

## УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ И ТИПИЗАЦИЯ НЕФТЕЙ МОНГОЛИИ ПО МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Батчулуун Хонгорзул<sup>1,2</sup>, Горбунова Л.В.<sup>1</sup>, Головки А.К.<sup>1</sup>,  
Камьянов В.Ф.<sup>1</sup>, Пурэвсурэн Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии нефти СО РАН, Академический просп., 3,  
Томск 634021, Россия. E-mail: [kamyanov@ipc.tsc.ru](mailto:kamyanov@ipc.tsc.ru)

<sup>2</sup> Институт химии и химической технологии Монгольской АН,  
г. Улан-Батор-51.

*Представлены результаты масс-спектрометрического определения полного группового состава и молекулярно-массовых распределений углеводородов 30 различных структурных типов в нижнемеловых нефтях Восточно-Гобийской и Тамсагской нефтеносных провинций Монголии. Установлены углеводородные типы нефтей по трем существующим способам классификации, вскрыты причины различий в типах нефтей, определяемых этими способами.*

### Введение

Промышленные запасы нефти найдены в нижнемеловых терригенных отложениях на территории Восточно-Гобийской (месторождения Цаган-Элс, Зунбаян) и Тамсагской (месторождение Тамсагбулаг) нефтегазоносных провинций (НГП) Монголии, основные геолого-геохимические характеристики которых описаны в работах [1, 2], а общие физико-химические свойства добываемых нефтей и средние структурные параметры их мальтеновых компонентов (масел и смол) – в нашем предыдущем сообщении [3]. Углеводороды (УВ), составляющие главную массу монгольских нефтей, изучены пока недостаточно; объектами детального исследования явились лишь единичные, в сущности, случайные образцы зунбаянской и тамсагбулагской нефтей [4, 5].

Во исполнение этого пробела мы установили полный групповой углеводородный состав ряда типичных нефтей из горизонтов, залегающих на глубинах 1000-1400 м на месторождениях Цаган-Элс и Зунбаян и в интервале 2300-2500 м на месторождении Тамсагбулаг. Результаты этих исследований обобщаются в настоящей работе.

## Экспериментальная часть

Образцы нефтей после удаления присутствовавших в них следов воды и механических примесей разделяли на основные группы компонентов (масла, смолы, асфальтены) по стандартным методикам [6, 7]. Асфальтены осаждали, разбавляя пробу нефти 40-кратным объемом *n*-гексана. Деасфальтенезированные нефти наносили на силикагель АСК, загружали смесь в аппарат Сокслета, после чего проводили экстракцию масел тем же *n*-гексаном и смол – смесью бензол+этанол 1:1.

Выделенные широкие масляные фракции анализировали с применением масс-спектрометра МХ-1310 при прямом вводе пробы в камеру ионизации при 200 °С и энергии ионизирующих электронов 12 эВ. Снятые спектры обрабатывали по разработанному в ИХН графоаналитическому способу [8].

## Результаты и обсуждение

Как показано ранее [3], все изученные нефти Монголии, особенно глубже залегающие тамсагбулагские, бедны гетероэлементами; они содержат не более чем 0.2 мас. % атомов серы, столь же малы в нефтях тамсагской НПП и концентрации азота, эпизодически повышенные до 0.46 мас. % в восточно-гобийских объектах; доли кислорода в нефтях не превышают 1 и 2 мас. % соответственно. По этой причине тамсагбулагские нефти содержат меньше смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) (5-7 мас.%), чем восточно-гобийские (9- 12 мас.%), и обладают меньшей плотностью (830-845 против 860-900 кг/м<sup>3</sup> при 20 °С) и средней молекулярной массой (270-380 против 300-460 а.е.м). Все изученные нефти высокопарафинистые, содержащие не менее 11 мас. % твердых УВ.

При классификации согласно концентрациям *n*-алканов и изопренанов [9] все описываемые нефти относятся к типу А<sup>1</sup>. Если эти нефти классифицировать по соотношениям долей атомов углерода, содержащихся в парафиновых и нафтеновых структурах молекул (величинам отношений  $f_n/f_H$ ) всех компонентов нефти в целом, как это предложено в работе [10], то все нефти Восточно-Гобийской НПП являются метановыми или метаново-нафтеновыми. Из нефтей месторождения Тамсагбулаг метаново-нафтеновыми по этому же признаку являются те, которые залегают на глубинах до 2380 м, в более погруженных

пластах нефтяные структуры по своей распространенности в молекулах начинают несколько преобладать над парафиновыми, и тип нефти переходит в нефтяно-метановый.

Групповой углеводородный состав изученных монгольских нефтей, найденный по результатам масс-спектрометрического анализа, показан в таблице 1. Молекулярно массовые распределения (ММР) членов каждого гомологического ряда УВ в типичных нефтях республики описаны в наших работах [4.5], они были учтены при создании методики обработки масс-спектров [8] и здесь дополнительно не воспроизводятся.

Таблица 1

## Групповой углеводородный состав изученных нефтей Монголии

Типы углеводородов	Содержание, мас. % в нефти месторождения:				
	Цаган-Элс, скв №/гл.зал.м			Зунбаян, 1/1372	Тамсагбулаг, 3/2440
	142/1007	1410/1170	14/1290		
<i>n</i> -Алканы	14.38	14.58	15.59	19.34	18.40
Изопренаны	1.71	2.19	1.80	1.82	2.72
Прочие изоалканы	9.06	12.08	4.62	2.92	8.28
<i>Сумма изоалканов</i>	10.77	14.27	6.42	4.74	11.00
<b>Сумма алканов (А)</b>	<b>25.15</b>	<b>28.85</b>	<b>22.01</b>	<b>24.07</b>	<b>29.41</b>
Моноцикланы	21.56	18.98	20.09	18.75	18.69
Бицикланы	8.96	8.50	7.70	7.06	8.87
Трицикланы	3.63	3.34	3.44	6.56	6.70
Тетрацикланы	1.78	1.25	1.81	1.38	1.29
Пентацикланы	0.99	0.62	2.01	0.90	0.66
<b>Сумма нафтенос (Н)</b>	<b>36.92</b>	<b>32.64</b>	<b>35.05</b>	<b>34.65</b>	<b>36.22</b>
Алкилбензолы	3.47	5.19	6.41	8.38	7.63
Бензотрицикланы	4.54	2.75	5.05	4.29	5.15
Бензобицикланы	0.41	1.35	0.49	2.93	2.18
Бензотрицикланы	2.91	3.33	3.62	2.68	2.46
Бензотетрацикланы	1.14	1.31	1.37	1.60	1.09
<b>Сумма моноаренов</b>	<b>16.15</b>	<b>13.93</b>	<b>16.94</b>	<b>19.88</b>	<b>18.52</b>
Алкилнафталины	1.14	1.55	1.02	0.90	1.42
Нафтомоноцикланы	0.72	1.39	0.75	0.85	0.80
Нафтобицикланы	0.85	1.18	0.95	1.31	0.93
Нафтотрицикланы	0.93	0.78	0.54	0.94	0.67
<i>Сумма нафталинов</i>	3.65	4.90	3.26	3.99	3.83
Алкилфлуорены	0.46	0.52	0.41	0.22	0.26
Моноцикланофлуорены	0.51	0.50	0.22	0.40	0.19
Бицикланофлуорены	0.17	0.83	0.35	0.13	0.22
<i>Сумма флуоренов</i>	1.13	1.85	0.98	0.74	0.68

Типы углеводородов	Содержание, мас. % в нефти месторождения:				
	Цаган-Элс, скв №/гл.зал.м			Зунбаян,	Тамсагбулаг,
	142/1007	1410/1170	14/1290	1/1372	3/2440
<b>Сумма биаренов</b>	<b>4.78</b>	<b>6.75</b>	<b>4.24</b>	<b>4.74</b>	<b>4.50</b>
Алкил-(Ф+А)	0.49	0.38	0.61	0.44	0.27
Моноциклано-(Ф+А)	0.59	0.43	0.75	0.49	0.91
Бициклано-(Ф+А)	0.27	0.21	0.53	0.71	0.44
<i>Сумма (Ф+А)</i>	1.35	1.02	1.89	1.64	1.62
Алкилбензофлуорены	0.25	0.20	0.17	0.29	0.19
Моноцикланобензофлуорены	0.07	0.05	0.12	0.13	0.09
<i>Сумма бензофлуоренов</i>	0.32	0.25	0.29	0.42	0.28
<b>Сумма триаренов</b>	<b>1.67</b>	<b>1.27</b>	<b>2.18</b>	<b>2.06</b>	<b>1.90</b>
Алкилпирены	0.18	0.16	0.11	0.21	0.25
Моноцикланопирены	0.12	0.04	0.05	0.16	0.10
<i>Сумма пиренов</i>	0.29	0.20	0.16	0.38	0.35
Алкилхризены	0.13	0.06	0.10	0.15	0.09
Моноцикланохризены	1.99	2.15	2.00	0.41	0.75
<i>Сумма хризен</i>	2.11	2.21	2.10	0.56	0.83
Алкилдибензофлуорены	0.51	0.52	0.41	0.33	0.36
<b>Сумма тетрааренов</b>	<b>2.91</b>	<b>2.93</b>	<b>2.67</b>	<b>1.27</b>	<b>1.44</b>
Перилены+ бензпирены	0.80	0.87	0.86	0.43	0.34
Пицены	0.27	0.27	0.30	0.32	0.20
<b>Сумма пентааренов</b>	<b>1.08</b>	<b>1.14</b>	<b>1.16</b>	<b>0.74</b>	<b>0.54</b>
<b>Сумма аренов</b>	<b>26.59</b>	<b>26.02</b>	<b>27.19</b>	<b>28.69</b>	<b>26.91</b>
<b>Всего идентифицировано</b>	<b>88.69</b>	<b>87.51</b>	<b>84.25</b>	<b>87.41</b>	<b>92.53</b>

Главную роль среди алифатических УВ в этих нефтях играют изомеры *n*- строения, составляющие суммарно 50 – 80 % от суммы алканов. Изопренаны являются минорной группой УВ, их доля в сумме алканов не превосходит 9.3 мас. %. Доли изоалканов иного, неизопреноидного строения колеблются в широких пределах 12-42 %. Значительную часть этих УВ, по-видимому, должны представлять монометилзамещенные изомеры, всегда доминирующие в составе нефтяных изоалканов ([9] и др.).

ММР *n*-алканов и неизопреноидных изоалканов в монгольских нефтях включают все члены по C<sub>40</sub>-C<sub>41</sub> включительно и характеризуются повышенными концентрациями всех УВ, содержащих от 11-12 до 25-27 углеродных атомов в молекулах (максимумы на C<sub>17</sub> в восточно-гобийских и на C<sub>15</sub> в тамсагбулагских нефтях).

*Нафтенновые УВ* – наиболее распространенный класс компонентов описываемых нефтей, составляющий 33-37 % их массы. Среди нафтеннов доминируют алкилмоноцикланы (52-58 % суммы УВ этого класса), доли иных алициклических соединений быстро снижаются с ростом числа колец в их молекулах.

От 26 до 30 % от массы каждой изученной нефти составляют *ароматические УВ*, большую часть которых – это соединения с бензольным циклом в молекулах. Таковые составляют 54-62 мас. % суммы аренов в нефтях площади Цаган-Элс, их доля возрастает до 69 % в глубже залегающих нефтях Зунбаян и Тамсагбулаг. Суммарные количества би- и полиаренов в нефтях Зунбаян и Тамсагбулаг снижаются с увеличением числа ароматических циклов в молекулах. В нефтях площади Цаган-Элс эта закономерность нарушается существенно повышенной концентрацией тетрааренов.

Из *моноаренов* во всех нефтях повышенными концентрациями выделяются алкилбензолы, составляющие 37-44 мас. % суммы этих УВ. В большинстве нефтей, особенно полученных на месторождении Цаган-Элс, на фоне общего спада концентраций нафтенобензолов с ростом числа колец в их молекулах аномально понижены доли бензобицикланов и повышены доли бензотрицикланов, которые, скорее всего, являются дегидроароматизированными производными биосинтезированных стероидов.

*Биарены* в изученных нефтях Монголии представлены производными нафталина и флуорена. 73-85 % от суммарного содержания этих УВ составляют производные нафталина, содержащие до трех нафтенновых колец в молекулах. Среди нафтенонафталинов так же, как и среди бензополицикланов, заметно повышены доли тетрациклических соединений (нафтобицикланов), видимо, тоже генетически родственных нефтяным стеранам.

Из *триаренов* в нефтях присутствуют производные фенантрена, антрацена и бензофлуорена. Соединений первых двух структурных типов в нефтях значительно больше, чем бензофлуоренов, на долю которых приходится не более 20 % суммы триаренов. Изомерные фенантрены и антрацены определить раздельно с помощью масс-спектрометрии невозможно, поэтому в таблице 1

указаны их суммарные концентрации (Ф+А). Есть основания полагать, что УВ с фенантеновым ядром в молекулах должны являться

преобладающим типом триаренов и в рассматриваемых нефтях, как это наблюдалось ранее и в нефтях других НГП [9]. Среди (Ф+А) УВ во всех монгольских нефтях превалируют моноили, реже, бицикланопроизводные, а среди бензофлуоренов – алкилзамещенные.

Установлено наличие в монгольских нефтях производных пирена, хризена и дибензофлуорена. В наибольших количествах во всех нефтях обнаружены моноцикланохризены, скелетно подобные пентациклическим тритерпанам (гопанам). В нефтях площади Цаган-Элс эти УВ составляют 68-75 % суммы *тетрааренов*, хотя в глубже залегающих тамсагбулагских нефтях их доля опускается до 52 %, а в нефти Зунбаян – даже до 32 %. Цаган-элсские нефти отличаются от остальных и очень низкой относительной концентрацией пиренов (6-10 % суммы тетрааренов вместо 24-30 % в нефтях Зунбаян и Тамсагбулаг).

*Пентаарены* в нефтях представлены алкилзамещенными пиценами, а также неразличимыми по масс-спектрам периленами и бензпиренами. Пицены составляют около четверти всех пентааренов в нефтях Цаган-Элс, их доля повышается до 38-43 % в остальных описываемых нефтях. Доминирующую роль среди пентааренов, вероятно, играют производные перилена, ранее обнаруживавшиеся в существенных концентрациях в других, например, сахалинских нефтях [11].

ММР УВ всех отмеченных структурных типов в изученных монгольских нефтях полностью соответствуют ранее установленным закономерностям [8], заключающимся в том, что алканы (кроме изопренанов) и УВ, содержащие по 1-2 цикла в молекулах (моно- и бицикланы, алкилбензолы и бензомоноцикланы, алкилнафталины и алкилфлуорены) образуют в нефтях широкие, монотонные, унимодальные ряды, простирающиеся вплоть до  $C_{40}$ - $C_{41}$ , со сходными положениями главных максимумов, и, следовательно, содержащие в молекулах длинные алкильные заместители.

Тетра- и пентациклические УВ образуют узкие серии, начинающиеся с низшего из теоретически возможных членов (соответственно  $C_{17}$  и  $C_{21}$ ) и завершающиеся соединениями  $C_{35}$ . Таковы ряды тетра- и пентацикланов,

бензотри- и бензотетрацикланов, нафтоби- и нафтотрицикланов, моно- и динафтенотрицикланов. В наибольших концентрациях из них обычно содержатся члены  $C_{27}$ - $C_{30}$  и  $C_{29}$ - $C_{31}$  рядов тетра- и пентациклических УВ соответственно. Эти УВ, а также моноцикланохризены с большой вероятностью генетически связаны с биосинтетическими стероидами и тритерпеноидами. УВ с тремя-пятью сконденсированными ароматическими циклами в молекулах (алкилфенантроны, производные пирена, пирена, бенз- и дибензфлуоренов) присутствуют в нефтях в виде узких унимодальных серий гомологов, ограниченных небольшим числом (5-6) низших членов.

В итоге в составе нефтей идентифицированы и количественно определены УВ, составляющие суммарно от 84 до 93 % их массы или 96-98 % массы масляных компонентов нефти. Неидентифицированные компоненты могут являться гетероорганическими соединениями или УВ, содержащими более пяти циклов в молекулах; небольшие количества последних ранее обнаруживались в нефтях других регионов [9].

Согласно [8], судя по величинам отношений суммарных концентраций алканов и нафтенов в нефтях в целом (0.63-0.88), все монгольские объекты следует относить к нафтеново-метановому типу. В тоже время принадлежность большинства их к иным – метаново-нафтеновому или даже метановому типам – ранее была выведена на основе соотношений долей атомов углерода в алифатических и алициклических структурах молекул [3]. Со всей очевидностью, причины этих расхождений состоят в большой распространенности в нефтях моноцикланов и моноаренов с длинными алкильными фрагментами молекул.

Полученные масс-спектральные данные позволяют провести типизацию нефтей и по групповому углеводородному составу их бензиновых фракций в соответствии с наиболее употребительными до настоящего времени способами классификации, предложенными в свое время Добрянским А.Ф.[13] и Наметкиным С.С.[13], в сущности идентичными, различающимися лишь порядком составления наименований нефтяных типов. Действительно, суммируя концентрации УВ  $C_7$ - $C_{11}$ , можно получить сведения о составе фракций, выкипающих, в основном, в пределах 70-215 °С, близких к фактическим для

обычно отбирающихся бензинов. Результаты такого суммирования приведены в таблице 2.

Суммарное содержание бензиновых УВ  $C_7-C_{11}$  в восточно-гобийских нефтях колеблется в пределах 11-13 мас. % и лишь в нефти из скв. 142 месторождения Цаган-Элс, добытой с наименьшей глубины залегания продуктивного пласта, повышено до 25 мас. %, что необычно, поскольку концентрация низкокипящих УВ в нефти, как правило, возрастает с увеличением глубины залегания. Еще ниже оказалась доля УВ  $C_7-C_{11}$  в тамсагбулагской нефти (8.5 %), несмотря на большую глубину ее залегания.

Таблица 2

Групповой состав бензиновых фракций  $C_7-C_{11}$ 

Типы углеводородов	Содержание, мас. % во фракции нефти:				
	Цаган-Элс, скв №/гл.зал.м			Зунбаян,	Тамсаг- булаг,
	142/1007	1410/1170	14/1290	1/1372	3/2440
н-Алканы	10.94	8.02	21.57	19.71	15.28
Изопренаны	3.78	3.06	2.11	1.59	4.34
Прочие изоалканы	17.33	28.16	11.29	20.83	24.14
<i>Сумма изоалканов</i>	<i>21.11</i>	<i>31.22</i>	<i>13.40</i>	<i>22.42</i>	<i>28.48</i>
<b><i>Сумма алканов</i></b>	<b><i>32.05</i></b>	<b><i>39.24</i></b>	<b><i>34.97</i></b>	<b><i>42.13</i></b>	<b><i>43.76</i></b>
Алкилмоноцикланы	34.43	35.95	49.12	37.43	25.03
Алкилбицикланы	12.74	13.71	13.52	3.64	11.64
Алкилтрицикланы	1.31	0.04	0.50	0.00	0.00
<b><i>Сумма нафтенос</i></b>	<b><i>48.48</i></b>	<b><i>49.66</i></b>	<b><i>63.14</i></b>	<b><i>41.07</i></b>	<b><i>36.67</i></b>
Алкилбензолы	4.82	4.79	9.03	13.65	10.66
Бензомоноцикланы	13.13	3.47	2.54	2.33	6.12
Алкилнафталины	1.52	1.89	1.93	0.82	2.79
<b><i>Сумма аренов</i></b>	<b><i>19.47</i></b>	<b><i>10.15</i></b>	<b><i>13.50</i></b>	<b><i>16.80</i></b>	<b><i>19.57</i></b>
Общий выход фракции, мас. % на нефть	25.12	11.10	11.62	13.20	8.52
Отношение (алканы)/(нафтены)	0.66	0.79	0.55	1.03	1.19

Низкокипящие фракции нефтей оказались значительно беднее ароматическими и богаче парафиновыми углеводородами, чем те же нефти в целом. Это согласуется с известным фактом повышения концентраций ароматических УВ в нефтяных фракциях с увеличением температуры их кипения.

Однако доли нафтенов в бензинах, содержащихся в нефтях восточно-гобийской НГП, особенно концентрации моноцикланов, а в цаган-элских – и бицикланов, намного выше, чем в тех же объектах в целом, т.е. в средне- и высококипящих нефтяных фракциях. Иными словами, концентрации нафтеновых УВ в дистиллятных фракциях этих нефтей, против обыкновения, снижаются с ростом температуры кипения, тогда как для множества ранее изучавшихся нефтей других нефтеносных бассейнов обычно наблюдалась противоположная тенденция.

Анализ состава бензинов привел к еще одному набору наименований типов нефтей (по [12]), естественно, не совпадающих с выше отмеченными типами в силу различий критериев, использованных при классификации объектов. Согласно «бензиновой» схеме классификации, нефти месторождения Цаган-Элс надо считать нафтеново-метановыми, а зунбаянскую и тамсагбулагские нефти – метаново-нафтеновыми. Видно, что в составе бензиновых УВ, как правило, отсутствующих среди органических веществ, синтезируемых живыми организмами, и образующихся в ходе катагенных преобразований этих веществ в недрах, в полной мере отражаются явления «метанизации» нефти с глубиной.

### **Заключение**

Установлены групповой углеводородный состав типичных нефтей восточно-гобийской и тамсагской нефтеносных провинций МНР и содержащихся в них бензиновых фракций. Не менее 40-46 мас. % нефтей составляют УВ с длинными линейными или слаборазветвленными алкильными цепями в молекулах (н-алканы, монометилалканы, алкилмоноцикланы, алкилбензолы и др.). Молекулярно-массовые распределения членов гомологических рядов этих УВ включают все компоненты по  $C_{40}$ - $C_{41}$  включительно. Это указывает, что явления биodeградации нефтей практически не оказали влияния на процессы формирования их состава в недрах. Суммарная концентрация этих УВ заметно повышается с увеличением глубины залегания продуктивных пластов. Высокое содержание этих УВ явилась причиной расхождений при определении углеводородных типов нефтей на основе соотношений метановых и нафтеновых

УВ или средних долей атомов углерода в алифатических и алициклических структурах в молекулах нефтяных компонентов.

Своеобразной особенностью состава изученных монгольских нефтей является снижение концентраций нафтеновых УВ в нефтяных фракциях с увеличением температуры кипения, не наблюдавшееся в нефтях других нефтеносных провинций.

### Литература

1. J.J. Traynor, C. Sladen. *Marine and Petroleum Geology*, 12 (1995) 35
2. C.L. Johnson, T. J. Greene, D. A. Zinniker, et.al. *AAPG Bulletin*, 87 (2003) 817.
3. Батчулуун Х., Камьянов В.Ф. *Химия в интересах устойчивого развития*, (в печати).
4. Головки А.К., Певнева Г.С., Камьянов В.Ф. и др. // *Нефтехимия*, 44 (2004) 428.
5. Певнева Г.С., Головки А.К., Иванова Е.В. и др. // *Нефтехимия*, 45 (2005) 297.
6. Рыбак Б.М., *Анализ нефти и нефтепродуктов*, Гостоптехиздат, М., 1962.
7. *Современные методы анализа нефтей*, под ред. Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцевой Л.И., Недра, Л., 1984.
8. Камьянов В.Ф., Головки А.К., Горбунова Л.В. // *Нефтехимия*. 47 (2007) 145.
9. Петров А.А. *Углеводороды нефти*, Наука, Москва, 1984.
10. Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В., Огородников В.Д. // *Нефтехимия*. 39 (1999) 134.
11. Головки А.К., Мозжелина Т.К., Серебренникова О.В., Шульга А.М. // *Нефтехимия*, 28 (1988) 147.
12. Добрянский А.Ф., *Химия нефти*, Гостоптехиздат, Л., 1961.
13. Наметкин С.С., *Химия нефти*, Изд-во АН СССР, М., 1955.