

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.4 : 547.912 : 546.26.027 (470.53)

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
n-АЛКАНОВ НЕФТЕЙ

ГАЛИМОВ Э. М., КОБЛОВА А. З., ФРИК М. Г., НИГМАТУЛЛИНА Ф. С.

Нормальные алканы представляют важный класс углеводородов нефти. Они имеют достаточно определенный биологический источник, каковым являются алифатические структуры биомолекул, преимущественно насыщенных жирных кислот. В соответствии с теорией биологического фракционирования изотопов последние относятся к числу соединений углерода, относительно обедненных изотопом ^{13}C . Соответственно нормальные алканы должны быть и действительно являются одними из наиболее изотопически легких углеводородных компонентов нефти [1].

Формирование фракции *n*-алканов — сложный химический процесс. Как известно, в живых организмах и в слабо преобразованном органическом веществе молодых осадков преобладают нормальные алканы с нечетным числом атомов углерода, среди которых наиболее распространены чаще всего *n*- C_{17} , *n*- C_{23} , *n*- C_{25} , *n*- C_{27} [2]. В нефтях же содержание четных и нечетных алканов выровнено. Кроме того, следует подчеркнуть, что в организмах вообще отсутствуют структуры с числом атомов в алифатической цепи, отвечающим углеводородам бензиновой фракции (*n*- C_6 — *n*- C_{11}). Присутствие этих углеводородов в нефтях связано с процессами фрагментации более высокомолекулярных соединений. Наконец, нужно сказать, что *n*-алканы, хотя и являются весьма устойчивыми соединениями, достаточно чувствительны к воздействию как температурного, так и биологического фактора. Именно *n*-алканы подвергаются наиболее разрушительной атаке микроорганизмов в процессе биодеградации нефти [3]. При повышенных температурах за счет *n*-алканов путем их последовательной фрагментации могут образовываться газообразные углеводороды, в том числе метан [4].

Очевидно, совокупность этих процессов сложным образом управляет составом фракции *n*-алканов нефти и характером распределения изотопов между индивидуальными *n*-алканами в зависимости от происхождения и условий преобразования нефти.

Изотопный состав углерода индивидуальных нормальных алканов на примере отдельных нефтей ранее изучался в ряде работ [1, 5—7]. Оказалось, что устойчивая закономерность в распределении изотопов углерода между *n*-алканами отсутствует. Наблюдаемое распределение изотопов в одних случаях связывалось с фациальными особенностями нефтематеринских отложений [5, 7], в других — с механизмом образования *n*-алканов [1] и степенью преобразования исходного органического вещества [5, 6].

В настоящей работе мы выбрали для исследования семь образцов нефтей Пермского Прикамья. Эти нефти могут быть сгруппированы на основе разных признаков: по возрасту вмещающих отложений, по признаку геологического районирования, по физико-химическим свойствам, по групповому составу, по изотопному составу суммарного углерода нефти, по распределению углеводородных и гетероатомных соединений реликтовой структуры и т. д. Цель работы состояла в том, чтобы установить, имеется ли среди названных фактор, контролирующей специфику распределения изотопов между *n*-алканами.

Выделение индивидуальных *n*-алканов осуществлено путем последовательного применения методов перегонки, жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле 50-градусных фракций, комплексообразования с карбамидом и препаративной газовой хроматографии концентратов *n*-алканов. Препаративное разделение фракций *n*-алканов проведено на хроматографе «Цвет-4» на колонке с окисью алюминия, модифицированной едким натром, с последующей очисткой каждого углеводорода на той же колонке [8]. Чистоту выделенных *n*-алканов проверяли методом капиллярной газожидкостной хроматографии.

Изотопный состав углерода анализировали на масс-спектрометре «Varian-MAT-230». Точность анализа, включая процедуру подготовки пробы к масс-спектрометрическому измерению, $\pm 0,1\%$. Результаты выражены в виде значений $\delta^{13}\text{C}$ в промилле, отнесенные к стандарту PDB.

Контрольные определения $\delta^{13}\text{C}$ *n*-алкана, выделенного из разных фракций (так, *n*-C₉H₂₀ из фракций н. к. 150 и 150—200°С), а также *n*-алкана, подвергавшегося многократной хроматографии на окиси алюминия, показали отсутствие изотопного фракционирования в ходе препаративных операций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изотопного анализа углерода *n*-алканов C₇—C₂₂ представлены в табл. 1. В табл. 2 приведены характеристики исследованных нефтей. Схема структурно-тектонического районирования Пермского Прикамья и расположение месторождений показаны на рис. 1. Анализ полученных результатов показывает следующее.

1. *n*-алканы в целом на 1—2‰ обогащены изотопом C¹² относительно нефтей.

2. Изотопный состав углерода *n*-алканов различной молекулярной массы в ряду *n*-C₇—C₂₂ колеблется в среднем в диапазоне 1—2‰, не обнаруживая связи с изотопным составом суммарного углерода нефти.

3. Распределение изотопов между *n*-алканами носит достаточно индивидуальный характер для каждой исследованной нефти.

4. Сопоставление кривых распределения изотопов углерода в *n*-алканах с физико-химическими свойствами, генетическими характеристиками ($\delta^{13}\text{C}_{\text{нефти}}$, пристан/фитан, ванадилпорфирины) нефтей, геолого-геохимическими характеристиками месторождений не показывает каких-либо простых корреляций.

Таблица 1

Изотопный состав углерода *n*-алканов исследованных нефтей

<i>n</i> -алкан	Месторождение						
	Чердынское C _{2b}	Ольховское C _{1bb}	Кокуйское C _{1mn}	Гожановское Шагирское C _{1p}	Куединское C _{1p}	Андреевское D _{3кп}	Гежское D _{3гп}
Нефть в целом	-29,30	-29,00	-28,90	-28,80	-28,26	-28,10	-29,40
<i>n</i> -C ₇	-28,28	—	—	—	—	—	—
<i>n</i> -C ₈	-28,70	-30,06	-31,10	—	-31,38	—	—
<i>n</i> -C ₉	-28,99	-30,05	-30,80	—	-31,09	-28,90	-28,60
<i>n</i> -C ₁₀	-29,39	-31,08	-31,40	—	-30,90	-30,90	-30,70
<i>n</i> -C ₁₁	-29,04	-30,02	-31,00	-30,60	-30,82	-31,60	-32,00
<i>n</i> -C ₁₂	-29,23	-30,40	-31,20	-30,40	-30,62	-31,10	-30,20
<i>n</i> -C ₁₃	-29,53	-30,30	-30,90	-30,90	-32,72	-32,00	-32,10
<i>n</i> -C ₁₄	-29,73	-30,10	-31,10	-30,75	-30,75	-31,10	-31,10
<i>n</i> -C ₁₅	-29,96	-30,22	-31,40	-30,90	-30,90	-30,90	-30,50
<i>n</i> -C ₁₆	—	-29,86	-30,60	-30,90	-30,56	—	—
<i>n</i> -C ₁₇	—	-31,19	-30,30	-31,10	-30,56	—	—
<i>n</i> -C ₁₈	—	—	—	-29,80	-30,34	—	—
<i>n</i> -C ₁₉	—	-29,03	-30,60	-30,60	-30,08	—	—
<i>n</i> -C ₂₀	—	-29,95	-30,40	-30,63	-30,04	—	—
<i>n</i> -C ₂₁	—	-29,47	-30,10	—	—	—	—
<i>n</i> -C ₂₂	—	—	-30,90	-29,75	—	—	—

5. Некоторые нефти обнаруживают подобие в распределении $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ между индивидуальными углеводородами в диапазоне $n\text{-C}_{11}\text{—C}_{15}$, наиболее полно изученном в настоящей работе (рис. 2).

Выясняется, что нефти с подобным распределением изотопов углерода относятся к разновозрастным стратиграфическим комплексам. Нефти девонских отложений характеризуются обогащенностью изотопом ^{12}C n -алканов C_{11} и C_{13} . Три нефти каменноугольных отложений (Чердын-

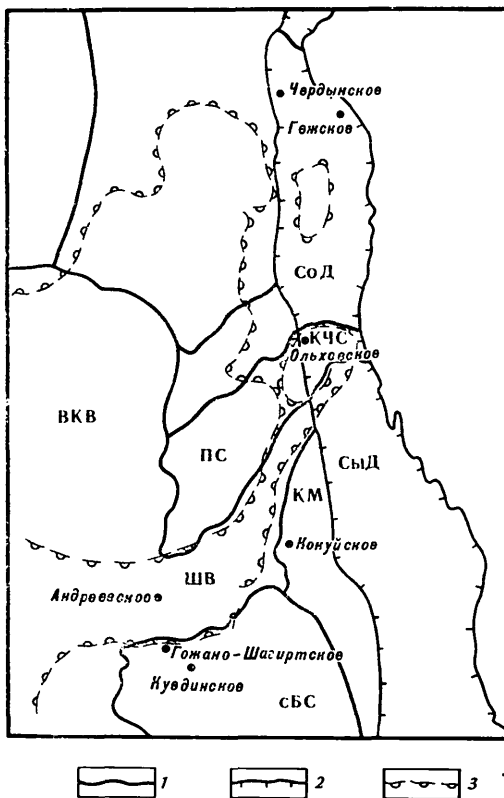


Рис. 1

Рис. 1. Схема размещения нефтяных месторождений Прикамья

Границы: 1 — крупных структур, 2 — Предуральяского прогиба, 3 — Камско-Кинельской системы впадин. Крупные структуры: СоД — Соликамская депрессия, КЧС — Косьюинско-Чусовская седловина, СВД — Сылвенская депрессия, ПС — Пермский свод, КМ — Кунгурская моноклинал, СВБ — северный склон Башкирского свода, ШВ — Шалымская впадина, ВКВ — Верхнекамская впадина

Рис. 2. $\delta^{13}\text{C}$ нефтяных n -алканов $n\text{-C}_9\text{—C}_{15}$ (1) и нефтей (2) Пермского Прикамья. Месторождение, геологический возраст, тектонический элемент: 1 — Чердынское, C_{28} , СоД; 2 — Ольховское, $\text{C}_{17\text{b}}$, КЧС; 3 — Кокуйское, $\text{C}_{1\text{mн}}$, КМ; 4 — Гожано-Шагиртское, $\text{C}_{11\text{p}}$, СВБ; 5 — Куединское, $\text{C}_{11\text{p}}$, СВБ; 6 — Андреевское, $\text{D}_{3\text{kn}}$, ШВ; Гежское, $\text{D}_{3\text{gm}}$, СоД. Остальные пояснения см. рис. 1

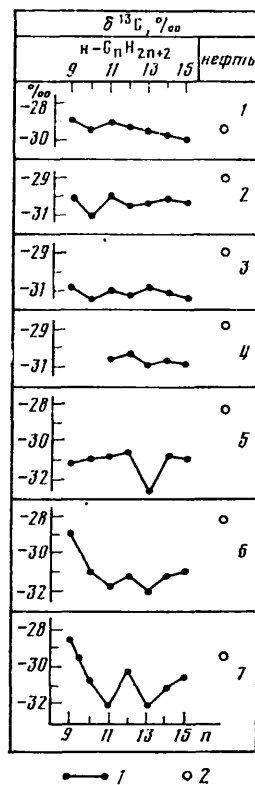


Рис. 2

ское, Ольховское, Кокуйское месторождения) отличаются некоторым изотопным облегчением $n\text{-C}_{10}$ и $n\text{-C}_{12}$, две другие нефти каменноугольных отложений (Куединское, Гожано-Шагиртское месторождения) по характеру кривых распределения $\delta^{13}\text{C}$ n -алканов (некоторая обогащенность $n\text{-C}_{13}$ легким изотопом) ближе к нефтям девонских отложений. Связь формы кривой распределения $\delta^{13}\text{C}$ с возрастом отложений оказывается настолько сильной, что подобие распределения обнаруживают нефти месторождений (значительно удаленных друг от друга — девонские нефти Андреевского и Гежского месторождений), относящиеся к разным структурно-тектоническим зонам и характеризующиеся разными свойствами.

Характеристика исследованных нефтей

Характеристика нефти	Месторождение						
	Чердын-ское	Ольховское	Кокшуй-ское	Гожано-Шагирт-ское	Куедин-ское	Андреев-ское	Геж-ское
Геологический возраст	C _{2b}	C _{1bb}	C _{1mn}	C _{1p}	C _{1p}	D _{3kn}	D _{3fm}
№ скважины	37	172	74	13	306	25	137
Интервал перфорации, м	1205— 1220	1838— 1845	1532— 1541	1344— 1377	1348— 1382	2160— 2166	1992— 2027
Физико-химические свойства							
плотность, г/см ³	0,8385	0,8194	0,8601	0,9083	0,9025	0,8985	0,7987
сера, масс. %	0,68	0,37	1,97	3,12	2,67	2,52	0,26
смолы, масс. %	6,94	4,71	13,02	19,75	22,80	19,81	1,97
асфальтены, масс. %	0,54	0,19	0,75	3,41	4,57	4,67	0
парафин, масс. %	3,39	6,84	6,01	4,36	3,59	2,75	4,55
бензин до 200° С, об. %	32	34	24	14	18	21	46
Углеродородный состав нефти, % на углеродородную часть							
метановые	58	58	43	46	32	46	61*
нафтеновые	22	21	21	17	21	16	25*
ароматические	20	21	36	37	47	38	14*
Пристан/фитан	1,42	1,42	0,80	0,57	0,60	0,70	2,13*
Σnc n-C ₁₂₋₁₃ /Σч	0,99	1,05	0,94	0,93	0,93	1,00	1,21*
Ванадилпорфирины, мг/ /100 г нефти	2	0	16	106	90	50	0

* Данные по другой скважине.

Количество исследованных нефтей пока недостаточно велико, чтобы можно было оценить значимость отмеченной закономерности. Если она действительно есть, то это означает, что характер распределения изотопов углерода в нормальных алканах в исследованном интервале молекулярных масс определяется прежде всего источником органического вещества.

Следует заметить, что изотопный состав легких жидких углеводородов C₃—C₉, вероятно, более тесно связан со степенью превращенности нефти. Образование обогащенного легким изотопом метана при термальной деструкции нормальных алканов должно приводить к обогащению тяжелым изотопом углеводородов в диапазоне молекулярных масс C₃—C₉ [1]. Отражением этого процесса является характерная обедненность легким изотопом газоконденсатных нефтей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
2. Галимов Э. М., Кодина Л. А. Исследования органического вещества и газов в осадочной толще дна Мирового океана. М.: Наука, 1982. 220 с.
3. Connan J., Restle A., Albrecht P. Biodegradation of crude oils in the Aquitaine Basin (France).— In: Advances in organic geochemistry. 1979. Oxford: Pergamon Press, 1980, p. 1—17.
4. Sackett W. Carbon and hydrogen isotope effect during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1978, v. 42, p. 571.
5. Welte D. Determination of ¹³C/¹²C isotope ratios of individual higher n-paraffins.— In: Advances in organic geochemistry. 1968. Oxford: Pergamon Press, 1969, p. 269.
6. Геохимия нефтей.— В кн.: Проблемы нефтегазоносности палеозоя на юго-востоке Западно-Сибирской изменности/Под ред. Трофимука А. А., Вышемирского В. С. Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, вып. 300. Новосибирск, 1976, с. 144.
7. Вышемирский В. С., Доильницын Е. Ф., Перцева А. П., Яжкова Л. С. Изотопный состав углерода индивидуальных жидких углеводородов и узких фракций нефтей Западной Сибири.— В кн.: Всесоюзный симпозиум по геохимии стабильных изотопов. Тез. докл. М., 1972, с. 84.
8. Коблова А. З., Фрик М. Г., Жданович В. Ф. Выделение из нефти индивидуальных n-алканов методом препаративной газовой хроматографии.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1978, № 2, с. 42.

Институт геохимии и аналитической химии АН СССР, Москва, Всесоюзный научно-исследовательский геологоразведочный нефтяной Институт, Камское отделение, Пермь.

Поступила в редакцию
12.11.1982