

УДК 550.4: 665.61

## СЛАБОУСНОВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА В НЕФТЯХ И ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ВЕРХНЕЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

С.С. Яновская, Т.А. Сагаченко

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: azot@ipc.tsc.ru

*Исследованы слабоосновные азотсодержащие соединения нефтей и органического вещества пород верхней юры Западной Сибири. Установлено, что в их составе присутствуют ароматические гетероциклические амиды типа пиридона, их гидрированные аналоги – лактамы, хинолин-, бензо- и дибензохинолинкарбоновые кислоты, тиapiридоны и тиaхинолоны. Методом хромато-масс-спектрометрии в составе ароматических гетероциклических амидов идентифицированы C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкилгомологи хинолона, бензохинолон и его гомологи C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>.*

### Ключевые слова:

*Верхняя юра, нефти, органическое вещество пород, слабые азотистые основания, распределение, состав.*

### Введение

В настоящее время в геохимии органического вещества (ОВ) наблюдается резкая диспропорция в степени изученности углеводородов и гетероатомных компонентов (O, S, N). По характеристике углеводородного состава различных типов ОВ, углей, нефтей, конденсатов накоплен достаточно большой объем информации [1, 2]. Сведения о гетероатомных соединениях, в частности об азотсодержащих, касаются, главным образом, нефтей. Установлено, что в нефтях присутствуют основные, слабоосновные и нейтральные азотистые вещества, основными представителями которых являются, соответственно, производные пиридина, пиридона и карбазола [3]. Исследования, связанные с изучением распределения и состава этих компонентов в осадочных породах, выполнены преимущественно за рубежом [4–8]. При этом следует отметить, что основные публикации касаются распределения и состава нейтральных азотистых соединений. Информация об основных соединениях ограничена. Данные о количественном содержании, составе, структурных особенностях и закономерностях распределения соединений со слабоосновной функцией практически отсутствуют.

Детальный анализ азотистых соединений (АС) нефтей и рассеянного органического вещества (РОВ) пород необходим для решения таких фундаментальных вопросов, как генезис азотистых компонентов нефти, а также для понимания путей их трансформации в геосфере. Такие исследования важны и с практической точки зрения. Данные о количественном содержании и составе АС в нефтях и битумоидах соответствующих пород могут быть использованы для характеристики миграционных процессов и, как следствие, прогноза качества углеводородного сырья.

В работе приведены сведения о слабоосновных АС нефтей и РОВ верхнеюрских отложений Западной Сибири, которые являются основным нефтегазоносным комплексом данного региона.

### Объекты и методы исследования

Исследованы нефти васюганской свиты (6 обр.) и битумоиды, выделенные из пород баженовской свиты (8 обр.). Образцы пород и нефтей отобраны в интервале глубин 2414,6...2833,5 и 2452...2849 м, соответственно, с площадей, расположенных на территории юго-восточной части Западной Сибири в пределах Томской области (табл. 1).

Битумоиды экстрагировали метанол – хлороформной смесью по методике [9].

Для выделения низкомолекулярных АС использовали 25 %-ный раствор серной кислоты в 80 %-ном растворе уксусной кислоты [10]. Применение данного экстрагента позволяет извлекать из сложных органических смесей АС со средней молекулярной массой 250...350 а.е.м., представленные сильно- и слабоосновными компонентами.

Полученные концентраты подвергали хроматографическому разделению на кремниевой кислоте при соотношении образец: адсорбент, равном 1:100. Для десорбции применяли последовательно толуол, толуол: диэтиловый эфир (1:1 по объему) и толуол: этиловый спирт (5:1 по объему) с получением фракций  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$  соответственно. По данным функционального анализа хроматографически подвижные соединения фракций  $\Phi_1$  всех изученных образцов представлены только сильными основаниями, а менее хроматографически подвижные соединения фракций  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$  – смесью сильно- и слабоосновных компонентов.

Представляющие интерес фракции  $\Phi_2$  подвергали дальнейшему хроматографированию на силикагеле, модифицированном соляной кислотой [11]. Десорбцию проводили бинарными растворителями с элюирующей силой  $\varepsilon_{AB}^0$ , равной 0,40 и 0,65, с получением фракций  $\Phi_{2.1}$  и  $\Phi_{2.2}$ . Для приготовления бинарных смесей использовали бензол ( $\varepsilon^0 = 0,25$ ), хлороформ ( $\varepsilon^0 = 0,40$ ) и этанол ( $\varepsilon^0 = 0,88$ ). Объемные соотношения компонентов в подвижной фазе с заданной элюирующей силой рассчитывали по [12]. Контроль за процессом разделения вели по ве-

личине оптической плотности на спектрофотометре «SPECOL-21» на длине волны 325 нм. Во всех случаях десорбцию осуществляли исчерпывающе.

Общее содержание азота ( $N_{\text{общ.}}$ ) определяли методом сожжения в реакторе Покровского [13], содержание сильных ( $N_{\text{осн.}}$ ) и слабых оснований ( $N_{\text{сл.осн.}}$ ) – методом неводного потенциометрического титрования диоксидным раствором хлорной кислоты в среде уксусного ангидрида [14].

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «NICOLET 5700» в области 4000...400  $\text{см}^{-1}$ . Образцы из их растворов в  $\text{CCl}_4$  наносили в виде пленки на пластинки из КВг.

Масс-спектры снимали на приборе МХ-1320 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии электронов 70 эВ. Оптимальную температуру испарения образца (скорость нагрева 7 град/мин) определяли по величине полного ионного тока, при максимальном значении которого регистрировали масс-спектры [15]. Для расчета структурно-группового состава образцов использовали соотношение интенсивности пиков молекулярных ионов в моноизотопных масс-спектрах [3].

Хромато-масс-спектрометрическое исследование выполнено на хромато-масс-спектрометре SHIMADZU QP 5050A. ГЖХ-анализ осуществлялся в режиме программированного подъема температуры от 30 до 310 °С со скоростью 2 град/мин и затем в течении 25 мин при конечной температуре. Для разделения использовалась кварцевая капиллярная колонка DB-5-MS+D6 длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с диметилполисилоксановой фазой толщиной 0,25 мкм. Газ носитель – гелий.

Идентификацию осуществляли путем сравнения со спектрами из базы данных библиотек NIST 107 и NIST 21. Количественную оценку проводили по площадям пиков. Относительную распространенность каждого типа соединений рассчитывали как частное от деления его суммарной интенсивности на сумму площадей всех изучавшихся соединений.

### Результаты и обсуждение

Как следует из данных табл. 1, концентрация общего азота ( $N_{\text{общ.}}$ ) в нефтях и РОВ верхней юры Западной Сибири изменяется в широких пределах: от 0,02 до 0,029 и от 0,63 до 1,20 мас. %, соответственно. В составе АС всех образцов присутствуют компоненты основного, слабоосновного и нейтрального характера. При этом содержание слабых оснований в РОВ выше (в среднем 0,131 мас. %), чем в нефтях (в среднем 0,021 мас. %). Согласно данным, опубликованным в работе [16], в составе слабых оснований РОВ выше и доля низкомолекулярных компонентов. В концентратах, выделенных методом кислотной экстракции из нефтей, на их долю приходится в среднем 29,7 отн. %, а в концентратах, выделенных из РОВ – 55 отн. %.

При хроматографическом разделении концентратов наблюдается общий характер фракциониро-

вания АС. И в случае нефтей, и в случае РОВ они распределяются по трем фракциям –  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$  (табл. 2). Слабоосновные компоненты элюируются во фракции  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$ .

**Таблица 1.** Характеристика нефтей и РОВ пород верхней юры Западной Сибири

№ п/п*	Площадь, № скважины	Глубина залегания, м	Содержание, мас. %		
			$N_{\text{общ.}}$	$N_{\text{осн.}}$	$N_{\text{сл.осн.}}$
Нефти					
1	Болтная, 1	2452...2460	0,02	0,004	0,010
2	Федюшкинская, 2	2844...2849	0,13	0,028	0,038
3	Ясная, 21	2641...2653	0,13	0,029	0,031
4	Квартовая, Р-3	2595...2602	0,10	0,021	0,016
5	Первомайская, 270	2536...2539	0,11	0,025	0,029
6	Крапивинская, 191	2644...2648	0,08	0,019	0,022
РОВ					
7	Болтная, 1	2414,6	1,20	0,188	0,221
8	Болтная, 1	2419,6	0,76	0,130	0,189
9	Федюшкинская, 4	2833,5	0,63	0,100	0,190
10	Ясная, 20	2642,1	1,16	0,130	0,144
11	Квартовая, 10	2613,7	0,95	0,130	0,250
12	Первомайская, 2278	2548,0	0,76	0,126	0,136
13	Крапивинская, 211	2695,1	0,94	0,120	0,250
14	Крапивинская, 191	2637,4	0,99	0,124	0,168

\* Номер, присвоенный образцу, сохранен далее во всех таблицах

**Таблица 2.** Распределение низкомолекулярных азотистых оснований нефтей и РОВ пород по хроматографическим фракциям

Образец	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Phi_3$
	Выход, мас. %		
Нефть	54,1...63,9* 59,7 (6)	26,6...34,2 30,6 (6)	7,6...12,6 9,7 (6)
РОВ	18,2...36,0 30,0 (8)	36,5...52,4 40,1 (8)	27,2...34,2 29,9 (8)
Содержание $N_{\text{осн.}}$ отн. %			
Нефть	79,3...81,8 80,3 (6)	12,1...14,6 13,4 (6)	6,0...6,7 6,3 (6)
РОВ	34,1...41,9 37,9 (8)	23,8...31,6 26,9 (8)	32,1...39,9 35,1 (8)
Содержание $N_{\text{сл.осн.}}$ отн. %			
Нефть	–	81,2...88,3 84,8 (6)	11,7...18,8 15,2 (6)
РОВ	–	71,4...81,0 76,4 (8)	19,0...28,6 23,6 (8)

\* В числителе указан интервал изменения параметра; в знаменателе – его среднее значение; в скобках – количество образцов, по которым проведено усреднение

Основная масса слабых оснований всех исследованных образцов представлена хроматографически подвижными соединениями, которые концентрируются во фракциях  $\Phi_2$ . При этом в РОВ их доля в среднем ниже (76,4 отн. %), чем в нефтях (в среднем 84,8 отн. %). Относительное содержание менее хроматографически подвижных слабых оснований, элюирующихся во фракции  $\Phi_3$ , в РОВ выше, чем в нефтях (в среднем 23,6 против 15,2 отн. %).

В соответствии с литературными данными, слабоосновные соединения азота могут проявлять амфотерные свойства [17, 18]. Данный вывод подтверждается результатами хроматографического разделения наиболее представительных по содержанию слабых азотистых оснований фракций  $\Phi_2$  на силикагеле, модифицированном соляной кислотой.

Согласно особенностям применяемой методики [11] и результатам функционального анализа отдельных образцов (табл. 3), во фракцию, десорбируемую растворителем с  $\varepsilon_{AB}^0=0,40$  ( $\Phi_{2,1}$ ), переходят только слабоосновные соединения. Фракция  $\Phi_{2,2}$  представлена смесью сильных и слабых оснований. Количество слабых оснований, проявляющих кислые свойства, в нефтях изменяется от 47,4 до 55,5 мас. % и составляет в среднем 50,1 мас. %. В РОВ содержание таких соединений несколько выше. Оно колеблется в пределах 54,3...69,5 мас. % и составляет в среднем 59,1 мас. %.

На примере фракций, полученных для нефти и РОВ Федюшкинской площади и нефти Болтного месторождения, показано, что на долю «кислых» слабых оснований нефти приходится в среднем 53,3 отн. % от суммарного содержания слабых оснований во фракции  $\Phi_2$ . Относительное содержание «кислых» слабых оснований в исходной фракции ОВ пород составляет 60,6 отн. % (табл. 3).

**Таблица 3.** Разделение азотистых соединений нефтей и РОВ пород на силикагеле, модифицированном соляной кислотой

№ п/п	Фракция	Выход фракции, отн. %	Содержание, %			
			$N_{осн.}$		$N_{сл.осн.}$	
			абс.	отн.	абс.	отн.
<b>Нефти</b>						
1	$\Phi_{2,1}$	55,5	отс.	–	2,656	54,2
	$\Phi_{2,2}$	44,5	1,508	98,7	2,800	45,8
2	$\Phi_{2,1}$	51,9	отс.	–	1,817	52,4
	$\Phi_{2,2}$	48,1	2,588	98,8	1,781	47,6
<b>РОВ</b>						
9	$\Phi_{2,1}$	69,5	отс.	–	2,429	60,6
	$\Phi_{2,2}$	30,5	3,343	99,0	3,604	39,4

По данным качественной ИК-спектроскопии в составе слабых оснований фракций  $\Phi_{2,1}$  всех исследованных образцов присутствуют амиды (комплекс полос поглощения С=О-группы при 1680, 1660, 1640 и N-H-группы – при 3350  $см^{-1}$ ), ассоциированные гетероциклические ароматические кислоты (поглощение С=О-группы при 1700  $см^{-1}$  и ОН-группы при 3200  $см^{-1}$ ) и азотсерусодержащие соединения типа тиахинолонов (поглощение связи С=S при 1117  $см^{-1}$ ) [18]. Наличие в смеси азотсерусодержащих структур подтверждается результатами определения общей серы во фракции  $\Phi_{2,1}$  нефти Болтного месторождения ( $S_{общ.}=3,09$  мас. %).

Масс-спектрометрический анализ фракций  $\Phi_{2,1}$  показал, что «кислые» слабоосновные соединения и нефтей, и РОВ представлены циклическими ами-

дами типа пиридона, их гидрированными аналогами – лактамами, хинолин-, бензо- и дибензохинолинкарбонowymi кислотами, тиапиридонами и тиахинолонами (табл. 4, 5).

Большую часть таких слабых оснований составляют ароматические гетероциклические амиды, в составе которых установлены алкил- и нафтенопроизводные хинолона, бензо- и дибензохинолона. На их долю в нефтях приходится в среднем 38,4, в РОВ – 37,2 отн. %. Преобладают производные бензохинолонов (в нефтях в среднем 22,1, в РОВ – 19,9 отн. %) с максимальным содержанием во всех образцах алкилзамещенных структур ( $z=17$ ). Основную массу лактамов представляют соединения с протодефицитностью, равной 11 (в нефтях в среднем 7,8, в РОВ – 9,5 отн. %).

**Таблица 4.** Структурно-групповой состав слабоосновных азотсодержащих соединений нефтей верхней юры Западной Сибири

Соединения	z	Молекулярная масса первого члена ряда	Содержание относительно суммы идентифицированных соединений в образцах, отн. %					
			1	2	3	4	5	6
$C_nH_{2n-z}NS$			<b>24,9</b>	<b>25,2</b>	<b>24,5</b>	<b>24,4</b>	<b>24,6</b>	<b>25,2</b>
Тиапиридоны	9	191	<b>5,9</b>	<b>6,2</b>	<b>6,0</b>	<b>5,9</b>	<b>5,9</b>	<b>6,5</b>
Тиахинолоны	11	161	6,9	7,0	7,0	7,0	6,8	7,2
	13	201	5,5	5,0	5,5	5,6	5,1	5,6
	15	241	3,5	3,9	3,5	3,5	3,8	3,9
	17	281	3,1	3,1	2,5	2,4	3,0	2,0
			<b>19,0</b>	<b>19,0</b>	<b>18,5</b>	<b>18,5</b>	<b>18,7</b>	<b>18,7</b>
$C_nH_{2n-z}NO$			<b>52,7</b>	<b>52,2</b>	<b>51,2</b>	<b>52,8</b>	<b>51,5</b>	<b>51,6</b>
Лактамы	11	187	7,8	8,2	7,5	8,4	8,0	7,2
	13	227	5,6	5,7	5,5	6,1	5,5	5,9
			<b>13,4</b>	<b>13,9</b>	<b>13,0</b>	<b>14,5</b>	<b>13,5</b>	<b>13,1</b>
Хинолоны	15	225	<b>4,1</b>	<b>4,7</b>	<b>5,0</b>	<b>5,0</b>	<b>4,5</b>	<b>4,6</b>
Бензохинолоны	17	195	7,6	7,4	7,5	8,1	7,0	7,2
	19	235	6,7	6,4	6,5	7,0	6,5	6,5
	21	275	4,7	4,9	4,7	5,0	5,5	5,9
	23	315	3,5	3,2	3,0	2,2	3,0	2,6
			<b>22,5</b>	<b>21,9</b>	<b>21,7</b>	<b>22,3</b>	<b>22,0</b>	<b>22,2</b>
Дибензохинолоны	23	245	5,5	4,6	4,2	4,5	4,5	5,2
	25	285	4,0	3,9	3,8	3,4	4,0	3,6
	27	325	3,2	3,2	3,5	3,1	3,0	2,9
			<b>12,7</b>	<b>11,7</b>	<b>11,5</b>	<b>11,0</b>	<b>11,5</b>	<b>11,7</b>
$C_nH_{2n-z}NO_2$ (кислоты)			<b>22,4</b>	<b>22,6</b>	<b>24,3</b>	<b>22,8</b>	<b>23,9</b>	<b>23,2</b>
Хинолинкарбон-овые	17	253	3,5	3,9	4,8	3,9	4,0	3,8
	19	293	3,2	3,1	4,0	3,0	3,5	3,1
			<b>6,7</b>	<b>7,0</b>	<b>8,8</b>	<b>6,9</b>	<b>7,5</b>	<b>6,9</b>
Бензохинолинкар-бон-овые	19	223	4,3	4,2	4,4	4,4	4,5	4,6
	21	263	4,1	3,9	3,8	4,0	4,0	4,0
	23	303	3,2	3,6	3,3	3,4	3,3	3,4
			<b>11,6</b>	<b>11,7</b>	<b>11,5</b>	<b>11,8</b>	<b>11,8</b>	<b>12,0</b>
Дибензохинолин-карбон-овые	25	273	<b>4,1</b>	<b>3,9</b>	<b>4,0</b>	<b>4,1</b>	<b>4,6</b>	<b>4,3</b>

**Таблица 5.** Структурно-групповой состав слабоосновных азотсодержащих соединений РОВ верхней юры Западной Сибири

Соединения	z	Молекулярная масса первого члена ряда	Содержание относительно суммы идентифицированных соединений в образцах, отн. %							
			7	8	9	10	11	12	13	14
$C_nH_{2n-z}NS$			<b>26,5</b>	<b>26,6</b>	<b>25,8</b>	<b>26,6</b>	<b>25,3</b>	<b>26,5</b>	<b>26,1</b>	<b>26,1</b>
Тиапиридоны	9	191	<b>6,6</b>	<b>7,6</b>	<b>6,8</b>	<b>7,6</b>	<b>6,9</b>	<b>7,1</b>	<b>7,1</b>	<b>6,7</b>
Тиахинолоны	11	161	8,1	8,0	8,0	7,2	8,3	7,9	7,8	8,1
	13	201	5,1	4,2	4,6	5,0	4,6	5,0	5,0	5,1
	15	241	4,1	4,2	3,9	4,0	3,4	4,2	4,3	4,0
	17	281	2,6	2,6	2,5	2,8	2,1	2,3	1,9	2,2
			<b>19,9</b>	<b>19,0</b>	<b>19,0</b>	<b>19,0</b>	<b>18,4</b>	<b>19,4</b>	<b>19,0</b>	<b>19,4</b>
$C_nH_{2n-z}NO$			<b>53,3</b>	<b>52,6</b>	<b>52,9</b>	<b>52,2</b>	<b>53,1</b>	<b>52,4</b>	<b>52,4</b>	<b>52,4</b>
Лактамы	11	187	9,8	10,6	9,8	9,5	9,0	9,1	9,2	9,2
	13	227	6,2	5,3	5,6	5,7	6,1	6,3	6,0	6,2
			<b>16,0</b>	<b>15,9</b>	<b>15,4</b>	<b>15,2</b>	<b>15,1</b>	<b>15,4</b>	<b>15,2</b>	<b>15,4</b>
Хинолоны	15	225	<b>5,5</b>	<b>5,3</b>	<b>6,8</b>	<b>6,0</b>	<b>5,0</b>	<b>5,8</b>	<b>5,2</b>	<b>5,8</b>
Бензохинолоны	17	195	7,5	8,9	8,0	7,9	9,2	8,8	7,9	8,0
	19	235	6,0	6,3	6,3	6,2	5,7	5,8	5,2	5,9
	21	275	3,8	3,5	3,0	3,0	4,0	3,0	3,5	3,3
	23	315	2,6	2,1	2,5	2,6	2,1	2,4	2,5	1,8
			<b>19,9</b>	<b>20,8</b>	<b>19,8</b>	<b>19,7</b>	<b>21,0</b>	<b>20,0</b>	<b>19,1</b>	<b>19,0</b>
Дибензохинолоны	23	245	5,3	5,6	5,9	5,7	5,7	5,3	5,2	5,9
	25	285	4,5	2,5	2,5	3,2	3,4	3,5	4,3	3,2
	27	325	2,1	2,5	2,5	2,4	2,9	2,4	3,4	3,1
			<b>11,9</b>	<b>10,6</b>	<b>10,9</b>	<b>11,3</b>	<b>12,0</b>	<b>11,2</b>	<b>12,9</b>	<b>12,2</b>
$C_nH_{2n-z}NO_2$ (кислоты)			<b>20,2</b>	<b>20,8</b>	<b>21,3</b>	<b>21,2</b>	<b>21,6</b>	<b>21,1</b>	<b>21,5</b>	<b>21,5</b>
Хинолинкарбоновые	17	253	3,4	3,5	3,4	3,3	3,9	3,2	3,4	3,2
	19	293	2,6	2,4	2,1	2,7	3,1	2,5	2,6	2,8
			<b>6,0</b>	<b>5,9</b>	<b>5,5</b>	<b>6,0</b>	<b>7,0</b>	<b>5,7</b>	<b>6,0</b>	<b>6,0</b>
Бензохинолинкарбоновые	19	223	5,4	5,5	5,9	5,2	5,9	5,6	5,8	6,5
	21	263	3,5	3,8	3,6	3,3	3,1	4,0	3,8	3,6
	23	303	2,4	2,1	2,5	3,0	2,3	2,4	2,6	2,2
			<b>11,3</b>	<b>11,4</b>	<b>12,0</b>	<b>11,5</b>	<b>11,3</b>	<b>12,0</b>	<b>12,2</b>	<b>12,3</b>
Дибензохинолинкарбоновые	25	273	<b>2,9</b>	<b>3,5</b>	<b>3,8</b>	<b>3,7</b>	<b>3,3</b>	<b>3,4</b>	<b>3,3</b>	<b>3,2</b>

Среднее содержание идентифицированных кислот в нефтях составляет 23,2 отн. %, в РОВ – 21,1 отн. %. И в нефтях, и в РОВ преобладают бензохинолинкарбоновые кислоты (в среднем 11,7 и 11,8 отн. %, соответственно). В обоих случаях максимум в их распределении приходится на алкилированные структуры ( $z=19$ ).

В составе азотсерусодержащих соединений всех образцов преобладают тиахинолоны. Их содержание в нефтях составляет в среднем 18,7, в РОВ – 19,1 отн. %. Максимум в распределении тиахинолонов приходится на алкилированные структуры ( $z=11$ ).

Результаты исследования фракций  $\Phi_{2,1}$  методом хромато-масс-спектрометрии подтверждают, что в составе «кислых» слабых оснований и РОВ, и нефтей присутствуют хинолоны и бензохинолоны, среди которых установлены алкилпроизводные хинолона, бензохинолон и его алкилгомологи.

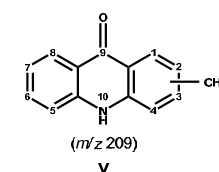
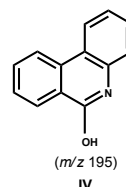
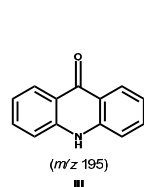
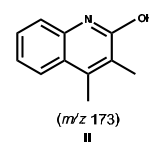
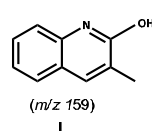
В нефтях преобладают хинолоновые структуры (63,3 % относительно суммы идентифицированных соединений), в РОВ – бензохинолоновые (62,6 отн. %).

Алкилхинолоны в нефтях представлены гомологами  $C_3$ - $C_6$ , с максимальным содержанием  $C_4$ -хинолонов. В РОВ присутствуют гомологи  $C_1$ - $C_6$ . Максимум в их распределении приходится на  $C_3$ -хинолоны.

В составе алкилбензохинолонов РОВ установлены гомологи  $C_1$ - и  $C_2$ -, а в нефтях – только  $C_1$ . В ряду идентифицированных бензохинолонов и нефтей, и РОВ преобладает голоядерная структура (28,5 и 30,7 отн. %, соответственно).

К сожалению, в литературе отсутствуют масс-спектры слабых азотистых оснований нефтей. В связи с этим для идентификации установленных типов соединений были использованы только масс-спектры, имеющиеся в электронной библиотеке.

Такое сравнение позволило установить, что  $C_1$ - и  $C_2$ -хинолоны РОВ могут иметь структуру 2(1H)-хинолинона, 3-метил- (**I**) и 2(1H)-хинолинона, 3,4-диметил- (**II**), голоядерные бензохинолоны исследованных образцов – структуру 9(10H)-акридинона (**III**) и/или 6(5H)-фенантридинона (**IV**), а  $C_1$ -бензохинолоны – структуру метилакридинона (**V**), в которой метильная группа находится в положениях 1, 2, 4, 10.



## Выводы

1. Исследованы слабоосновные азотсодержащие соединения нефтей и органического вещества пород верхней юры Западной Сибири. Показано, что в их составе присутствуют соединения, проявляющие как кислые, так и основные свойства.
2. Установлено, что в составе «кислых» слабых оснований всех исследованных образцов присутству-

ют ароматические гетероциклические амиды типа пиридона, их гидрированные аналоги — лактамы, хинолин-, бензо- и дибензохинолинкарбоновые кислоты, тиапиридоны и тиахинолоны.

3. Методом хромато-масс-спектрометрии в нефтях идентифицированы алкилхинолоны  $C_3$ - $C_6$ , в рассеянном органическом веществе —  $C_1$ - $C_6$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peters K.E., Moldowan J.M. The biomarker guide. Interpreting Molecular Fossils in petroleum and ancient sediments. — Eglewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1993. — 363 p.
2. Ильинская В.В. Генетическая связь углеводородов органического вещества пород и нефтей. — М.: Недра, 1985. — 160 с.
3. Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. — Новосибирск: Наука, 1988. — 215 с.
4. Yamamoto M. Fractionation of azaarenes during oil migration // *Org. Geochem.* — 1992. — V. 19. — № 4–6. — P. 389–402.
5. Clegg H., Wilkes H., Oldenburg T., Santamaria D., Horsfield B. Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and source rocks from the Sonda de Campeche, Gulf of Mexico // *Org. Geochem.* — 1998. — V. 29. — № 1–3. — P. 183–194.
6. Clegg H., Wilkes H., Horsfield B. Carbazole distribution in carbonate and clastic source rocks // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* — 1997. — V. 61. — № 24. — P. 5335–5345.
7. Li M., Yao H., Stasiuk L.D., Fowler M.G., Larter S.R. Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yields and distributions in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada // *Org. Geochem.* — 1997. — V. 26. — № 11–12. — P. 731–744.
8. Bennet B., Chen M., Brincat D., Gelin F.J.P., Larter S.R. Fractionation of benzocarbazoles between source rocks and petroleum // *Org. Geochem.* — 2002. — V. 33. — № 5. — P. 545–559.
9. Maowen Li., Huanxin Yao., Stasiuk L.D., Fowler M.G., Larter S.R. Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yields and distributions in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada // *Org. Geochem.* — 1997. — V. 26. — № 11–12. — P. 731–744.
10. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Бейко О.А., Огородников В.Д. Выделение и фракционирование азотистых оснований из нефти // *Нефтехимия.* — 1987. — Т. 27. — № 1. — С. 32–38.
11. Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Голушкова Е.Б. Азотсодержащие основания тяжелой нефти месторождения Ван-Еганское // *Химия и технология топлив и масел.* — 2001. — № 4. — С. 33–34.
12. Лукьянов В.И., Бейко О.А. Анализ нефтяных азотистых соединений по типам методом жидкостной адсорбционной хроматографии с линейным элюированием // В сб. науч. тр.: Проблемы химии нефти. Отв. ред. Г.Ф. Большаков. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. — С. 56–64.
13. Чумаченко М.Н., Хандик Т.А., Соснина Н.П., Вороникова В.А. Определение азота в нефтях и нефтепродуктах // *Химия и технология топлив и масел.* — 1983. — № 5. — С. 39–40.
14. Безингер Н.Н., Гальперн Г.Д. Функциональный анализ азотистых оснований и амидов и групповой анализ азотистых соединений нефти // В сб.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Отв. ред. Г.Д. Гальперн. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — С. 141–169.
15. Туров Ю.П., Сагаченко Т.А., Унгер Ф.Г. Возможности количественного масс-спектрометрического анализа многокомпонентных смесей при прямом вводе образца в камеру ионизации // *Журнал аналитической химии.* — 1988. — Т. 43. — № 8. — С. 1406–1409.
16. Яновская С.С., Сагаченко Т.А. Закономерности распределения азотистых соединений в нефтях и рассеянном органическом веществе верхнеюрских отложений юго-востока Западной Сибири // *Химия нефти и газа: Матер. VI Междунар. конф.* — Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2006. — Т. 1. — С. 130–132.
17. Сагаченко Т.А. Азотсодержащие соединения нефтей Западной Сибири: Дис. ... докт. хим. наук. — Томск, 1997. — 268 с.
18. Copelin E.G. Identification of 2-Quinolones in a California crude oil // *Anal. Chem.* — 1964. — V. 36. — № 12. — P. 2274–2277.

Поступила 25.02.2009 г.