

УДК 665.61: 543.51

**УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТЕЙ НЕКОТОРЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ХАНТЫ-МАНСИЙСКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА****Лазарев Д.А., Муравская Ю.А., Гузняева М.Ю., Туров Ю.П.***БУ ВО «Сургутский государственный университет»**Ханты-Мансийского автономного округа – Югры, Сургут, e-mail: yuri_tom@rambler.ru*

Характеристики химического состава нефтей являются важной и необходимой информацией для решения задач классификации и идентификации нефтяных образцов. В работе приведены результаты исследования группового, гомологического и изомерного состава и их вариаций в образцах некоторых нефтей месторождений Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО). Геохимическая классификация нефтей предусматривает сопоставление содержания различных классов углеводородов. По соотношению изомеров некоторых классов ароматических углеводородов (метилфенантронов) принято идентифицировать нефти по геохимическим типам. Полученные значения количественных соотношений метилфенантронов в исследованных образцах нефтей ХМАО позволяют отнести их к нефтям пермских отложений. Отмечено, что на состав извлекаемой нефти наряду с геохимическими факторами оказывают влияние техногенные – время эксплуатации отдельных скважин и месторождения в целом, технологии нефтеизвлечения и другие факторы. Изучение состава нефтей проводилось методами газо-жидкостной хроматографии, УФ и ИК спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии. При исследовании и сопоставлении состава нефтяных фракций применяли приемы селективной ионной регистрации.

Ключевые слова: нефть, углеводородный состав, геохимические параметры и корреляции**HYDROCARBON COMPOSITION
OF SOME OIL FIELDS OF KHANTY-MANSIYSK AUTONOMOUS OKRUG****Lazarev D.A., Muravskaya Yu.A., Guznyaeva M.Yu., Turov Yu.P.***Surgut State University of Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug - Yugra,**Surgut, e-mail: yuri_tom@rambler.ru*

Characteristics of the oil chemical composition is important and necessary information to solve the problems of classification and identification of oil samples. In given work the results of the study group, the homologous and isomeric composition and their variations in the some oil samples of oil fields KhMAO are presented. Geochemical classification of oils provides a comparison of the content of various hydrocarbon classes. From the ratio of the isomers of certain classes of aromatic hydrocarbons (methylphenanthrenes) decided to identify oil geochemical types. The values obtained for quantitative methylphenanthrenes ratios in the oil samples of KhMAO allow them to carry oils of Permian sediments. It is noted that the composition of recoverable oil along with geochemical factors influence man-made – exploration time of individual wells and fields in general, oil recovery techniques and other factors. The study of the oil composition were carried out by gas-liquid chromatography, UV and IR spectroscopy, chromatography-mass spectrometry. Methods of selective ion recording were used under the study and comparison of the oil fractions composition.

Keywords: crude oil, hydrocarbon composition, geochemical parameters and correlation

Скопления нефти и газа обнаружены во всех типах пород и во всех стратиграфических горизонтах на суше и в акваториях. По существу, наша планета является единым нефтяным полигоном. Месторождения углеводородов могут быть открыты в самых неожиданных местах и условиях. Темпы и объемы добычи нефти и газа, а также цены зависят от различных природных, техногенных и рыночных флуктуаций, включая многие геополитические факторы. Открываются новые разнообразные источники углеводородов (традиционные и нетрадиционные), а также создаются инновационные методы и технологии их добычи и утилизации [1].

Нефтегазонасыщенный пласт представляет собой целостную взаимосвязанную систему: породы (минералы) + флюиды

(нефть, газ, вода). Залежь нефти – это «живая» флюидопородная система, поэтому ее поведение подчиняется законам спонтанной саморегуляции.

Существуют различные методы оценки и классификации нефтей, применяемые в геохимии. Гидропиролиз, термическое разложение в присутствии водорода под высоким давлением и катализаторов (Mo), приводит к расщеплению насыщенных и ароматических фрагментов асфальтенов, которые затем доступны для традиционного анализа биомаркеров с использованием газовой хроматографии-масс-спектрометрии и других методов. Эти продукты разложения включают соединения-биомаркеры, используемые для создания генетических корреляций среди образцов, датирования возраста, обеспечивая оценку термической зрелости и разделения нефти [5].

В настоящее время многие методы подвергаются проверке. Так, авторы работы [6] считают, что метод Rock-Eval/TOC может ввести в заблуждение при оценке нефтегазообразования.

Целью работы являлось сопоставление вариаций группового, гомологического и изомерного состава углеводородов в образцах нефтей близко расположенных месторождений ХМАО и оценка достаточности полученной информации для решения задач классификации и идентификации образцов.

В качестве экспериментального материала были отобраны и обработаны следующие образцы нефтей Угутского (нефть I, PI), Киняминского (нефть II, PII; нефть III, PIII) и Быстринского (нефть IV, PIV) месторождений.

Предварительное разделение нефтяных образцов методом колоночной адсорбционной хроматографии, предшествующее подробному исследованию углеводородного состава (УВ), проведено по общепринятой в нефтяной геохимии схеме.

Для исследования полученных при адсорбционном фракционировании образцов использовали методы капиллярной газо-жидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГЖХ, хроматограф Кристалл 2000 м), хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС, хроматомасс-спектрометр PerkinElmer Clarus 500MS) и спектроскопии ультрафиолетового, видимого и инфракрасного диапазонов (УФ, ИК, спектрофотометры СФ-2000, Shimadzu UV-VIS 2600, PerkinElmer Spectrum 100).

Системное сопоставление состава проводили, начиная со сравнения выходов фракций адсорбционного разделения нефти на колонке с окисью алюминия – гексановой, в состав которой входят свободные углеводороды и неполярные гетероатомные соединения, бензольной («бензольные смолы») и спирто-бензольной (высокополярные «спирто-бензольные смолы»). Состав двух последних фракций, содержащих высокомолекулярные компоненты, охарактеризован методами УФ и ИК спектроскопии.

Основная информация о вариациях состава ароматических углеводородов в исследованных образцах получена методом хроматомасс-спектрометрии. Принадлежность веществ к определенному классу ароматических углеводородов определяли по их полным масс-спектрам путем сравнения экспериментальных и библиотечных спек-

тров или с использованием спектро-структурных корреляций [2].

Так как нефть представляет собой сложную смесь чрезвычайно большого числа углеводородов, идентификация каждого пика – процедура невозможная и практически ненужная. При исследовании и сопоставлении состава нефтяных фракций применяют более эффективные приемы так называемой селективной ионной регистрации. При исследовании ароматических соединений в качестве характеристических ионов целесообразно выбирать молекулярные ионы. В ароматических углеводородах их интенсивности довольно велики, а реконструированные масс-фрагментограммы позволяют сопоставить изомерный состав гомологов каждого класса веществ в разных образцах.

На рис. 1 представлены вариации относительного содержания *n*-алканов и изопреноидов-биомаркеров – пристана и фитана.

На рис. 2 представлены вариации относительного содержания изомеров алкилбензолов с молекулярными массами 106, 120 и 134. Нефти Киняминского и Быстринского месторождений имеют некоторые различия в изомерном составе, например образец PIV (Быстринское месторождение) характеризуется несколько повышенным содержанием изомеров с молекулярной массой 134 и значительно пониженным содержанием изомеров с молекулярной массой 106, по сравнению с остальными нефтями. В нефти Киняминского месторождения (PII) наблюдается повышенное содержание изомеров с молекулярной массой 106.

Содержание нафталинов во всех исследуемых образцах нефти существенно не различается, однако в образце PIV (Быстринское месторождение) количество изомера с молекулярной массой 142 (2-метилнафталин) почти в два раза выше, чем в остальных пробах (рис. 3).

На рис. 4 представлены вариации относительного содержания флуоренов в исследованных нефтях. Образец PIV (Быстринское месторождение) характеризуется повышенным содержанием флуоренов с молекулярными массами 166 и 180, но содержит значительно меньшее количество с массой 194. Образец PI (Угутское месторождение) по содержанию флуоренов с молекулярными массами 166 и 180 значительно не отличается от образцов PII и PIII (Киняминское месторождение), но содержит несколько повышенное количество флуоренов с массой 194.

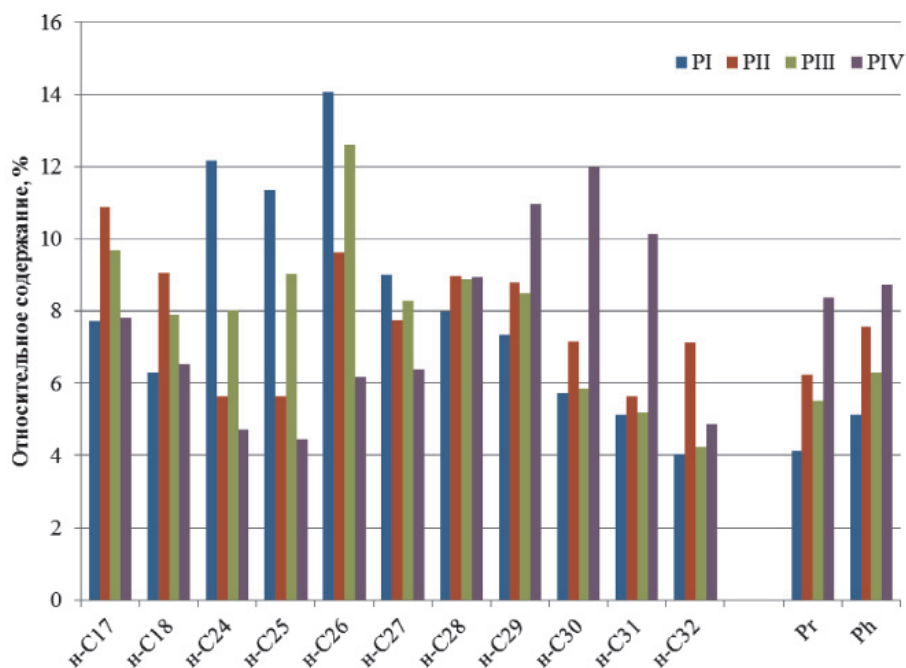


Рис. 1. Относительное содержание *n*-алканов (*n*-C17 – *n*-C32) и изопреноидов (пристан и фитан) в исследуемых нефтях

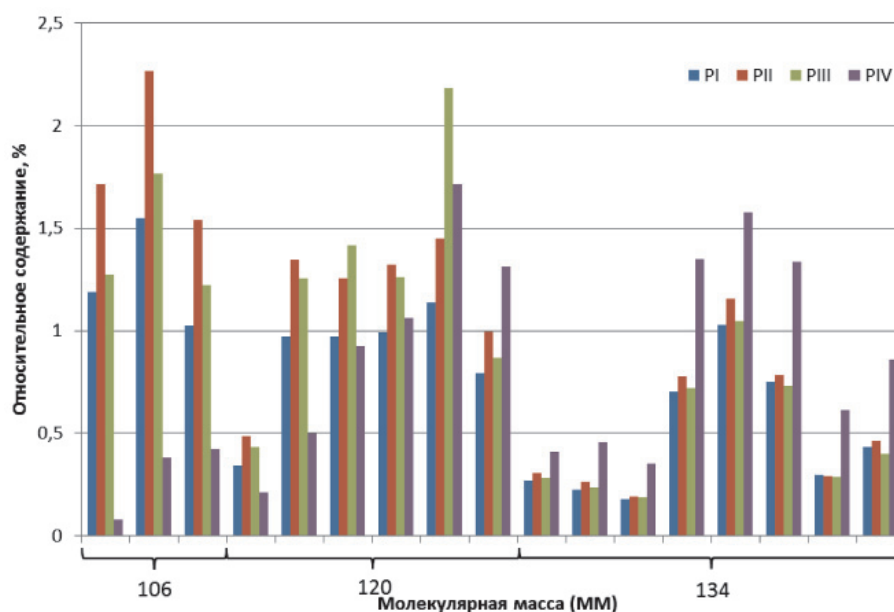


Рис. 2. Относительное содержание алкилбензолов в исследуемых нефтях

Образец PIV (Быстринское месторождение) также характеризуется повышенным содержанием дибензотиофенов и фенантронов относительно остальных образцов, которые между собой существенно не различаются. В литературных источниках имеются примеры решения очень важных геологических задач путем сравнения количественного содержания метилфенантронов. В работе

[4] отношения содержания 1-метилфенантрена к 9-метилфенантрону (1-MP/9-MP), и 2-метилфенантрена к 1-метилфенантрону (2-MP/1-MP) были использованы для идентификации пермских и юрских нефтей и их смесей при эксплуатации многопластовых месторождений. В таблице приведены литературные и рассчитанные соотношения (1-MP/9-MP) и (2-MP/1-MP). Вариации

1-МР/9-МР в исследованных нефтях не существенны. Диапазон изменения 2-МР/1МР более значим, и это отношение можно использовать для идентификации

нефтей. Значения соотношений 1-МР/9-МР позволяют предположить, что исследованные нефти принадлежат к нефтям пермских отложений.

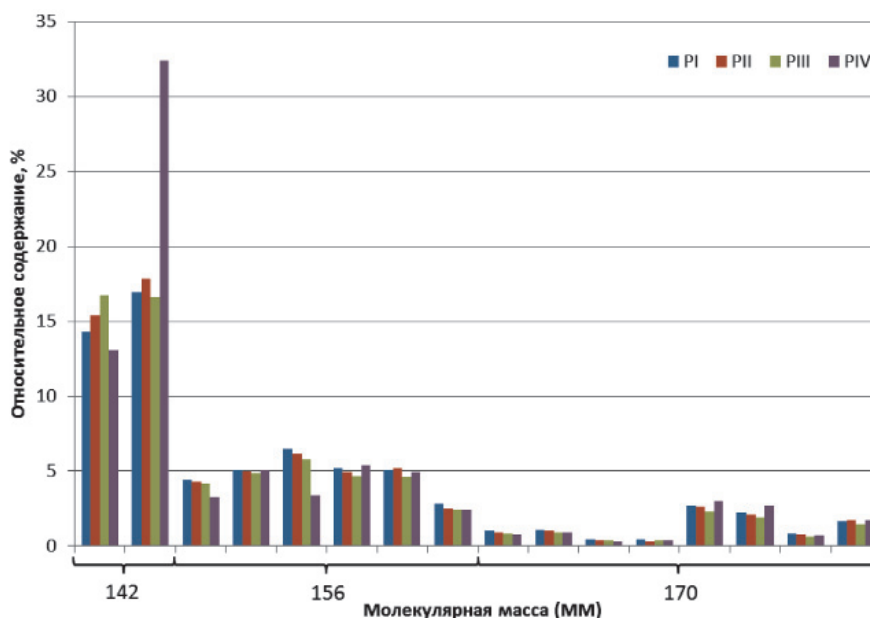


Рис. 3. Относительное содержание нафталинов в исследуемых нефтях

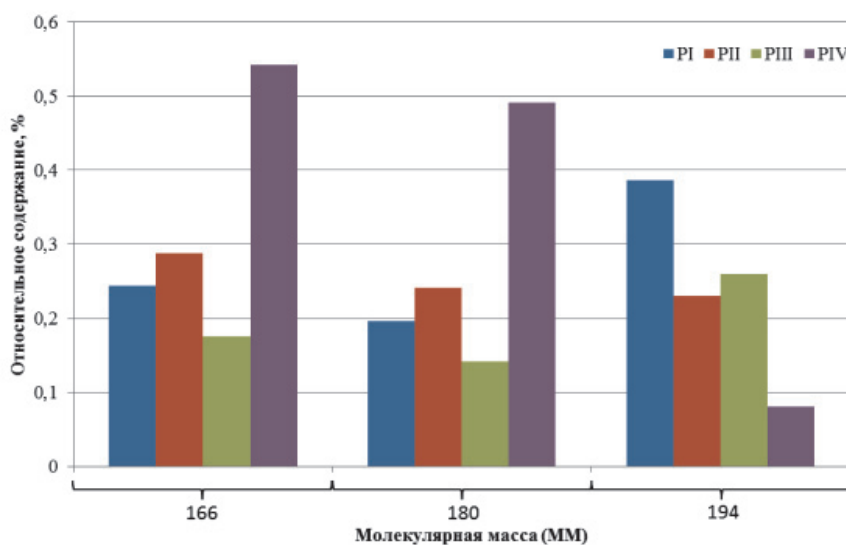


Рис. 4. Относительное содержание флуоренов в исследованных образцах

Нефти	Соотношение изомеров	
	1-МР/9-МР	2-МР/1МР
PI (Угутское м-р)	0,73	0,79
PII (Киньяминское м-р)	0,80	0,71
PIII (Киньяминское м-р)	0,76	0,85
PIV (Быстринское м-р)	0,76	0,73
Пермская нефть*	0,73	1,45
Юрская нефть*	7,66	0,11

Примечание. * – литературные данные (бассейн Эроманга, Австралия) [4].

При исследовании глубинной нефти месторождения Tazhong, бассейн Tarim (Китай), авторами работы [7] было высказано мнение о том, что большинство нефтей месторождения Tazhong являются смешанными, материальный состав и формируется притоком из двух различных горизонтов. Это заключение было основано на результатах анализа изомерного состава биомаркеров и вариациях изотопного состава углерода.

Исследования вариаций состава ароматических соединений позволяют провести идентификацию и классификацию как исходных, так и выветренных нефтей. В работе [3] приведен пример идентификации выветренных нефтей при разливе нефтяного танкера Exxon Valdez в проливе принца Уильяма, штат Аляска (США), путем сравнения изменений количественного состава метилфенантронов в разлитой нефти в течение времени. В ходе исследований было установлено, что остатки разлитой нефти принадлежат трем источникам. Первый источник – нефтяной танкер Exxon Valdez, второй источник – дизельное топливо, вероятно из резервуаров для хранения, поврежденных при землетрясении в 1964 году, третий источник – нефть, просачивающаяся естественным путем.

Таким образом, исследование вариаций состава ароматических углеводородов в нефтях позволяет решить множество очень важных геологических, экологических и экономических задач.

Список литературы

1. Запывалов Н.П. Нефтегазовая наука и практика XXI века: новые идеи и парадигмы // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327, № 1. – С. 79–87.
2. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Бином, Лаборатория знаний. 2003. – 475 с.
3. Frances D. Hostettler, Robert J. Rosenbauer, Keith A. Kvenvolden. PAH refractory index as a source discriminant of hydrocarbon input from crude oil and coal in Prince William Sound, Alaska // *Org. Geochem.* – 1999. – Vol. 30. – P. 873–879.
4. Khaled R. Arouri, McKirdy David M. The behaviour of aromatic hydrocarbons in artificial mixtures of Permian and Jurassic end-member oils: application to in-reservoir mixing in the Eromanga Basin, Australia // *Org. Geochem.* – 2005. – Vol. 36. – P. 105–115.
5. Lloyd R. Snowdon. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers / Lloyd R. Snowdon, John K. Volkman, Zhirong Zhang, Guoliang Tao, Peng Liu // *Org. Geochem.* – 2016. – Vol. 91. – P. 3–15.
6. Soumaya Abbassi. Petroleum potential and kinetic models for hydrocarbon generation from the Upper Cretaceous to Paleogene Latrobe Group coals and shales in the Gippsland Basin, Australia / Soumaya Abbassi, Dianne S. Edwards, Simon C. George, Herbert Volk, Nicolaj Mahlstedt, Rolando di Primio, Brian Horsfield // *Org. Geochem.* – 2016. – Vol. 91. – P. 54–67.
7. Sumei Li. Origin and quantitative source assessment of deep oils in the Tazhong Uplift, Tarim Basin / Sumei Li, Alon Amrani, Xiongqi Pang, Haijun Yang, Ward Said-Ahmad, Baoshou Zhang, Qiuju Pang // *Org. Geochem.* – 2015. – Vol. 78. – P. 1–22.