

17. Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сивиритов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. – Томск: МГП «Раско». – 1997. – 271 с.
18. Антонова Т.В., Сивиритов П.П., Камьянов В.Ф. Очистка нефтяных дистиллятов с использованием реакций озона // Матер. III Междунар. конф. по химии нефти. – Томск, 1997. – Т. 2. – 193–195.
19. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Сазонов Д.С. Электрофильное присоединение озона к компонентам легкого газойля каталитического крекинга // «XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии»: тезисы докладов. – Москва, 2007. – 2007. – Т. 3. – С. 266.
20. Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Удаление сернистых соединений из дизельной фракции комбинацией окисления и экстракции // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 116–120.

Поступила 27.06.2012 г.

УДК 665.61:553.985:547.91

СОСТАВ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ БИТУМОВ СЕВЕРНОЙ ХАКАСИИ

Бу Ван Хай¹, О.В. Серебренникова^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: ovs49@yahoo.com

Изучен состав алканов, циклогексанов, прегнанов, стеранов, диастеранов, би-, три-, тетра- и пентациклических терпанов природных битумов, залегающих в толщах базальтов на севере Хакасии. Показано, что отдельные разновидности битумов различаются составом и содержанием углеводородных структур. В твердых битумах n-алканы доминируют или присутствуют в близкой концентрации со стеранами и терпанами, в вязком битуме основными являются стерановые и терпановые структуры. Основные особенности состава насыщенных углеводородов исследованных битумов обусловлены различным составом исходного органического вещества, термическим воздействием и нивелирующими его, а в случае вязкого битума – определяющими процессами биодеградации.

Ключевые слова:

Битумы, базальты, алканы, стераны, сесквитерпаны, три-, тетра- и пентациклические терпаны.

Key words:

Bitumens, basalts, alkanes, steranes, sesquiterpanes, tri-, tetra- and pentacyclic terpanes.

Введение

Скопления углеводородов (УВ) в магматических породах достаточно редки. Имеются сведения о наличии пиробитумов в гранитах докембрия и базальтах карбона юго-восточной Норвегии [1], вязких и твердых битумов – в базальтах Минусинской впадины (Хакасия) [2–4], где количество содержащих битум миндалинов достигает иногда 20 % объема породы [2]. Последнее позволяет рассматривать битумы Хакасии в качестве потенциального источника углеводородного сырья. В то же время, данные о химическом составе битумов Хакасии весьма ограничены. В работе [2] приводятся результаты анализа элементного состава и ИК-спектрометрического исследования этих битумов. Данные о составе алканов, а также некоторые сведения о тритерпанах и стеранах битумов из урочища Сохочул и района высоты Красная Горка приведены в [3]. В работах [4, 5] исследован групповой состав углеводородов Сохочульского проявления природных битумов, охарактеризован состав гопанов, стеранов, алкилбензолов и наиболее представительных три- и тетрациклических неконденсированных арен.

В настоящей работе приведены результаты детального исследования состава насыщенных углеводородов вязкого и твердых битумов севера Хакасии.

Экспериментальная часть

Выделение концентрата УВ из битумов проводили методом адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия IV степени активности. В качестве подвижной фазы использовали гексан. Детальный анализ компонентного состава осуществляли с помощью хромато-масс-спектрометра высокого разрешения «Finnigan DFS». Разделение проводили на капиллярной хроматографической колонке VF-5ms (VARIAN) (длина колонки 60 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм). Отдельные соединения идентифицировали по полным масс-спектрам. Для этого использовали спектро-структурные корреляции, имеющиеся в литературе, а также компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 2005, содержащую масс-спектры более 190 тыс. соединений. Для количественного анализа насыщенных углеводородов были использованы калибровочные коэффициенты, полученные на данном приборе ГХ-МС экспериментальным путем для индивидуальных соединений: алканы – 8,7; алкилциклогексаны – 5; стераны – 17,5 и т. д.

Результаты и обсуждение

Были изучены 3 образца битумов севера Хакасии: вязкий битум из трещиноватых базальтов (ВБ)

и твердый битум из миндалекаменных базальтов (ТБ_{сх}) обнажения в долине р. Сохочул, а также твердый битум из долеритовой интрузии (ТБ_{крг}) в районе высоты Красная Горка.

Растворимая в горячем хлороформе часть твердых битумов характеризуется низким содержанием общей серы (0,01...0,12 мас. %). Вязкий битум – сернистый (содержание серы 0,72 мас. %). В составе УВ всех битумов преобладают насыщенные структуры: 95,9 % от суммы УВ в вязком битуме, 91,2 и 94,1 % в твердых битумах ТБ_{сх} и ТБ_{крг}, соответственно (табл. 1).

Таблица 1. Содержание групп углеводородов в битумах

Битум	Содержание, %				
	Насыщенные УВ				Ароматические УВ
	Алканы	Циклогексаны	Терпаны	Стераны	
ВБ	2,3	0,1	41,6	51,9	4,1
ТБ _{крг}	28,4	0,6	26,6	38,5	5,9
ТБ _{сх}	87,4	2,5	0,9	0,4	8,8

Среди насыщенных УВ всех исследованных битумов идентифицированы структурные группы алканов, алкилциклогексанов, стеранов, включая прегнаны, би- (сесквитерпаны), три-, тетра- и пентациклических терпанов (табл. 1).

Алканы. Установлено, что содержание алканов растет в ряду ВБ–ТБ_{крг}–ТБ_{сх}, и в битуме ТБ_{сх} они резко доминируют над остальными группами УВ (рис. 1).

В битуме ВБ присутствует ряд н-алканов от С₁₁ до С₁₇ с максимумом, приходящимся на С₁₃, высокомолекулярные гомологи отсутствуют. В твердых битумах идентифицированы н-алканы от С₁₁ до С₃₄–С₃₆. В образце битума ТБ_{крг} распределение н-алканов бимодально с основным максимумом, приходящимся на С₁₆ и дополнительным – на С₂₉. Для н-алканов битума ТБ_{сх} максимум отмечен в области С₁₇–С₁₉.

Изопреноидные алканы в битумах представлены норпристаном, пристаном (Pr) и фитаном (Ph) с повышенным содержанием последнего в твердых битумах и близким содержанием Pr и Ph в вязком битуме. Это указывает на восстановительные условия при накоплении исходного органического материала всех исследованных битумов. Содержание изопреноидных алканов по отношению к н-С₁₇ и н-С₁₈ (Ki) резко снижается при переходе от вязкого к твердым битумам. Низкие значения Ki могут быть обусловлены воздействием высокой температуры базальтовой магмы, в застывших лавовых потоках и интрузиях которой залегают исследованные твердые битумы.

Минимальным содержанием изопреноидных алканов отличается битум ТБ_{сх}. Повышенное содержание изопреноидов, стерановых и терпановых структур на фоне очень низкого содержания н-алканов в ВБ свидетельствует о существенной биодеградационности этого битума. В случае битума ТБ_{крг} воз-

действие термоллиза видимо нивелируется процессом биодеградационности, в результате величина Ki имеет повышенное, по сравнению с ТБ_{сх}, значение.

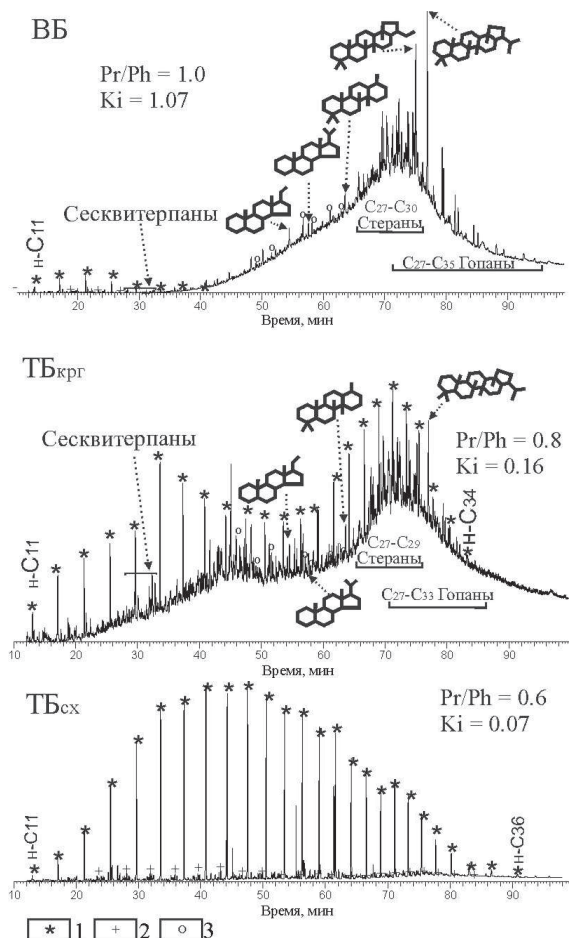


Рис. 1. Масс-хроматограммы по полному ионному току битумов Хакасии: 1) н-алканы; 2) алкилциклогексаны; 3) трициклические терпаны

Циклогексаны. Содержание алкилзамещенных циклогексанов меняется пропорционально изменению содержания алканов. Ими обогащен битум ТБ_{сх}, в котором они представлены С₁₂–С₃₂ гомологами. В вязком битуме присутствуют только низкомолекулярные С₁₂–С₁₈ соединения, а в ТБ_{крг} идентифицированы С₁₂–С₁₅ алкилциклогексаны.

Стераны и прегнаны. Наличие С₂₁ и С₂₂ прегнанов (время удерживания 54, 53 и 57,64 мин.) с преобладанием С₂₁ зафиксировано в ВБ и ТБ_{крг} (рис. 1). Известно, что прегнаны являются одними из самых устойчивых к биодеградационности соединений [6]. Поэтому их достаточно высокая относительная концентрация подтверждает высказанное на основании данных о составе алканов предположение о существенном влиянии процессов биодеградационности на состав вязкого битума и битума ТБ_{крг}.

Стераны С₂₇–С₂₉ присутствуют во всех исследованных битумах с преобладанием регулярных изомеров над стеранами изо-строения в битумах ВБ и ТБ_{сх}, в ТБ_{крг} изо- и регулярные стераны присутствуют в близких концентрациях (рис. 2, m/z 217).

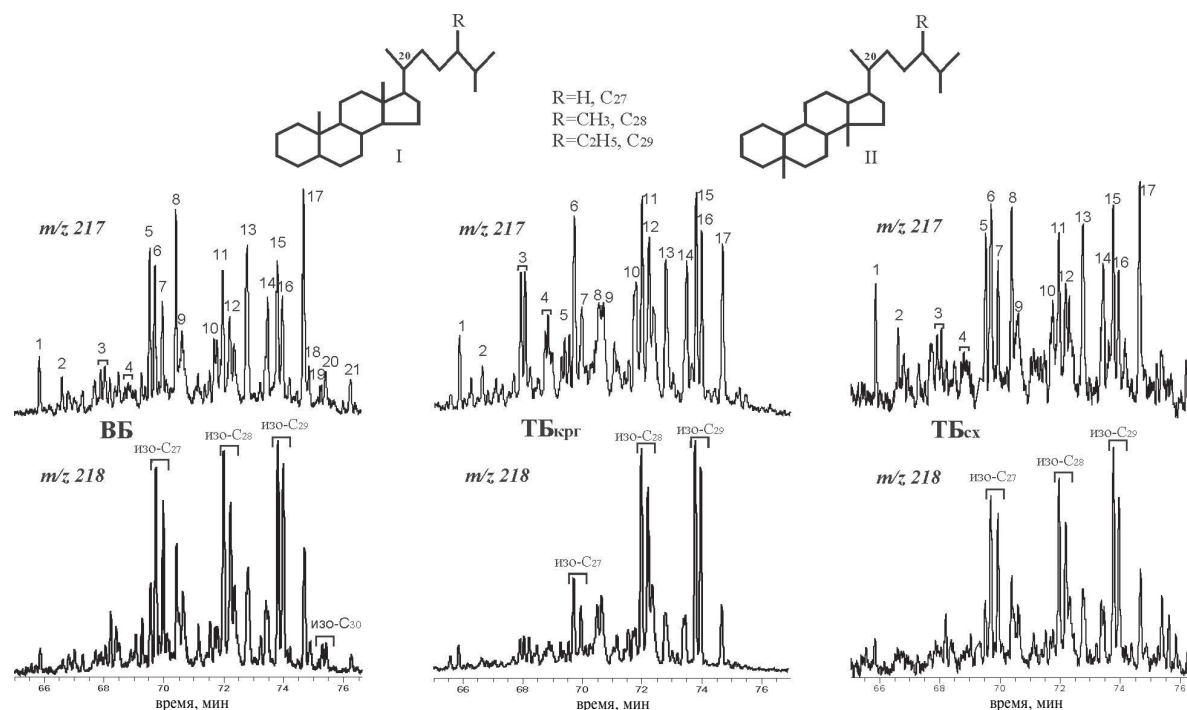


Рис. 2. Фрагменты масс-хроматограмм (m/z 217 и m/z 218) битумов и строение стеранов и диастеранов: I) стераны, II) диастераны (S и R эписмеры по C_{20})

Содержание C_{27} , C_{28} и C_{29} стеранов, характеризующее вклад в исходное органическое вещество отдельных видов биопродуцентов [6], в ВВ и ТБ_{сх} незначительно увеличивается с ростом молекулярной массы (отношение C_{27} к C_{29} по m/z 218 составляет 0,69 и 0,74). В ТБ_{крг} концентрация изомеров C_{27} стеранов существенно ниже остальных ($C_{27}/C_{29}=0,32$). Соотношение $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ составляет для вязкого битума 27:33:40, для ТБ_{крг} – 14:42:44 и для ТБ_{сх} – 28:33:39.

Среди C_{27} – C_{29} диастеранов в битумах ВВ и ТБ_{сх}, как и среди стеранов, содержание отдельных групп гомологов различается незначительно (26...37 и 31...36 %, соответственно), а битум ТБ_{крг} отличается низкой концентрацией изомеров C_{27} (12 % отн.) и повышенной долей диастеранов C_{28} . Это свидетельствует о возможной иной природе исходного органического вещества битума ТБ_{крг}, источником которого могли преимущественно служить мхи и/или диатомеи, а в исходный органический материал битумов ВВ и ТБ_{сх}, наряду с наземной флорой, вносил вклад фитопланктон.

Пики 1–21, представленные на рис. 2, сведены в табл. 2.

Бициклические терпаны (сесквитерпаны). Все битумы характеризуются высоким содержанием в смеси сесквитерпанов $8\beta(H)$ -гомодримана (рис. 3).

Нордриманы (C_{14}) в заметной концентрации присутствуют в ВВ и ТБ_{сх}, в ТБ_{крг} зафиксированы только следы этих соединений. Среди C_{15} дриманов в вязком битуме доминирует $8\beta(H)$ -дриман, в твердых битумах преобладают его изомеры, а в битуме

ТБ_{крг} $8\beta(H)$ -дриман присутствует в очень низкой концентрации, чем существенно отличается от остальных.

Таблица 2. Идентификация пиков на хроматограммах (рис. 2).

№ пика	Соединение
1	20S 13 β , 17 α -диахолестан, C_{27}
2	20R 13 β , 17 α -диахолестан, C_{27}
3	20S 24-метил-13 β , 17 α -диахолестан, C_{28} , 24 (S+R)
4	20R 24-метил-13 β , 17 α -диахолестан, C_{28} , 24 (S+R)
5	20S 5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{27}
6	20S 24-этил-13 β , 17 α -диахолестан, C_{29} , +20R 5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{27}
7	20S 5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{27}
8	20R 5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{27}
9	20R 24-этил-13 β , 17 α -диахолестан, C_{29}
10	20S 24-метил-5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{28}
11	20R 24-метил-5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{28}
12	20S 24-метил-5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{28}
13	20R 24-метил-5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{28}
14	20S 24-этил-5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{29}
15	20R 24-этил-5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{29}
16	20S 24-этил-5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{29}
17	20R 24-этил-5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{29}
18	20S 24-пропил-5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{30}
19	20R 24-пропил-5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{30}
20	20S 24-пропил-5 α , 14 β , 17 β -холестан, C_{30}
21	20R 24-пропил-5 α , 14 α , 17 α -холестан, C_{30}

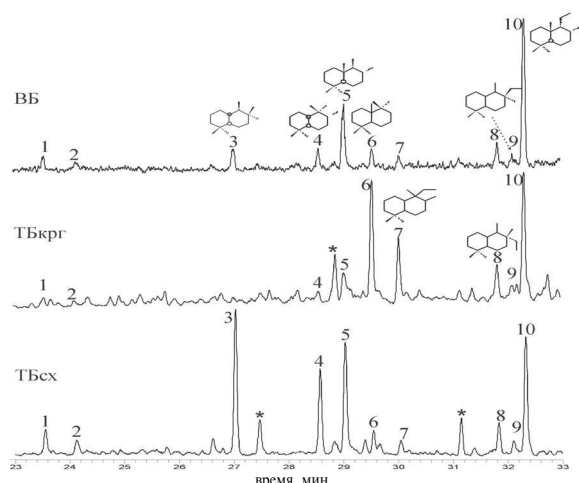


Рис. 3. Фрагменты масс-хроматограмм (m/z 123) сесквитерпанов битумов Хакасии: 1, 2) C_{14} нордриманы; 3, 4, 6) C_{15} изомеры дримана; 5) $8\beta(H)$ -дриман (C_{15}); 7–9) изомеры гомодримана (C_{16}); 10) $8\beta(H)$ -гомодриман (C_{16}); *пики – не идентифицированные сесквитерпаны

Три- и тетрациклические терпаны. Во всех образцах битумов Хакасии присутствуют трициклические терпаны – молекулы, содержащие три шестичленных насыщенных цикла, пять метильных заместителей и алкильную цепь изопреноидного строения (рис. 4).

Во всех битумах идентифицированы трициклические терпаны состава C_{19} – C_{26} , в вязком битуме, на-

ряду с ними, также C_{28} – C_{30} соединения. В битумах ВБ и ТБ_{сх} среди трициклических терпанов преобладает гомолог C_{23} , в ТБ_{крп} высока концентрация соединений с меньшей молекулярной массой (T_{19} и T_{21}). Тетрациклические терпаны представлены единственным соединением с молекулярной массой 330 а.е.м., отвечающей молекуле, состоящей из четырех насыщенных шестичленных циклов с шестью метильными заместителями (рис. 4). Довольно высокая концентрация этого соединения отличает битумы ВБ и ТБ_{крп} (рис. 1), что может быть связано с устойчивостью этого соединения к биодegradации и возрастанием его относительной концентрации по сравнению с менее устойчивыми гопанами [6].

Пентациклические терпаны. Насыщенные углеводороды пентациклического строения в исследованных битумах представлены C_{27} $17\alpha(H)$ и $18\beta(H)$ гопанами, C_{29} , C_{30} – C_{35} $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ гопанами, C_{30} диагопаном, C_{29} – C_{31} $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ гопанами (моретанами) и гаммацераном (рис. 4). Во всех битумах среди пентациклических терпанов доминирует C_{30} -гопан. В меньшей концентрации присутствуют норгопаны. Еще ниже содержание трисноргопанов и гомогопанов. Содержание последних снижается с увеличением молекулярной массы. Гомогопаны преобладают над трисноргопанами в битумах ВБ и ТБ_{сх}, тогда как для ТБ_{крп} характерно обратное соотношение. Кроме того, этот битум отличается от остальных повышенным содержанием гаммацерана, свидетельствующего о повышенной солености бассейна седиментации исход-

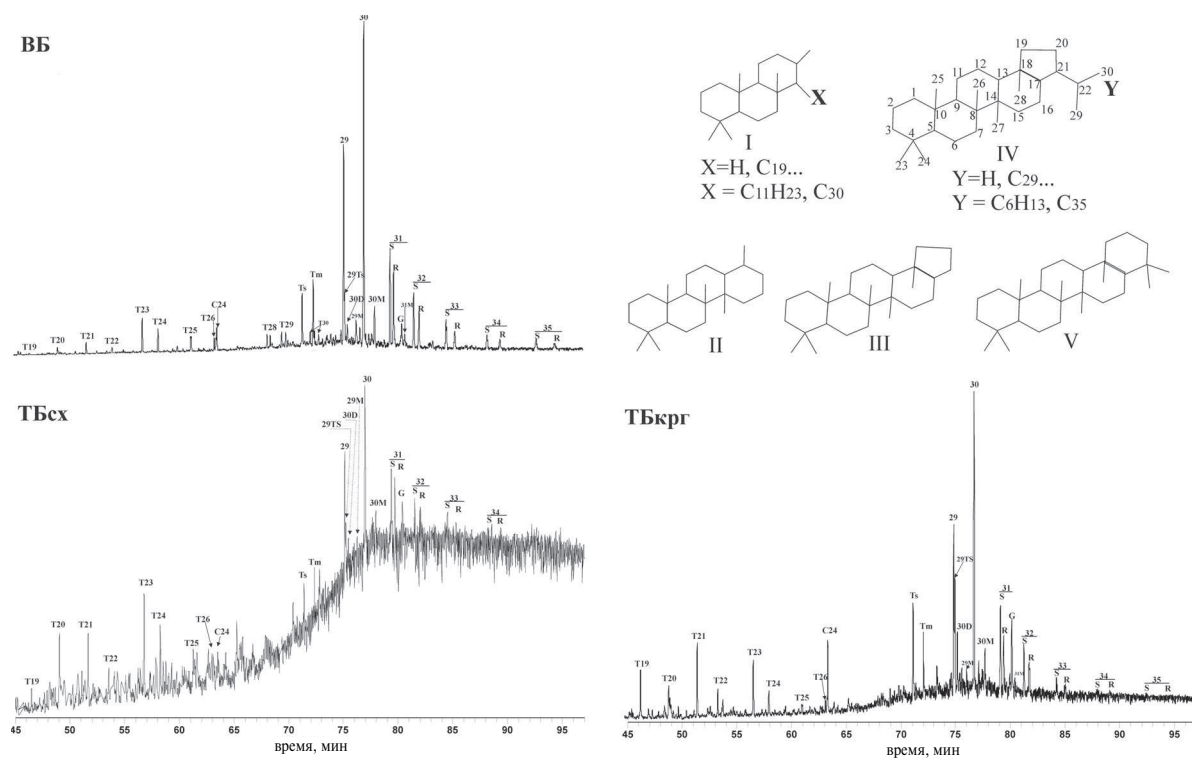


Рис. 4. Фрагменты масс-хроматограмм (m/z 191) и строение терпанов битумов Хакасии: I) трициклические терпаны; II) $17,21$ -секогопан (C_{24} тетрациклический терпан); III) трисноргопан; IV) норгопаны, гопаны, гомогопаны; V) гаммацеран. Идентификация пиков на хроматограммах приведена в табл. 3.

Таблица 3. Идентификация пиков три-, тетра- и пентациклических терпанов (рис. 4)

T19 – C ₁₉ H ₃₄ Трициклический терпан	30D – 17 α (H)-Диагопан, C ₃₀
T20 – C ₂₀ H ₃₆ Трициклический терпан	29M – 17 β (H), 21 α (H)-30-Норгопан, C ₂₉
T21- C ₂₁ H ₃₈ Трициклический терпан	30 – 17 α (H), 21 β (H)-Гопан, C ₃₀
T22 – C ₂₂ H ₄₀ Трициклический терпан	30M – 17 β (H), 21 α (H)-Гопан, C ₃₀
T23 – C ₂₃ H ₄₂ Трициклический терпан	31S – 17 α (H), 21 β (H), 22(S)-Гомогопан, C ₃₁
T24 – C ₂₄ H ₄₄ Трициклический терпан	31R – 17 α (H), 21 β (H), 22(R)-Гомогопан, C ₃₁
T25 – C ₂₅ H ₄₆ Трициклический терпан	G – Гаммацеран, C ₃₀
T26 – C ₂₆ H ₄₈ Трициклический терпан	31M – 17 β (H), 21 α (H), 22(R)-Гомогопан, C ₃₁
C24 – C ₂₄ H ₄₂ Тетрациклический терпан	32S – 17 α (H), 21 β (H), 22(S)-Бисгомопан, C ₃₂
T28 – C ₂₈ H ₅₂ Трициклический терпан	32R – 17 α (H), 21 β (H), 22(R)-Бисгомопан, C ₃₂
T29 – C ₂₉ H ₅₄ Трициклический терпан	33S – 17 α (H), 21 β (H), 22(S)-Трисгомопан, C ₃₃
T30 – C ₃₀ H ₅₆ Трициклический терпан	33R – 17 α (H), 21 β (H), 22(R)-Трисгомопан, C ₃₃
Ts – 18 α (H)-22,29,30-Трисноргопан, C ₂₇	34S – 17 α (H), 21 β (H), 22(S)-Тетракисгомопан, C ₃₄
Tm – 17 α (H)-22,29,30-Трисноргопан, C ₂₇	34R – 17 α (H), 21 β (H), 22(R)-Тетракисгомопан, C ₃₄
29 – 17 α (H), 21 β (H)-30-Норгопан, C ₂₉	35S – 17 α (H), 21 β (H), 22(S)-Пентакисгомопан, C ₃₅
29Ts – 18 α (H)-30-Норнеогпан, C ₂₉	35R – 17 α (H), 21 β (H), 22(R)-Пентакисгомопан, C ₃₅

ного органического вещества [6]. Показатели термической преобразованности органического вещества (Ts/Tm и C₂₉Ts/C₂₉) указывают на низкую термическую преобразованность вязкого битума (0,9 и 0,2) и более высокую преобразованность твердых битумов (1,4...1,5 и 0,34...0,78), устойчивых норнеогпана и диагопана.

Таким образом, на основании результатов исследования состава насыщенных углеводородов вязкого и твердых битумов, залегающих в базальтах различных участков севера Хакасии, можно сделать следующие выводы.

Выводы

1. Отдельные разновидности битумов, залегающие внутри долеритовой интрузии, в трещиноватых и миндалекаменных базальтах отличаются составом и содержанием присутствующих в них насыщенных углеводородных структур.
2. В твердом битуме из миндалекаменных базальтов долины р. Сохочул доминируют n-алканы, по-

вышено содержание алкилциклогексанов. В битуме из долеритовой интрузии Красной Горки алканы, стераны и терпаны присутствуют в близкой концентрации, а в вязком битуме основными являются стерановые и терпановые структуры.

3. Особенности состава исследованных битумов Хакасии могут быть обусловлены протеканием процессов биодеградаций, приводящих к снижению содержания алканов, увеличению содержания полициклических структур.
4. Соотношение изопреноидных и нормальных алканов и состав гопанов свидетельствуют о существенной микробиальной переработке вязкого битума и более высокой термической преобразованности твердых битумов.
5. Данные о составе стеранов указывают на специфический источник исходного органического вещества битума из района Красной Горки, отличающийся от источника и условий накопления органического вещества сохочульских битумов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hanken N.-M., Hansen M.D., Nielsen J.K., Olausen S., Buchardt V., Eggeb? T., Steinsland R. General contributions to petroleum geoscience // Proceedings of the 33rd International Geological Congress. – Oslo, 2008. – P. 124–128.
2. Федосеев Г.С., Фадеева В.П., Меленевский В.Н. Жильный пиробитум в долеритах кузьменского комплекса (Минусинский межгорный прогиб) // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 7. – С. 1110–1117.
3. Меленевский В.Н., Ларичев А.И., Федосеев Г.С. Реликтовые углеводороды в девонских битумах Минусинского межгорного прогиба // Химия нефти и газа: Труды V Междунар. конф. – Томск, 2003. – С. 83–85.
4. Серебренникова О.В., Васильев Б.Д., Туров Ю.П., Филиппова Т.Ю., Белицкая Е.А., Ананьев Ю.С., Шалдыбин М.В. Нефтепроявление «Сохочул» в Северной Хакасии // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 3. – С. 78–82.
5. Серебренникова О.В., Васильев Б.Д., Туров Ю.П., Филиппова Т.Ю. Нафтиды в базальтах нижнего девона Северо-Минусинской впадины // Доклады Академии наук. – 2003. – Т. 390. – № 4. – С. 525–527.
6. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History. V. 2. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 471 p.

Поступила 29.03.2012 г.