p. 1276—1290.
18. Jobson A., Cook F., Westlake D. Interaction of aerobic and anaerobic bacteria in petroleum biodegradation.— Chem. Geol., 1979, vol. 24, p. 355—365.

19. *Philippi G.* On the depth, time and mechanism of origin of the heavy to medium-gravity naphthenic oils.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1977, vol. 41, p. 33—52.
20. *Connan J., Restle A., Albrecht P.* Biodegradation of crude oil in the Aquitaine basin.— In: *Advances in organic geochemistry: Physics and chemistry of the Earth*. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979, vol. 12, p. 1—17.
21. *Арефьев О. А., Забродина М. Н., Норенкова И. К., Карпенко М. Н., Макушина В. М., Петров Ал. А.* Биологическая деградация нефтей.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1978, № 9, с. 134—139.
22. *Забродина М. Н., Арефьев О. А., Норенкова И. К., Макушина В. М., Архангельская Р. А., Петров Ал. А.* Биодegradация нефтей Старо-Грозненского месторождения.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1981, № 9, с. 126—132.
23. *Архангельская Р. А., Норенкова И. К., Тарасова Т. Г.* Влияние окислительных процессов на химический состав смолистых фракций нефтей.— *Геология нефти и газа*, 1978, т. 10, с. 49—54.
24. *Вассоевич Н. Б.* Образование нефти в терригенных отложениях.— *Тр. Всесоюз. неорг. науч.-исслед. геол.-развед. ин-та*, 1958, вып. 128, с. 9—205.
25. *Seifert W., Moldovan J.* The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, vol. 43, p. 111—126.
26. *Габриэлян А. Г.* К вопросу об эволюции нефтей в природных условиях.— В кн.: *Органическая геохимия нефтей, газов и органического вещества докембрия*. М.: Наука, 1981, с. 119—125.
27. *Goodwin N., Park P., Rawlinson T.* Crude oil biodegradation.— 10th Intern. Meet. on organic geochemistry: Programme and abstrs. Bergen, 1981, p. 69.
28. *Каюкова Г. П., Пустильникова С. Д., Абрютин Н. Н., Головкина Л. С., Мезишва В. Л., Петров Ал. А.* Структурно-измененные углеводороды типа гопана.— *Нефтехимия*, 1981, т. 21, с. 803—811.
29. *McKirdy D., Aldridge A., Yrma P.* A geochemical comparison of crude oils from pre-ordovician, carbonate rocks.— 10th Intern. Meet. on organic geochemistry: Programme and abstrs. Bergen, 1981, p. 144—145.
30. *Hufnagel H., Teschner M., Wehner H.* Correlation studies on crude oils and source-rocks in the German Molasse basin.— In: *Advances in organic geochemistry: Physics and chemistry of the Earth*. Newcastle-upon-Tyne: Pergamon press, 1979, vol. 12, p. 51—66.
31. *Арефьев О. А., Макушина В. М., Петров Ал. А.* Асфальтены — показатели геохимической истории нефти.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1980, № 4, с. 124—130.
32. *Rubinstein J., Spyckerelle C., Strausz O.* Pyrolysis of asphaltenes: a source of geochemical information.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, vol. 43, p. 1—6.
33. *Каюкова Г. П., Пустильникова С. Д., Арефьев О. А., Курбский Г. П., Петров Ал. А.* Особенности распределения полициклических реликтов в нефтях Татарии.— *Нефтехимия*, 1982, т. 22, с. 579—586.
34. *Ботнева Т. А., Шулова Н. С.* Генетические типы нефтей Прикаспийской впадины и прогнозирование их состава. *Органическая геохимия нефтей, газов и органического вещества докембрия*. М.: Наука, 1981, с. 41—47.
35. *Критерии прогноза качественного состава нефтей и газов/Под ред. С. П. Максимова*. М.: Недра, 1981. Вып. 223. 164 с.
36. *Гусева А. Н., Лейфман И. Е., Вассоевич Н. Б.* К биогеохимии липидов, липоидов и родственных полимерных соединений.— В кн.: *Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков*. М.: Наука, 1976, с. 25—56.
37. *Лейфман И. Е., Гусева А. Н.* Об изменении состава органического вещества, исходного для образования горючих ископаемых, в ходе эволюции растительного мира.— В кн.: *Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков*. М.: Наука, 1978, с. 9—17.
38. *Wen-Yen Huang, Meinschein W.* Sterols as ecological indicators.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, vol. 43, p. 739—745.

Заключение

ПУТИ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Достигнутые в последние годы успехи в определении состава и строения углеводородов нефти несомненны. Об этом свидетельствуют хотя бы внушительные цифры, характеризующие число углеводородов, идентифицированных в нефтях (свыше 700). Неизмеримо возросла также сложность решаемых задач. Достаточно напомнить хотя бы работы, связанные с определением пространственного строения изостеранов, кстати, впервые открытых именно в нефтях. Это не единственный пример того, когда новый тип углеводородов обнаруживается впервые в нефтях. Так было, например, 50 лет назад с адмантаном — углеводородом, на основе которого возникло новое оригинальное научное направление — химия полиэдранов.

Однако не следует полагать, что все вопросы, связанные с химией углеводородов нефти, уже решены. Дело обстоит здесь значительно сложнее, и, как это обычно и бывает в науке, каждый успех не столько завершает работу, сколько ставит перед исследователем все новые и новые задачи.

Так, в ближайшем будущем необходимо решение следующих вопросов.

1. Определение строения разветвленных алканов, обычно присутствующих в значительных концентрациях в средних фракциях нефтей группы А.

2. Изучение строения полициклических насыщенных углеводородов в нефтях типа Б (этот тип нефтей в отличие от нефтей типа А вообще не столь подробно охарактеризован на молекулярном уровне). В частности, совершенно отсутствуют сведения о строении тетрацикланов нестероидного типа состава C_{15} и выше, которые, без сомнения, являются углеводородами мостикового типа, содержащими в полициклическом ядре не более 13—14 атомов углерода. Эти углеводороды широко представлены в ряде нефтей категории Б (нафтенового основания).

3. Детальное исследование состава нафтино-ароматических углеводородов, в частности углеводородов ряда индана и тетралина, в средних нефтяных фракциях. И конечно, необходимы дальнейшие работы по нахождению в нефтях новых реликтовых и преобразованных углеводородов насыщенного и ароматического характера.

Не менее сложные задачи стоят и перед геохимией нефти, где, как уже указывалось, одной из первоочередных проблем является выработка четких критериев, определяющих границы генетической однородности нефтей и рассеянного органического вещества, а также вопросы таксономии нефтей.

Словом, перед исследователями стоят большие и интересные задачи, решение которых будет способствовать прогрессу в таких практически важных областях, как разведка и поиск нефтяных месторождений и химическая переработка нефти.

Опережающие исследования в области синтеза и изучения различных физико-химических свойств модельных (эталонных) углеводородов нефтяного типа являются важной предпосылкой успешного решения проблем, стоящих перед химией и геохимией нефти.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1	
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ . . .	7
Молекулярные и структурно-групповые методы исследования и классификации	7
Реликтовые и преобразованные углеводороды	9
Гомологичность реликтовых углеводородов	10
Химическая типизация нефтей	11
Структурно-групповое распределение наftenовых углеводородов в нефтях (наftenовый паспорт)	28
Литература	32
Глава 2	
АЛКАНЫ C_6-C_{10}	34
Газо-жидкостная хроматография в анализе алканов	34
Количественное распределение алканов в нефтях. Вероятные пути образования	41
Алканы нормального строения	42
Алканы разветвленного строения. Относительные концентрации изомеров (углеводороды C_6-C_{10})	42
Моно- и диметилзамещенные алканы $C_{11}-C_{15}$	49
Метилалканы $C_{16}-C_{23}$ (изо- и антизоалканы)	53
12- и 13-Метилалканы $C_{21}-C_{30}$	56
Изопреноидные алканы (изопренаны)	59
Геохимическое значение изопреноидных алканов	71
Индексы удерживания алканов	71
Литература	74
Глава 3	
ЦИКЛОАЛКАНЫ (НАФТЕНЫ)	77
Моноциклические наftenы C_7-C_{10}	78
Моноциклические наftenы $C_{12}-C_{25}$	88
Триметилзамещенные циклогексаны с изопреноидной цепью (циклогексаны каротиноидного типа строения)	91
Бидиклические наftenы	94
Углеводороды C_8-C_{10}	94
Углеводороды $C_{14}-C_{16}$. Сесквитерпановые углеводороды	100
Трициклические наftenы	101
Углеводороды ряда адамантана	102
Протоадамантановые трицикланы	105
Углеводороды со структурой пергидрофенантрена (пентаметилалкилпергидрофенантрены $C_{19}-C_{26}$)	108

Тетрациклические нафтенy	111
Углеводороды мостикового типа строения. Адамантаноидные углеводороды C_{12} — C_{14}	111
Дитерпеноиды (каулены, гиббереллины)	112
Углеводороды со структурой пергидрохризена	112
Стераны	113
Регулярные стераны	114
Перегруппированные стераны	124
Тритерпеноидные углеводороды. Гопаны	129
Структурно измененные гопаны	135
Геохимическое значение гопанов	140
ГЖХ-анализ стеранов и гопанов	142
Стераны, гопаны и оптическая активность нефтей	142
Литература	145
 Глава 4	
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)	149
Структурно-групповое распределение ароматических углеводородов в нефтях (ароматический паспорт)	152
Индивидуальные ароматические углеводороды нефтей	153
Моноароматические углеводороды	153
Диароматические углеводороды	163
Триароматические углеводороды	164
Ароматические стераны	165
Ароматические тритерпеноиды и гопаны	169
Прочие полиароматические углеводороды	174
Оценка количественного содержания различных углеводородов в нефтях	175
Литература	176
 Глава 5	
ИСТОЧНИКИ И РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	179
Источники нефтяных углеводородов	179
Превращения органических молекул в осадках (диа- и катагенез)	183
Изменение состава углеводородов углей на различных этапах катагенеза	189
Лабораторное моделирование реакций нефтеобразования (алюмосиликаты как катализаторы)	194
Превращения жирных кислот	195
Образование алканов нормального строения	198
Образование алканов разветвленного строения	199
Термодинамически и кинетически контролируемый механизм образования углеводородов	203
Образование изопреноидных алканов	207
Реакции образования насыщенных и моноароматических стеранов	209
Литература	212

Глава 6

ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИРОДЕ (ХИМИЧЕСКАЯ И БИОХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ НЕФТЕЙ) 215

Изменение химического состава нефтей в процессе термического воздействия (термолиз) 215

Исследование состава легких фракций нефти 218

Изменение состава средних фракций нефти. 219

Изменение химического состава нефтей в процессе микробиологического воздействия (биodeградация нефтей) 231

Результаты экспериментов по микробиологическому изменению нефтей 234

Изменение состава нефтей в природе (сопоставление с экспериментальными данными) 241

Асфальтены и геохимическая история нефтей 247

Реликтовые углеводороды и генетическая типизация нефтей 252

Литература 257

Заключение

ПУТИ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ 259

**Александр Александрович
Петров**

УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ

Утверждено к печати
Институтом геологии
и разработки горючих ископаемых
Академии наук СССР

Редактор издательства **М. Л. Франк**
Художник **М. Р. Ибрагимов**
Художественный редактор **С. А. Лятвак**
Технический редактор **И. Н. Жмуркина**
Корректоры **Н. И. Казарина, В. Г. Петрова**

ИБ № 27690

Сдано в набор 24.10.83. Подписано к печати 17.04.84
Т-05570. Формат 60×90^{1/16}
Бумага типографская № 1. Гарнитура обыкновенная
Печать высокая. Усл. печ. л. 16,5. Уч.-изд. л. 18,3
Усл. кр. отт. 16,5. Тираж 1200 экз. Тип. зак. 3517
Цена 3 р. 20 к.

Издательство «Наука»
117884 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., 90
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10