

УДК 665.61:553.985:547.91

СОСТАВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ БИТУМОВ СЕВЕРНОЙ ХАКАСИИО.В. Серебренникова^{1,2}, Ву Ван Хай¹, А.Р. Ахмедова³¹Томский политехнический университет²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: ovs49@yahoo.com

³Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья, г. Новосибирск

Изучен состав ароматических углеводородов вязкого и твердых природных битумов, залегающих в толщах базальтов на севере Хакасии. Во всех битумах идентифицированы би-, три- и тетрациклические конденсированные ароматические структуры. В твердых битумах, наряду с ними, – пентациклические, а также полифенилы (до пяти фенильных колец) и фенилзамещенные нафталины, фенантроны и пирены. Моноарены в твердых битумах представлены преимущественно метилалкилбензолами, в вязком битуме – арилизопреноидами. На состав ароматических углеводородов твердых битумов значительное влияние оказали процессы пиролиза при контакте с расплавленной магмой, а вязкого битума – специфические условия накопления исходного органического вещества.

Ключевые слова:

Битумы, базальты, алкилбензолы, конденсированные полиароматические структуры, полифенилы, фенилнафталины, фенилфенантроны, фенилпирены.

Key words:

Bitumens, basalts, alkylbenzenes, condensed polyaromatic structures, polyphenyls, phenylnaphthalenes, phenylphenanthrenes, phenylpyrenes.

Введение

Вопрос о происхождении битумов в магматических породах до сих пор остается дискуссионным. Существуют «пирогенная» (за счет метаморфизма нефтей); «ювенильная» (за счет абиогенного углевода) и «экстрактная» или «миграционная» (за счет углеводородных возгонов из вмещающих пород) гипотезы их происхождения. Все эти гипотезы по отношению к битумам Хакасии рассмотрены в [1], и предпочтение отдано возгонно-миграционному происхождению этих битумов, но отсутствие сведений об их молекулярном составе не позволило авторам определить специфические признаки толщ, которые могли генерировать нафтиды. Проведенное исследование состава насыщенных углеводородов (УВ) битумов, залегающих в базальтах на севере Хакасии, показало, что отдельные разновидности битумов различаются составом и содержанием углеводородных структур [2].

Относительное содержание в битумах отдельных соединений позволило уточнить некоторые особенности в условиях накопления и источниках их исходного органического вещества. В то же время, значительное воздействие на состав насыщенных УВ процессов биodeградации, активно протекающих в зоне гипергенеза, в которой в настоящее время находятся битумы, затрудняет интерпретацию результатов. И хотя содержание ароматических УВ в битумах не превышает 8 % [2], их состав, мало зависимый от влияния вторичных факторов гипергенеза, может способствовать более четкому пониманию основных процессов, с которыми связано битумообразование. Кроме того, предварительные данные о составе аренов битумов из урочища Сохочул [3, 4] свидетельствуют о перспективности использования ароматических УВ для решения вопросов, связанных с генезисом битумов севера Хакасии.

В настоящей работе приведены результаты детального исследования состава ароматических 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 полному масс-спектру. 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 ароматических углеводородов были использованы калибровочные коэффициенты, полученные на данном приборе ГХ-МС экспериментальным путем для индивидуальных соединений: алкилбензолы – 2,2; нафталин – 2; фенантрен – 2,2 и т. д.

Результаты и обсуждение

Были изучены: вязкий битум из трещиноватых базальтов (ВБ), характеризующийся преобладанием среди насыщенных УВ стерановых и терпановых структур, твердый битум из долеритовой интрузии (ТБ_{крг}), в составе насыщенных УВ которого стерановые и гопановые структуры содержатся в близких концентрациях с алканами, и твердый

битум из миндалекаменных базальтов (ТБ_{ск}), отличающийся резким преобладанием алканов над другими группами УВ.

Ароматические УВ исследованных битумов содержат в молекулах от одного до пяти бензольных колец. Выполненные исследования позволили идентифицировать в их составе широкий спектр соединений ряда бензола, нафталина, бифенила, флуорена, фенантрена, флуорантена, пирена, трифенилена, бенфлуорантенов, бенз (а, е) пиринов, а также полифенилов, фенилнафталина, фенилфенантрена, фенилпирена и бинафталина. Структуры наиболее представительных для каждого битума соединений приведены на рис. 1. Данные о групповом составе ароматических УВ представлены в табл. 1.

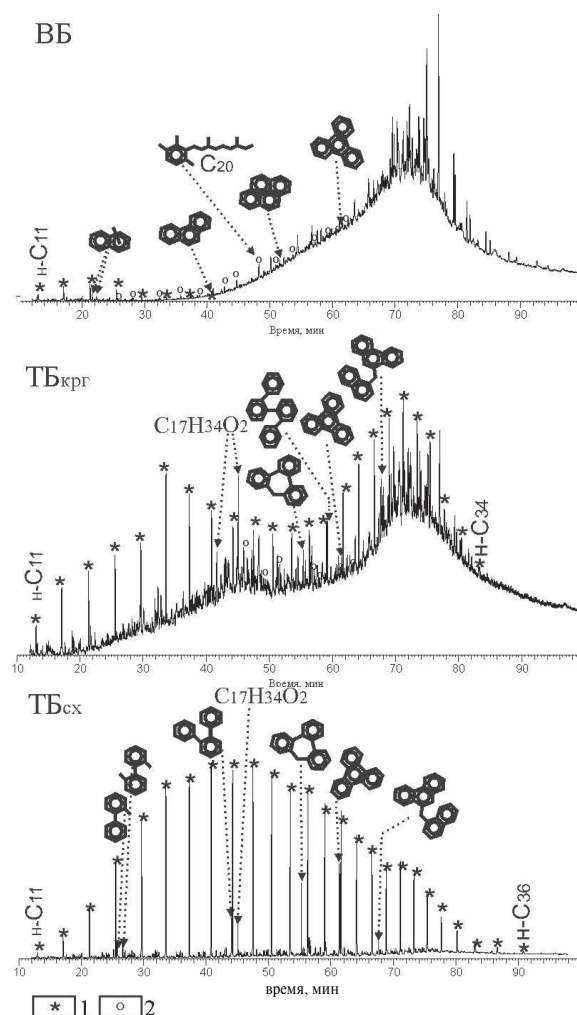


Рис. 1. Масс-хроматограммы по полному ионному току углеводородов битумов Хакасии: 1) *n*-алканы; 2) C_{13} – C_{26} арилизопреноиды

Таблица 1. Содержание групп углеводородов в битумах

Битум	Содержание, отн. %					Насыщенные УВ
	Моноарены	Биарены	Триарены	Тетраарены	Пентаарены	
ВБ	1,1	0,7	1,3	0,4	0,0	96,5
ТБ _{крп}	1,2	3,1	0,6	0,8	0,2	94,1
ТБ _{ск}	0,7	1,4	1,2	5,2	0,1	91,4

Моноарены. Суммарное содержание моноаренов изменяется от 6,1...13,8 (в твердых битумах) до 31,3 отн. % (в вязком битуме) от суммы всех исследованных ароматических соединений. Среди них идентифицированы гомологические ряды алкилбензолов (АБ), имеющих одну неразветвленную алифатическую цепь длиной от C_4 до C_{27} (н-АБ), их изомеров (МАБ), содержащих дополнительную метильную группу в орто- (1,2-МАБ), мета- (1,3-МАБ) и пара- (1,4-МАБ) положениях, а также диметил- (ДМАБ) и триметил- (ТМАБ) алкилбензолов. МАБ преобладают в составе моноаренов твердых битумов (табл. 2). В вязком битуме доминируют арил-изопреноиды – ТМАБ, у которых алкильная цепь длиной от C_4 до C_{17} имеет изопреноидное строение. Эти соединения идентифицированы только в вязком битуме.

В максимальном количестве в ВБ присутствует арил-изопреноид C_{20} , содержащий в алкильной цепи одиннадцать атомов углерода, а низкое содержание гомологов C_{17} и C_{23} вытекает из строения изопреноидной боковой цепи биологических предшественников арилизопреноидов – ароматических каротиноидов изорениератена и β -изорениератена (рис. 2). Эти изопреноиды присутствуют в фотосинтетических зеленых серных бактериях (*Chlorobiaceae*), которые существуют в строго анаэробной среде и для их метаболизма требуется свет и H_2S [5–8]. Следовательно, наличие арил-изопреноидов в битуме обеспечивает однозначное свидетельство того, что накопление органического вещества, в последствие генерировавшего этот нафтид, протекало в фотической зоне эвксинного бассейна.

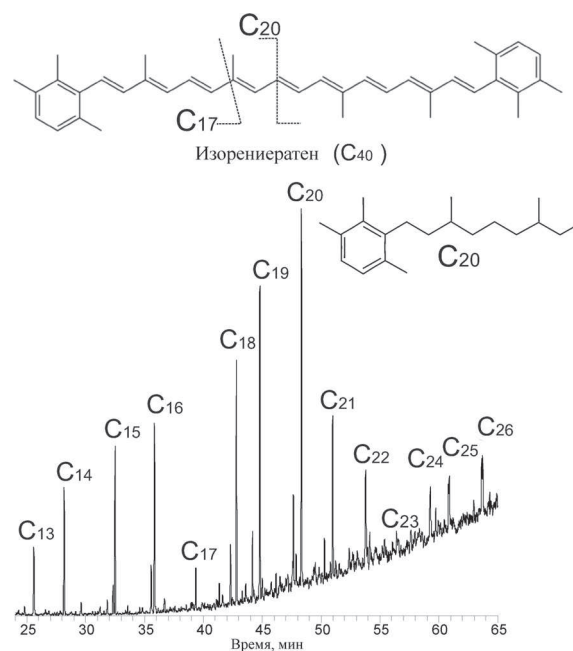


Рис. 2. Строение одного из биологических предшественников арил-изопреноидов и фрагмент масс-хроматограммы ($m/z=133+134$) арилизопреноидов вязкого битума

Отдельные битумы различаются молекулярно-массовым распределением н-АБ. В вязком битуме длина алкильной цепи н-АБ не превышает C_{12} , в максимальном количестве присутствует соединение с длиной цепи C_6 . В твердых битумах распределение имеет три моды, преобладает мода высокомолекулярных гомологов с длиной цепи $C_{21}-C_{27}$. Максимумы в пределах каждой моды в случае $TБ_{кр}$ приходятся на бензолы, имеющие 6, 11 и 23, в $TБ_{сх}$ — 6, 15 и 23 атома углерода в алкильной цепи.

Таблица 2. Состав моноаренов битумов Хакасии

Углеводороды	Битум		
	ВБ	$TБ_{кр}$	$TБ_{сх}$
	Содержание среди моноаренов, отн. %		
н-АБ	2,2	14,0	20,2
1,3-МAB	2,5	15,2	16,1
1,4-МAB	2,3	15,0	12,9
1,2-МAB	4,7	24,2	36,1
Сумма МАБ	9,5	54,4	65,1
ДМАБ	12,2	31,6	14,7
ТМАБ	76,1	0,0	0,0

Биарены. Биарены в исследованных битумах представлены нафталином (Н), бифенилом (БФ) и их метилзамещенными гомологами. Биарены являются представительной группой соединений в $TБ_{кр}$ (35 % от суммы аренов), в остальных битумах их относительное содержание составляет 12...19 %. В вязком битуме и $TБ_{кр}$ преобладают нафталины, в битуме $TБ_{сх}$ — бифенилы (рис. 3).

Гомологи нафталина в битуме $TБ_{сх}$ содержат в молекулах от одной (МН) до трех (ТМН) метильных заместителей, в битумах ВБ и $TБ_{кр}$ присутствуют также нафталины с четырьмя (ТеМН) метильными заместителями. Во всех битумах в составе нафталинов преобладают МН. Содержание остальных гомологов падает с увеличением числа метильных заместителей в молекулах.

Гомологи бифенила включают изомеры с одним (МБФ) и двумя (ДМБФ) метильными заместителями. В вязком битуме среди бифенилов преобладает незамещенный БФ, в твердых — доминируют МБФ (рис. 2).

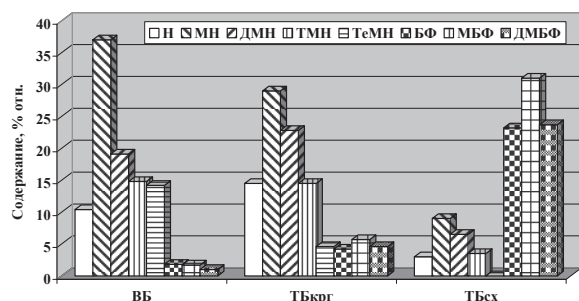


Рис. 3. Относительное содержание отдельных групп соединений в смеси биаренов, %

Триарены. Трициклические ароматические УВ представляют основную группу аренов вязкого битума, в котором они представлены фенантренами

и флуоренами и составляют 37,1 % суммы всех идентифицированных аренов. В твердых битумах их относительное содержание ниже (12...27 %), но набор триаренов шире. Наряду с фенантренами и флуоренами в твердых битумах присутствуют терфенилы, а в $TБ_{сх}$ еще и фенилнафталины (табл. 3).

Фенантрены включают незамещенный фенантрен (Ф) и его моно- (МФ), ди- (ДМФ) и три- (ТМФ) метилзамещенные гомологи. Незамещенный фенантрен доминирует среди фенантронов в твердых битумах, в вязком — его концентрация невелика. Основная часть фенантронов в вязком битуме представлена изомерами ДМФ и ТМФ. В твердых битумах содержание фенантронов снижается с увеличением их молекулярной массы (табл. 3).

Таблица 3. Состав триаренов битумов Хакасии

Углеводороды	Битум		
	ВБ	$TБ_{кр}$	$TБ_{сх}$
	Содержание среди триаренов, отн. %		
Ф	1,8	30,2	24,2
МФ	12,4	23,5	8,2
ДМФ	39,3	4,5	4,6
ТМФ	45,9	0,0	2,2
Флу	0,2	5,2	0,4
МФлу	0,3	6,3	0,5
орто-ТФ	0,0	5,4	40,3
мета-ТФ	0,0	3,6	4,3
пара-ТФ	0,0	4,1	2,5
МТФ (о)	0,0	13,9	2,0
МТФ (м)	0,0	1,9	1,0
МТФ (п)	0,0	1,3	0,2
ФН	0,0	0,0	7,5
МФН	0,0	0,0	1,9

Содержание флуоренов во всех исследованных битумах невелико, при этом флуорен (Флу) и его монометилзамещенные (МФлу) гомологи присутствуют в битумах в близких концентрациях.

Терфенилы (ТФ) отсутствуют в вязком битуме, а в твердых представлены соединениями, замещенными по орто-, мета- и пара- положениям, с преобладанием орто-изомера. Содержание метилзамещенных гомологов мета- и пара-изомеров невелико, а орто-изомера — МТФ(о) — в битуме $TБ_{кр}$ превышает содержание незамещенного.

Концентрация фенилнафталина (ФН), зафиксированного только в $TБ_{сх}$, существенно превышает содержание его метилзамещенного гомолога (МФН).

Тетраарены. Тетраарены являются основными представителями ароматических УВ битума $TБ_{сх}$ (54 % суммы аренов). В $TБ_{кр}$ их концентрация несколько ниже (34 %) и близка содержанию биаренов, а вязкий битум характеризуется минимальным содержанием тетрааренов (12 %).

Все исследованные битумы содержат конденсированные тетрациклические ароматические структуры: флуорантены (ФЛ), пирены (Пир) и трифе-

нилены (ТФН). В твердых битумах, наряду с ними, присутствуют два изомера кватерфенила (КвФ), фенилфенантрены (ФФ) и бинафталин (БН). В вязком битуме и ТБ_{сх} среди тетрааренов доминируют трифенилены (табл. 4). В битуме ТБ_{крп} основными соединениями являются кватерфенилы. Эти соединения, наряду с нафталином, терфенилами, и фенилнафталинами, образуются при пиролизе бензола [9], а пиролиз смеси нафталина и бензола приводит к образованию фенилнафталинов, терфенилов, флуорантена и трифенилена [10].

Вязкий битум отличается преобладанием среди присутствующих в нем тетрааренов метилзамещенных структур. В твердых битумах метилзамещенных тетрааренов существенно меньше, а замещенные флуорен, пирен, фенилфенантрены и бинафталин отсутствуют.

Таблица 4. Состав тетрааренов битумов Хакасии

Углеводороды	Битум		
	ВБ	ТБ _{крп}	ТБ _{сх}
	Содержание среди тетрааренов, отн. %		
ФЛ	1,9	1,8	0,3
Пир	8,2	1,2	0,3
М-(ФЛ+Пир)	14,6	0,0	0,0
ДМ-(ФЛ+Пир)	8,3	0,0	0,0
ТФН	21,3	19,3	82,2
МТФН	22,9	4,2	1,8
ДМТФН	22,8	1,6	0,5
КвФ	0,0	44,9	7,6
МТеФ	0,0	9,7	0,1
ФФ	0,0	15,9	5,4
БН	0,0	1,5	1,8

Пентаарены. В составе пентааренов твердых битумов идентифицированы бензфлуорантены (БФЛ), бензпирены (БПир), фенилпирен (ФПир) и квинквифенил (КФ). Вязкий битум пентациклических аренов не содержит. В битуме ТБ_{крп} преобладает квинквифенил, бензфлуорантены и фенилпи-

рен присутствуют в низких концентрациях. В битуме ТБ_{сх} доминируют бензпирены, а концентрация квинквифенила в смеси пентааренов невелика (рис. 4).

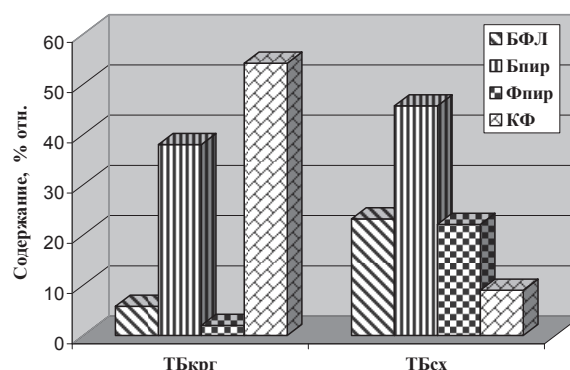


Рис. 4. Относительное содержание отдельных соединений в смеси пентааренов, %

Наряду с полиаренами, рассмотренными выше, в твердых битумах в высокой концентрации присутствует трибензоциклогептан (время удерживания 55,37 мин., рис. 1). Образование этого соединения может быть следствием дегидроциклизации метилзамещенного орто-терфенила, как и трифенилена, который может быть продуктом аналогичного процесса циклизации орто-терфенила при пиролизе [10]. Содержание трибензоциклогептана в ТБ_{сх} составляет 65 % от количества трифенилена, а в ТБ_{крп} превышает его в 1,2 раза, что согласуется с распределением в этих битумах терфенилов и их метилзамещенных гомологов (рис. 5).

Выводы

1. На основании исследования состава ароматических углеводородов битумов в базальтах севера Хакасии показано, что твердые битумы содержат ароматические углеводороды, включающие моно-, би-, три-, тетра- и пентациклические структуры. Среди алкилбензолов преобладают соеди-

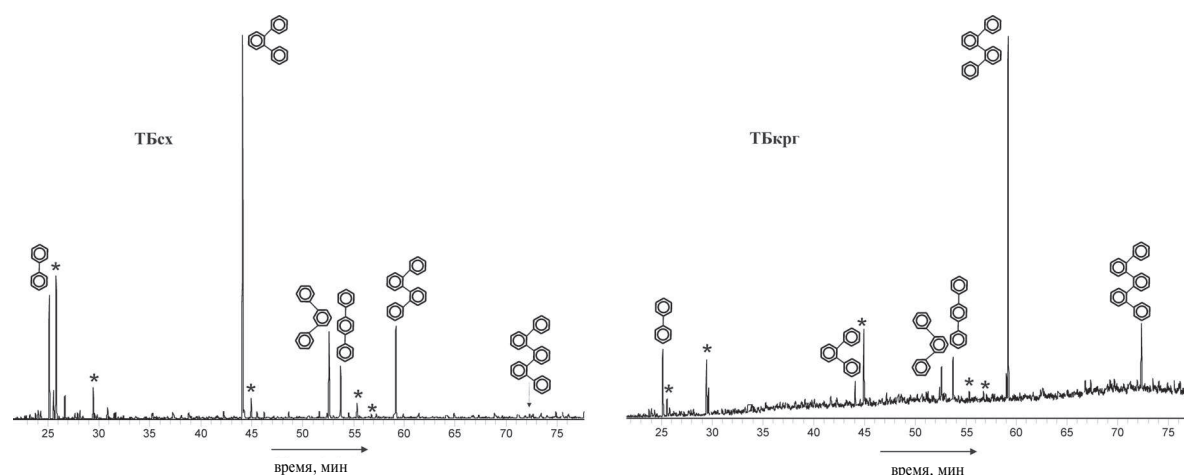


Рис. 5. Фрагменты масс-хроматограмм ($m/z=154+168+230+244+306+382$) полифенилов твердых битумов: * – метилзамещенные структуры

- нения, содержащие в молекулах метильный заместитель и дополнительную C_3-C_{26} алкильную цепь. Полициклические ароматические углеводороды представлены конденсированными молекулами от полифенилов до бензпиренов.
- Полученные данные об особенностях состава моноаренов свидетельствуют о том, что источником вязкого битума, присутствующего в трещиноватых базальтах, служило органическое вещество осадочных пород, накапливавшихся в фотической зоне бассейна с сероводородным заражением.
 - Выявленные особенности состава ароматических углеводородов твердых битумов указывают на значительное влияние, которое оказали процессы пиролиза при контакте с жидкой базальтовой магмой, в то же время некоторые из них, так же как и состав насыщенных углеводородов, свидетельствуют о вероятном различии в источниках образования двух исследованных разновидностей. Вязкий битум не испытывал жесткого термического воздействия, следовательно, заполнил трещины в массивных базальтах уже после остывания магмы.
- СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**
- Федосеев Г.С., Фадеева В.П., Меленевский В.Н. Жильный пиробитум в долеритах кузменского комплекса (Минусинский межгорный прогиб) // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 7. – С. 1110–1117.
 - Ву Ван Хай. Сравнительная характеристика состава насыщенных углеводородов битумов Хакасии // Докл. VI Всеросс. конкурса научных и творческих работ иностранных студентов и аспирантов. – Томск, 2012. – С. 156–160.
 - 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. – № 1. – С. 78–82.
 - 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.
 - Summons R.E., Powell T.G. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulfur bacteria // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1987. – V. 51. – № 3. – P. 557–566.
 - Requejo A.G., Allan J., Creany S., Gray N.R., Cole K.S. Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston basins // Organic Geochemistry. – 1992. – V. 23. – № 3. – P. 205–222.
 - Clifford D.J., Clayton J.L., Sinninghe Damst J.S. 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum of the Belarussian Pripyat River Basin // Organic Geochemistry. – 1998. – V. 29. – № 25. – P. 1253–1268.
 - Yongge Sun, Shiping Xu, Hong Lu, Pingxia Cuai. Source fades of the Paleozoic petroleum systems in the Tabei uplift, Tarim Basin, NW China: implications from aryl isoprenoids in crude oils // Organic Geochemistry. – 2003. – V. 34. – № 4. – P. 629–634.
 - Mimura K. Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons from benzene by impact shock: Its reaction mechanism and cosmochemical significance // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V. 59. – № 3. – P. 579–591.
 - Perez G., Cristalli A. Pyrolysis of benzene-naphthalene mixture // Chemosphere. – 1991. – V. 22. – № 3. – P. 279–284.

Поступила 02.04.2012 г.