

***H*-АЛКИЛБЕНЗОЛ И 1-*H*-АЛКИЛНАФТАЛИН СОСТАВА C₂₁ В НЕФТЯХ: ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ЦИКЛИЗАЦИИ/АРОМАТИЗАЦИИ?**

© 2020 г. Д. А. Бушнев^а, *, Н. С. Бурдельная^а, О. В. Валяева^а

^аИнститут геологии имени академика Н.П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН
ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 04.02.2019 г.

Принята к публикации 06.02.2019 г.

В пяти нефтях верхнего девона Тимано-Печорского бассейна измерены значения $\delta^{13}\text{C}$ для содержащихся в них в повышенных концентрациях C₂₁ *n*-алкилбензола и *n*-алкилнафталина. Несмотря на колебания значений изотопного состава углерода, разница $\delta^{13}\text{C}$ *n*-алкилбензола и *n*-алкилнафталина является величиной относительно постоянной и составляет в среднем 2.7‰. Существующие в настоящее время гипотезы о происхождении этих соединений предполагают наличие единого источника *n*-алкилбензола и *n*-алкилнафталина. Таким образом, нами зафиксирован изотопный эффект по углероду связанный с циклизацией и ароматизацией алифатической цепи.

Ключевые слова: нефти верхнего девона, Тимано-Печорский бассейн, C₂₁ *n*-алкилбензол, C₂₁ *n*-алкилнафталин, изотопный эффект углерода при ароматизации

DOI: 10.31857/S0016752520010033

ВВЕДЕНИЕ

Изотопным эффектам, наблюдаемым при ароматизации ископаемых углеводородов посвящено ограниченное число работ. К. Фриман с соавторами изучали родственные тритерпановым ароматические углеводороды и показали, что изотопный эффект углерода при ароматизации может быть как положительным так и отрицательным, а в целом он недостоверен (Freeman et al., 1994). Разница в 2–4‰ $\delta^{13}\text{C}$, наблюдаемая между гопанами с различным числом ароматических циклов и насыщенными гопанами, объясняется (Liao et al., 2015) наличием различных предшественников этих УВ, в частности диплоптерола и бактериогопантетрола. При этом, для насыщенных и ароматических стеранов не наблюдается разницы в значениях $\delta^{13}\text{C}$ (Liao et al., 2015). Между углеродом алифатических и ароматических углеводородов в случае равновесия должна наблюдаться термодинамически обусловленная разница их β -факторов, а значит и изотопного состава (Galimov, 2006), в том числе и на внутримолекулярном уровне. Показано (Métayer et al., 2014), что углерод метильной группы ароматических углеводородов изотопно легче углерода ароматических ядер нафталинов.

Нефти и органическое вещество пород разных регионов мира, содержащие *n*-алкилбензолы, име-

ющие распределение с четким доминированием гомолога C₂₁, известны довольно давно, первые публикации относились к сеноманским ангидритам к органическому веществу сабкховых фаций Гватемалы (Connan et al., 1986), пермским нефтям бассейна Мидленд и девонским нефтям Мичиганского бассейна (Williams et al., 1988). Этот *n*-алкилбензол зафиксирован в венд-кембрийских нефтях Сибирской платформы (Иванова, Каширцев, 2010), в девонской нефти Ташинского месторождения (Остроухов, 2009). Анализ состава ароматических углеводородов нефтей из верхнедевонских резервуаров Тимано-Печорского бассейна также позволил выявить группу нефтей, отличающихся резким преобладанием среди *n*-алкилбензолов и 1-*n*-алкилнафталинов гомолога C₂₁ (Бушнев, Валяева, 2015).

Целью настоящего исследования является сопоставление изотопного состава углерода *n*-алкилбензола и *n*-алкилнафталина состава C₂₁ нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение алифатической и ароматической фракций нефти, их исследования методом газовой хроматографии (ГХ) и хромато-масс-спек-

Таблица 1. Изотопный состав углерода *n*-пентадецилбензола и 1-*n*-ундецилнафталина нефтей верхнего девона Тимано-Печорской провинции

Скважина	Возраст	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ <i>n</i> -пентадецилбензол	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ 1- <i>n</i> -ундецилнафталин	$\Delta^{13}\text{C}$, ‰
Сюрхаратинская-1	D ₃ f	-30.2 ± 0.4 (4)*	-26.9 ± 0.7 (6)	3.3
Верхне-Колвинская-65	D ₃ f ₃ -fm	-31.4 ± 0.5 (5)	-29.1 ± 0.4 (4)	2.3
Янемдейская-2	D ₃ f	-31.1 ± 0.2 (3)	-27.8 ± 0.1 (3)	3.3
Медынская-3	D ₃ f ₂	-34.6 ± 0.4 (4)	-32.0 ± 0.3 (3)	2.6
Мядсейская-32	D ₃ f ₂₊₃	-35.1 ± 0.6 (4)	-33.0 ± 0.2 (4)	2.1

* – Число измерений.

трометрии (ХМС) выполнялось по известным методикам (Бушнев, Бурдельная, 2015).

Выделение узких фракций ароматических углеводородов для исследования методом CSIA (compound specific isotopic analysis – изотопный анализ для индивидуальных соединений или GC-C-IRMS – газовая хроматография – масс-спектрометрия изотопных отношений) проводилось при фракционировании аполярной фракции нефти на колонке с силикагелем (1 × 30 см), элюент – *n*-гексан. Отбирались фракции по 5 мл, качественный анализ полученных фракций проводился методами ГХ и ХМС.

GC-C-IRMS анализ выполнялся как было описано ранее (Бушнев, Бурдельная, 2015). Для анализа использовался изотопный масс-спектрометр Delta V Advantage (Thermo Fisher), сопряженный с газовым хроматографом Trace GC Ultra через окислительный реактор и систему переключения потоков GC IsoLink. Для хроматографического разделения использовалась колонка DB-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм, ее температура программировалась от 100 до 300°C со скоростью 5°C/мин. Выдержка при начальной и конечной температуре составляла 1 и 19 мин. Давление газа носителя 120 кПа. Измерения изотопного состава углерода алканов проводились относительно углерода CO₂ (лабораторный стандарт). Для контроля правильности изотопных измерений периодически проводился анализ 3-метил-6,6-дидейтериотрикозана (лабораторный стандарт). Стандартное отклонение для $\delta^{13}\text{C}$ лабораторного стандарта не превышало при этом 0.5‰.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нефти верхнего девона Тимано-Печорского бассейна, содержащие повышенные concentra-

ции C₂₁ алкилбензола и алкилнафталина, уже являлись объектами детального изучения их биомаркерного состава (Бушнев, Валяева, 2000). На основании анализа углеводородного состава они могут быть отнесены к двум группам: первая – это нефти Хорейверской впадины (Сюрхаратинское, Верхне-Колвинское, Янемдейское), а вторая – Варандей-Адзввинской зоны (Медынское, Мядсейское) (Бушнев и др., 2017). Для нефтей первой группы характерны высокие концентрации гопановых углеводородов (отношение стераны/гопаны примерно 0.03), а для нефтей 2 группы гопанов значительно меньше. Распределение $\alpha\beta\beta$ стеранов в нефтях первой группы соответствует в среднем 25 : 22 : 53, а в нефтях второй группы 37 : 20 : 43 (Бушнев и др., 2017).

В результате разделения аполярной фракции нефти методом жидкостной хроматографии удалось получить фракции, содержащие смесь алкилбензолов (фракция 6) и длинноцепочечных *n*-алкилнафталинов (фракция 11). Пик *n*-алкилбензола состава C₂₁ на полученных хроматограммах хорошо отделяется от примесных компонентов, хроматографический горб отсутствует или мал (рис. 1). Хроматограмма 11 фракции также свидетельствует об удовлетворительной очистке C₂₁ *n*-алкилнафталина для проведения анализа методом CSIA (рис. 1).

Результаты изотопного исследования C₂₁ алкилбензола и алкилнафталина приведены в табл. 1. Значения $\delta^{13}\text{C}$ алкилбензола состава C₂₁ в нефтях Тимано-Печорского бассейна варьируют от -35.1 до -30.2‰, для соответствующего алкилнафталина характерны значения от -33.0 до -26.9‰. Из приведенных данных следует, что в различных нефтях значения $\delta^{13}\text{C}$ C₂₁ алкилбензола и алкилнафталина могут изменяться в довольно широких пределах, по всей видимости, отражая генетиче-

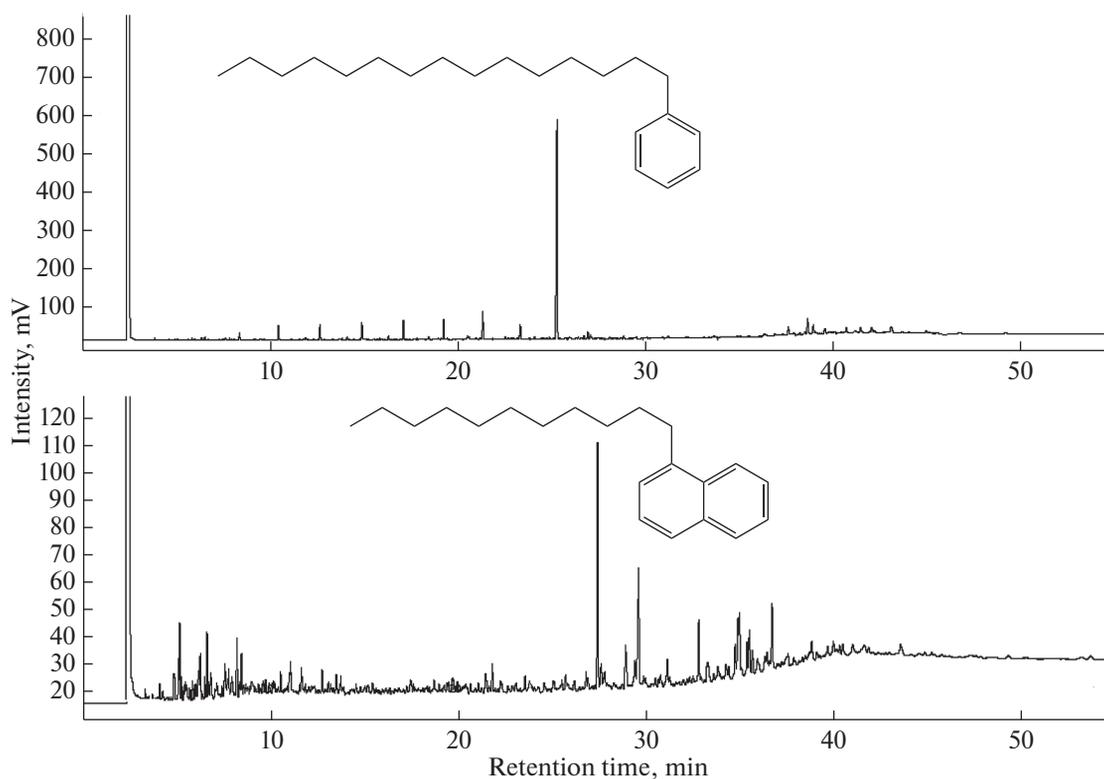


Рис. 1. Хроматограммы фракций 6 и 11, полученных при ЖХ разделении аполлярной фракции нефти Сюрхаратинская-1.

ские особенности нефтей различных месторождений. При этом разность значений $\delta^{13}\text{C}$ C₂₁ *n*-алкилбензола и *n*-алкилнафталина конкретной нефти величина относительно постоянная. $\Delta^{13}\text{C}$ составляет в среднем 2.7‰. Углерод C₂₁ *n*-алкилбензола во всех случаях изотопно легче углерода C₂₁ *n*-алкилнафталина. Полученная разница $\delta^{13}\text{C}$ значительно превосходит суммарные погрешности измерения $\delta^{13}\text{C}$ C₂₁ *n*-алкилбензола и *n*-алкилнафталина и является значимой.

Согласно исследованиям Дж. Вильямса и др. наиболее вероятным механизмом формирования C₂₁ *n*-алкилциклогексана, *n*-алкилбензола, *n*-алкилтетралинов, которые они обнаружили в нефтях бассейнов Мидланд и Мичиган, является алкилирование пентадецильным радикалом бензола или циклогексана, с последующей циклизацией алкильной цепи и ароматизацией полученного цикла в случае *n*-алкилтетралина и *n*-алкилнафталина (Williams et al., 1988). В пользу этой версии свидетельствует распределение *n*-алкилтолуолов и *n*-алкилсилолов среди которых доминируют углеводороды C₂₂ и C₂₃, соответственно, а также наличие *n*-алкил-метилнафталина состава C₂₂. Рассмотрение этой гипотезы натывается на непонятный источник алкильной цепи C₁₅, а также не-

объяснимую селективность в выборе субстрата алкилирования.

С.Б. Остроухов (2009) указывал на кортизален (15-*p*-hydroxyphenylpentadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptenoic acid) как возможный источник исследуемых соединений, так как это соединение уже имеет основные черты *n*-алкилбензола состава C₂₁. В случае кортизалена как основного источника ароматических УВ состава C₂₁ образование *n*-алкилнафталина должно быть связано с циклизацией алкильной цепи.

Возможным предшественником *n*-пентадецилбензола и 1-*n*-ундецилнафталина является полиненасыщенная жирная кислота состава C_{22:6n-3} или продукт ее декарбоксилирования, т.е. *n*-генэйкозагексаен-3,6,9,12,15,18 (Приложение, структура I) (Иванова, Каширцев, 2010; Бушнев, Валяева, 2015), входящий в состав многих морских планктонных водорослей, в частности некоторых диатомовых водорослей (например, *Ditylum brightwellii*, *Rhizosolenia setigera*, *Skeletonema costatum*) и динофитовых водорослей (*Gymnodinium splendens*). В ряде видов его содержание составляет до 80–90% от общего содержания углеводородов (Blumer et al., 1970; Lee et al., 1970; Lee, Loeblich, 1971; Sinninghe Damsté et al., 2000). В пользу версии с циклизацией возможного общего предше-

ственника свидетельствует обнаружение в составе нефти Сюрхаратинского месторождения также частично гидрированных производных *n*-алкилнафталина состава C_{21} (V–VII), в частности фиксируется замещение и в ароматическое (V) и в насыщенное (VI) кольцо тетралина.

Изотопный состав углерода *n*-пентадецилбензола и 1-*n*-ундецилнафталина характеризуется некоторыми вариациями в нефтях разных месторождений, при этом углерод *n*-алкилнафталина в среднем изотопно тяжелее примерно на 2.7‰, чем углерод *n*-алкилбензола. Эта разница превосходит суммарную погрешность измерения $\delta^{13}C$ данных УВ и является значимой. Эта разница может отражать или наличие изотопно обособленных предшественников с одинаковым числом атомов углерода или это признак влияния хода циклизации/ароматизации структуры возможного полиена-предшественника на изотопное фракционирование углерода. Мы считаем маловероятным наличие двух отдельных источников для *n*-алкилбензола и *n*-алкилнафталина одинакового состава. К тому же, если *n*-алкилнафталин и *n*-алкилбензол наследуются нефтью из различных источников, это не может объяснить присутствие в нефтях промежуточных по гидрированности продуктов.

Значит, полученная изотопная разница является следствием фракционирования в процессе циклизации и ароматизации полиеновой цепи. Изотопный эффект при ароматизации ставится под сомнение. Например, изотопная разница для ароматических гопаиноидов в битумоиде Эстонского кукерсита с различным числом ароматических циклов и насыщенных гопанов (тоже примерно 2–4‰ объясняется (Liao et al., 2015) различными источниками этих углеводородов то есть диплоптерола для ароматических гопаиноидов и бактериогопантетрола для насыщенных гопанов, а также потерей алкильной цепи при ароматизации. Те же авторы приводят сведения о том, что $\delta^{13}C$ углерода *S*-моноароматических стеранов и диастеранов неотличим (Liao et al., 2015). Согласно (Freeman et al., 1994) изотопный эффект ароматизации может быть как положительным так и отрицательным, причем в целом он недостоверен.

Значения изотопного состава углерода 5-*n*-ундецил-1,2,3,4-тетрагидронафталина (V) удалось измерить только для нефти Сюрхаратинского месторождения, его $\delta^{13}C$ составляет здесь $-28.1‰$ ($\pm 0.7‰$, 4 измерения). То есть для частично гидрированного аналога C_{21} алкилнафталина фиксируется промежуточное между алкилбензолом и

алкилнафталином значение изотопного состава углерода.

Расчеты β -факторов по Э.М. Галимову (Galimov, 2006) для C_{21} *n*-алкилбензола, 1-*n*-алкилнафталина и 5-*n*-ундецилтетралина дали возможность определить коэффициенты α распределения изотопа ^{13}C , а значит и рассчитать теоретические значения разницы между значениями $\delta^{13}C$ исследуемых соединений. Расчет β -факторов был произведен с учетом принципа аддитивности и значений β -факторов составляющих их атомов углерода, рассчитанных по изотопным числам связей по данным (Галимов, 1973). Расчеты показали, что в случае изотопного равновесия $\delta^{13}C$ C_{21} *n*-алкилбензола на 2‰ ниже, чем $\delta^{13}C$ C_{21} *n*-алкилнафталина и на 1.4 ‰ ниже, чем для C_{21} алкилтетралина. Существуют ли исследуемые нами соединения в состоянии равновесия или нет, это вопрос дискуссионный, однако, нельзя не отметить, что расчеты соотношения изотопного состава углерода по β -факторам и экспериментальные данные имеют весьма близкий порядок. Таким образом, разница между изотопным составом углерода C_{21} *n*-алкилбензола и *n*-алкилнафталина, а также *n*-алкилтетралина приближена к термодинамически обусловленной разности их изотопного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Все существующие в настоящее время гипотезы о предшественниках и механизмах формирования *n*-алкилбензола и *n*-алкилнафталина состава C_{21} предполагают циклизацию алкильной цепи как основной механизм формирования, по крайней мере, второго ароматического цикла. То есть генетическое родство изучаемых соединений.

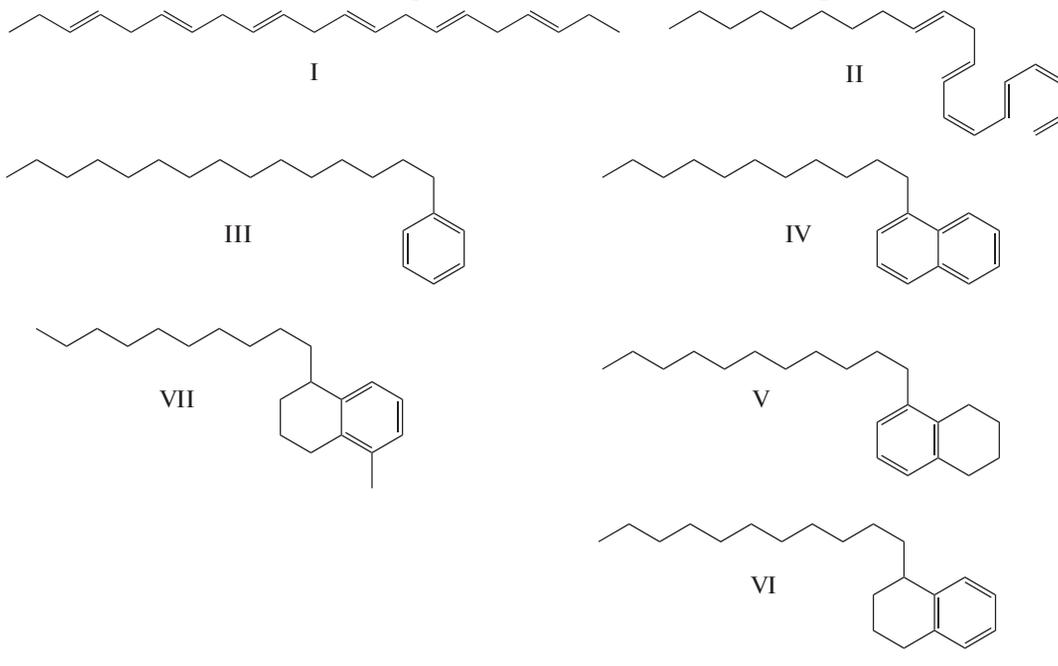
2. Добавление второго ароматического кольца в соединение состава C_{21} , то есть образование *n*-алкилнафталина сопровождается изотопным утяжелением углерода, которое в среднем по 5 исследованным нефтям верхнего девона Тимано-Печорского бассейна составляет 2.7‰

3. Утяжеление углерода *n*-алкилнафталина C_{21} по сравнению с соответствующим *n*-алкилбензолом отвечает по знаку и порядку величины разнице их изотопного состава предсказанной с использованием термодинамических β -факторов по Э.М. Галимову.

4. Для *n*-алкилтетралина состава C_{21} наблюдается промежуточное между *n*-алкилбензолом и *n*-алкилнафталином значение $\delta^{13}C$.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Геонаука".

Химические структуры: I – n-генэйкозагексаен-3,6,9,12,15,18; II – n-генэйкозагексаен-1,3,5,7,9,12;
 III – n-пентадецилбензол; IV – 1-n-ундецилнафталин; V – 5-n-ундецилтетралин;
 VI – 1-n-ундецилтетралин; VII – 1-n-децил-5-метилтетралин.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2015) Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным. *Нефтехимия* **55** (5), 375-382.
 Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Валяева О.В., Деревесникова А.А. (2017) Геохимия нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна. *Геология и геофизика* **58** (3-4), 410-422.
 Бушнев Д.А., Валяева О.В. (2000) Условия образования и направления миграции нефтей верхнедевонского комплекса северной части Печорского бассейна. *Нефтехимия* **40** (5), 334-343.
 Бушнев Д.А., Валяева О.В. (2015) H-алкилбензолы и 1-n-алкилнафталины в ряде нефтей позднедевонского возраста Тимано-Печорской провинции. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН* **10**, 17-20.
 Галимов Э.М. (1973) Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М., "Недра", 384 с.
 Иванова И.К., Каширцев В.А. (2010) Особенности распределения моноалкилбензолов состава C₁₂H₁₈-C₂₇H₄₈ в венд-кембрийских нефтях Сибирской платформы. *Геология и геофизика* **51** (11), 1539-1544.
 Остроухов С.Б. К вопросу происхождения n-алкилбензола состава C₂₁ в нефтях // Химия нефти и газа: Материалы VII Межд. Конференции. Томск: Издательство Института оптики атмосферы СО РАН, 2009. С. 189-190.
 Blumer M., Mullin M.M., Guillard R.R.L. (1970) A polyunsaturated hydrocarbon (3,6,9,12,15,18-heneicosahexene) in the marine food web. *Mar. Biol.* **6**, 226-235.
 Connan J., Bourouillec J., Dessort D., Albrecht P. (1986) The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach. In *Advances in Organic Geochemistry 1985*

(Leythaeuser, D. and Rullkotter, J., eds.). Pergamon Press, Oxford. *Org. Geochem.* **10**, 29-50.
 Freeman K.H., Boreham R.E., Summons R.E., Hayes J.M. (1994) The effect of aromatization on the isotopic compositions of hydrocarbons during early diagenesis. *Org. Geochem.* **21** (10-11), 1037-1049.
 Galimov E.M. (2006) Isotope organic geochemistry. *Org. Geochem.* **37**, 1200-1262.
 Lee R.F., Loeblich A.R. (1971) Distribution of 21 : 6 hydrocarbon and its relationship to 22 : 6 fatty acid in algae. *Phytochemistry* **10**, 593-602.
 Lee R.F., Nevenzel J.C., Paffenhöfer G.-A., Benson A.A., Patton S., Kavanagh T.E. (1970) A unique hexane hydrocarbon from a diatom (*Skeletonema costatum*). *Biochim. Biophys. Acta* **202**, 386-388.
 Liao J., Lu H., Sheng G., Peng P., Hsu C.S. (2015) Monoaromatic, diaromatic, triaromatic, and tetraaromatic hopanes in kukersite shale and their stable carbon isotopic composition. *Energy Fuels* **29**, 3573-3583.
 Métayer P., Le Grice K., Chow C.N., Caccetta L., Maslen E., Dawson D., Fusetti L. (2014) The effect of origin and genetic processes of low molecular weight aromatic hydrocarbons in petroleum on their stable carbon isotopic compositions. *Org. Geochem.* **72**, 23-33.
 Sinninghe Damsté J.S., Schouten S., Rijpsra W.E.I.C., Hopmans E.C., Peletier H., Gieskes W.W.C., Geenevasen J.A.J. (2000) Novel polyunsaturated n-alkanes in the marine diatom *Rhizosolenia setigera*. *Eur. J. Biochem.* **267**, 5727-5732.
 Williams J.A., Dolcater D.L., Torkelson B.E., Winters J.C. (1988) Anomalous concentrations of specific alkylaromatic and alkylcycloparafin components in West Texas and Michigan crude oils. *Advances in Organic Geochemistry 1987* (Mattavelli, L. and Novelli, L., eds.), Pergamon Press, Oxford. *Org. Geochem.* **13**, 47-59.