

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ БИТУМОИДОВ ВОД НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Т.А. Одинцова, Б.А. Бачурин  
Горный институт УрО РАН, г. Пермь,  
e-mail: eco\_chemi@mi-perm.ru

Актуализация комплекса гидрогеохимических показателей нефтеносности сопряжена с изучением состава аквабитумоидов нафтидного типа, генетически связанных с нефтью и продуктами ее трансформации в водной среде.

Методология работы основана на экспериментальном моделировании поведения системы «нефть – вода» с целью получения опорных аналитических характеристик аквабитумоидов нафтидного типа и современных подходов обработки аналитического материала с использованием технологии спектрально-хроматографического профилирования, позволяющей распознавать сложные органические смеси на уровне «отпечатков пальцев».

Инструментальная база, используемая для проведения исследований, включала элементный анализатор AnalytikJena multi N/C 2100, ИК-Фурье спектрометр PerkinElmer Frontier FT-IR/FIR и газовый хроматограф с масс-селективным детектором Agilent Technologies 6890N MSD 5975.

Объекты исследования – пластовые воды нефтяных месторождений Верхнекамской впадины и Башкирского свода. Здесь в эксплуатации находятся продуктивные пласты терригенного девона, нижнего и среднего карбона; физико-химические свойства и состав добываемых нефтей имеют отличия.

Битуминологический и ионно-солевой анализы показали, что воды продуктивных горизонтов характеризуются широким диапазоном концентраций аквабитумоидов (0,61–21,46 мг/дм<sup>3</sup>) на фоне достаточно близкой их минерализации (255–330 г/дм<sup>3</sup>).

Вариабельность количественных характеристик битуминозности пластовых вод сопряжена с разнообразием вещественного состава аквабитумоидов, резко изменяющимся даже в пределах одного месторождения. По доминирующим в составе веществам аквабитумоиды можно разделить на углеводородные, O-содержащие, в том числе фталатные, и полиэлементные, в которых преобладают вещества с разными элементами и функциональными группами (табл. 1, рис. 1).

Состав гексановой фракции аквабитумоидов пластовых вод

Группы соединений	Содержание, % на фракцию
Σ УВ	0,66–79,30
алифатические УВ, в т.ч.	0,66–78,47
н-алканы	0,91–55,35
изо-алканы	0,22–13,41
изопреноидные алканы	0,32–7,76
алкены	0,52–5,95
ароматические УВ	1,82–2,64
нафтеновые УВ	0,23–2,13
Σ гетеросоединений	20,70–99,34
О-содержащие, в т.ч.	3,78–72,50
кислоты, производные кислот, в т.ч.	0,34–68,24
фталаты	0,30–53,89
окиси, спирты, простые эфиры	2,01–26,51
альдегиды, кетоны	0,53–10,37
N-содержащие	0,27–41,90
Hal-содержащие	0,50–11,04
S-содержащие	0,01–4,87
полиэлементные	1,68–41,86

Углеводородная составляющая аквабитумоидов выражена преимущественно алифатическими структурами: н-, изо-алканами, алкенами и изопреноидными алканами (см. табл. 1). В составе н-алканов присутствуют как типичные для нефтей гомологи ряда  $C_{11}$ - $C_{23}$ , так и характерные для растительности длинноцепочечные структуры от  $C_{26}$  и выше (рис. 2). Изо-алканы преимущественно 2- или 3-метилзамещенные с длиной цепи от  $C_8$  до  $C_{22}$ , что наиболее типично для нефтяных структур. Кроме того, идентифицированы ди- и триметилалканы состава  $C_{12}$ - $C_{14}$ , описанные в работах Ал. А. Петрова [18]. Отметим, что почти четверть изо-алканов представлена симметричными структурами (5,6-диметилдекан; 6-этил-ундекан; 4,9-диметилдодекан и т.д.), хотя известно, что их содержания в нефтях незначительны [18–19].

Алифатические углеводороды (УВ) с ненасыщенными связями представлены изо- $C_9^{\Delta 2}$ , н- $C_{12}^{\Delta 1}$ , н- $C_{14}^{\Delta 2}$ , изо- $C_{14}^{\Delta 4}$ , н- $C_{15}^{\Delta 1}$ , н- $C_{16}^{\Delta 1}$ , н- $C_{16}^{\Delta 8}$ , н- $C_{17}^{\Delta 1}$ , н- $C_{18}^{\Delta 1}$ , изо- $C_{18}^{\Delta 9}$ , н- $C_{19}^{\Delta 1}$ , н- $C_{20}^{\Delta 1}$ , н- $C_{21}^{\Delta 10}$ , н- $C_{22}^{\Delta 1}$ , н- $C_{26}^{\Delta 1}$ , н- $C_{26}^{\Delta 9}$ , н- $C_{35}^{\Delta 17}$ . Олефины мало присущи нефтям [23], но экспериментальные исследования показали, что алкены как продукты дегидрирования алканов устойчиво присутствуют в водных вытяжках нефтей [14].

В состав изопреноидных алканов входят преимущественно фарнезан, пристан и фитан. Кроме того, присутствуют 2,6-диметилгептан; 2,6-диметилдекан; 2,6-диметил-

гептадекан; 2,6,10-триметилтетрадекан; 2,6,10-триметилпентадекан; сквалан. Идентифицированы и нерегулярные структуры 2,6,11-триметилдодекана и кроцетана. Принадлежность большей части этих соединений к нефтям описана в ряде работ [9, 17, 24]. Однако не исключена их связь с фоновым органическим веществом, тем более, что  $i-C_{12}$  и  $i-C_{17}$  мало характерны для нефтей, а кроцетан не принимает заметного участия в образовании нефтяных изопреноидных алканов [18, 23].

Таким образом, в состав алифатических УВ в аквабитумоидах пластовых вод входят как соединения нефтяного ряда, так и органика природного фона гидросферы. Это подтверждают и геохимические коэффициенты ( $nч/ч = 0,42-1,42$ ;  $\Sigma C \leq 20 / \Sigma C \geq 21 = 0,07-5,38$ ;  $\Sigma \text{изопренанов} / \Sigma \text{н-алканов} = 0,02-7,76$  и т.д.), четко отражающие генетическую разнородность УВ в составе аквабитумоидов.

Алициклические и ароматические УВ в составе аквабитумоидов пластовых вод более селективны, несмотря на их малое содержание (см. табл. 1). Среди них выделяются алкилзамещенные циклопентаны и циклогексаны, например, 1,1,3-триметилциклопентан, пропилциклогексан, 2-бутил-1,1'-бициклогексил и т.д. Отметим, что часть нафтеносов имеют заместители с числом атомов углерода большим, чем в цикле, например, (4-октилдодецил)-циклопентан или 1-(1,5-диметилгексил)-4-(4-метилпентил)-циклогексан, генетически связанный с реликтовыми циклодимерами фитадиена, обнаруженными в нефтях [19]. При расчетах подобные гибриды классифицируются как изо-алканы, что создает мнимое представление о незначительности алициклов в аквабитумоидах.

Помимо типично нефтяных нафтеносов, идентифицированы голоядерные и алкилзамещенные макроциклы  $C_{14}-C_{17}$ , а также полициклы мостикового и конденсированного строения (бициклогептаны, прото- и адамантаны, гидринданы, декалины, пергидрохризены, гопаны). Присутствуют также алкиладамантаны, единственным природным источником которых является нефть [1], и алкилдекалины (сесквитерпаны) состава  $C_{15}H_{28}$ , подробно описанные в нефтях Ал. А. Петровым [18].

Ароматические УВ представлены преимущественно метилнафталинами (1,5- или 1,6-диметилнафталин; 1,4,6-, 1,6,7- или 2,3,6-триметилнафталин), в некоторых образцах идентифицированы алкилированные бензолы, индены, азулены и голоядерный 4,5-дигидробенз(а)пирен. В отношении последнего отметим, что в нефтях бенз(а)пирены, как правило, алкизамещенные [6].

Кислородные соединения аквабитумоидов (табл. 1) характеризуются обширным разнообразием, отражающим природный органический фон гидросферы. К ним относятся продукты преобразований липидного и углеводного материала: жирные кислоты в свободной и сложноэфирной формах, бензойная и фенольные кислоты и их производные, полифенолы, терпеноиды и стероиды, производные фураноз и пираноз и т.д. Кислородные соединения нефтяного ряда встречаются как исходные компоненты (фенолы, нафтенческие кислоты, бензофураны, бензофеноны), так и в виде продуктов гидролитических преобразований нефтяных УВ (алифатические, алициклические и ароматические оксиды, спирты, оксосоединения, эфиры) [3, 13, 14]. В ряде аквабитумоидов отмечено высокое содержание фталатов (до 54%), генезис которых часто связывается с полиароматическими УВ [2, 12].

Необходимо отметить, что разнообразие О-содержащих соединений в природных водах, собственно в нефтях и продуктах их гидролитических преобразований затрудняет их однозначную генетическую оценку и, следовательно, использование в экологической и нефтепоисковой практике. Если полинафтенческие структуры можно классифицировать на био- и геомолекулы по стереохимии (сочленение колец, ориентация хиральных центров), то алифатические кислоты, спирты и их эфиры, наличие которых в нефтяных аквабитумоидах подтверждено данными экспериментального моделирования, сложно распознать в органической матрице природных вод. В качестве примера приведем эфиры щавелевой кислоты, широко распространенные в природе, и достаточно экзотичную нонагексаконтановую кислоту, обнаруженную в некоторых образцах растительного сырья [11]. Эти кислоты в свободной или эфирной формах, в том числе и ряд других алифатических кислородных соединений природного фона гидросферы, обнаруживаются как в нефтях нижнего, среднего карбона и терригенного девона, так и в их водных вытяжках.

Соединения азота (табл.1) представлены преимущественно алифатическими аминами, прежде всего, третичными во главе с N,N-диметиламином ряда C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub>. Встречаются и ароматические вторичные, третичные и нафтенческие первичные амины, выраженные структурами бензиламина, фенилэтиленамина, нафтиламина, адамантанпропиламина, холестанамина.

Разнообразие и высокое содержание аминов в аквабитумоидах пластовых вод (до 33–37%) можно связать с особенностями природного фона гидросферы, тем более, что в

аналитах идентифицированы аминокислотные структуры (глицин, аланин, аргинин), амиды и производные мочевины как продукты разложения белкового материала. Не исключены и нефтяные амины [8], содержание которых по данным экспериментального моделирования поведения системы «нефть – вода дистиллированная» (120 суток контакта) достигает 6,8–15,2% гексановой фракции нефтяных аквабитумоидов. Однако, возможно, что часть аминов связана с технологическими реагентами, на что указывает высокое содержание в аквабитумоидах пластовых вод алкил-, алкилариламмонийных и сульфonatoалкил-, сульфonatoалкилариламмонийных солей (16,7–29,3%) с идентичными аминам алкильными и арильными радикалами (додецильным, тетрадецильным, фенильным, бензильным).

Идентифицированы и азотистые гетероциклы, их содержания значительно меньше (не более 5%), но структуры достаточно разнообразны: нефтяные пиридины, хинолины и акридины, фоновые пурины и хиназолины и т.д. Практически во всех аквабитумоидах пластовых вод присутствует пиперидиновая структура, входящая в состав ряда растительных алкалоидов или аминокислот, например, 2-пиперидион, представляющий собой лактам  $\delta$ -аминовалериановой кислоты. Однако пиперидин и его производные обнаружены в нефтях и их водных вытяжках.

Галогенорганические соединения (F-, Cl-, Br-, I-содержащие) в аквабитумоидах пластовых вод (см. табл. 1) имеют преимущественно алифатические структуры. Наиболее широко представлены моноклорпроизводные n-алканов C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>, C<sub>27</sub>. Бромпроизводные n-алканов, как правило, содержат на периферии цепи по два атома галогена (1,16-дибромгексадекан; 1,22-дибромдокозан; 1,30-дибромтриаконтан; 1,54-дибромтетрапентаконтан). Исследования показали, что галоидпроизводные алканов являются своеобразной меткой нефтяной органики: в нефтях, водных вытяжках нефтей и попутных водах их содержания достигают 3–5% гексановой фракции аналитов с набором структур, присущим пластовым водам. В пресных водах галоидпроизводные алканов встречаются в следовых концентрациях, поскольку вообще «весьма редко встречаются среди природных органических веществ» [10].

Сера входит в состав аквабитумоидов как в виде элементарной циклической формы S<sub>6</sub>, так и сераорганическими соединениями, среди которых отметим 2-алкилтиофены (радикалы CH<sub>3</sub>-, изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-, n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-, n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>- и т.д.), алифатические тиоспирты и

тиоэфиры (пентадекантиол, 2-метилтио-2,3-диметилбутан), тиацикланы и циклотины (3-тиа-4-метилдекалин, 2-борнантион и т.д.).

Полиэлементные вещества аквабитумоидов представлены рядами ациклических, циклических соединений и их гибридов, элементный состав которых включает несколько гетероатомов. Основными элементными комбинациями являются: N+O, N+S, N+Hal, N+O+S, N+O+Hal, N+O+S+Hal, S+O, P+O, F+O. Разнообразие структур и элементного состава не позволяют однозначно оценить их генетическую принадлежность. Исходя из классических представлений о составе водорастворенного органического вещества, к биогенным соединениям можно отнести гетероатомные производные аминокислот, мочевины, имидазола, пиримидина, полифенолов, фурана, фосфорной кислоты, а к нефтяной органике – гетероциклические структуры пиридина, пиперидина, тиофена, тиофана, тиана, тиазола, а также функциональные производные аренов и нафтенон нефтяного ряда.

Более половины полиэлементных соединений в аквабитумоидах связаны с технологическими реагентами, применяемыми при добыче нефти. К ним относятся, прежде всего, алкил-, алкилариламмонийные хлориды и бромиды состава  $C_nH_{2n+4}NHal$  и  $C_nH_{2n-4}NHal$  ( $n=15-17, 21-23, 26$ ), содержание которых в образцах достигает 12,7–21,9% гексановой фракции аквабитумоидов. Достаточно представительна группа S+O- и S+O+N-содержащих соединений, в которую входят сульфиты ( $C_nH_{2n+2}O_3S$ ,  $n=15-18,21$ ), сульфonatoалкил-аммонийные внутренние соли ( $C_nH_{2n+3}O_3SN$ ,  $n=17-19$ ), сульфоны и сульфонамиды на ароматической основе.

В ряде образцов обнаружены органические эфиры фосфорной и фторкарбоновых кислот ряда  $C_2-C_6$ . Первые из них представляют собой синтетические препараты трибутилфосфат (ТБФ) и три(2-хлорэтил)-фосфат (ТХЭФ), по всей видимости, достаточно устойчивые в условиях контакта с водой. Фторированные соединения, скорее всего, являются результатом воздействия фтор-бактерицидных препаратов (типа БФФА, КФВК) на водорастворенное органическое вещество. Другими причинами достаточно сложно объяснить присутствие в природных водах столь редких соединений состава  $C_nF_{2n+1}COOR$  ( $n=1-4$ ,  $R=C_{16}H_{33}-C_{18}H_{37}$ ) и  $C_7H_4F_3COOR$  ( $R=C_6H_{13}, C_{12}H_{25}-C_{16}H_{33}$ ).

Несмотря на вещественное разнообразие, обработка аналитического материала методом спектрально-хроматографического профилирования показала, что особенностью состава аквабитумоидов, формирующихся в условиях высокой минерализации, является

устойчивое присутствие циклических соединений, в том числе с изопреноидной структурой, значительная часть которых относится к нефтяным реликтам. Цикланы с содержанием 3–10% гексановой фракции аналитов представлены как углеводородными, так и гетеросоединениями, в элементном составе которых присутствуют атомы O, N, S (рис. 3).

Кислородные производные циклических УВ распространены, преимущественно, в виде спиртов и оксосоединений, а продукты окисления циклогексанов, в основном, – 7-оксабицикло[4.1.0]гептанами. Явно доминирующими среди кислородных производных циклических соединений являются кетоны. Примером могут являться бициклогексил-2-оны, бицикло[2.2.1]гептан-2-оны, бицикло[3.1.1]гептаноны с оксогруппой на 2-м или 3-м атоме цикла, бицикло[4.4.0]декан-3-оны, трицикло[5.3.1.0<sup>1,5</sup>]ундекан-9-он, бензофенон и т.д.

Сераорганические соединения выражены гетероциклами, тиолами и тионами, перечисленными выше. Гетероциклические S+O-содержащие соединения (диоксиды тиолана и тиана) присутствуют в большинстве образцов, что позволяет рассматривать их как устойчивую в гидросфере форму сераорганических структур. Среди азотистых и полиэлементных соединений (N+S, N+O, N+S+O) также доминируют гетероциклы, часть которых имеет ароматическую структуру (пиридины, бензотиазолы и т.д.).

Профилирование показало, что наборы циклических соединений в аквабитумоидах достаточно однотипные и не зависят от состава органической матрицы воды. Это обстоятельство, во-первых, упрощает процедуру идентификации цикланов (что очень важно для рутинного анализа), во-вторых, позволяет предположить генетическую принадлежность большей части циклических соединений к нефти. Для подтверждения этого были проведены многофакторные модельные эксперименты по изучению характера поведения системы «нефть – вода». Кроме того, был изучен состав аквабитумоидов попутных вод, отобранных из эксплуатационных скважин нефтяных месторождений.

В рамках лабораторных экспериментов с использованием нефтей основных продуктивных пластов карбона и разных по минерализации вод определено, что массовая доля трассирующих цикланов возрастает до 9–39% гексановой фракции нефтяных аквабитумоидов. Процесс перехода цикланов в водорастворимую форму достаточно неоднозначен, но без видимых признаков затухания (рис. 4). Кроме того, минерализация воды не оказывает заметного влияния на масштабы выщелачивания, и в ряде случаев

количество нафтеновых УВ, переходящих в воду с минерализацией около 300 г/дм<sup>3</sup>, превышает их количество в дистилляте, и это с учетом их содержаний в воде, используемой для эксперимента (рис. 5).

Состав трассирующих цикланов в водных вытяжках нефтей достаточно разнообразен, но в рамках тех структурных форм, которые идентифицированы в аквабитумоидах пластовых вод. Углеводородная составляющая представлена преимущественно нафтеновыми структурами с доминированием циклогексанов и бицикланов C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>, идентифицированы макроциклы C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>. Среди декалинов состава C<sub>15</sub>H<sub>28</sub> отметим повсеместное присутствие 1,6-диметил-4-изопропилпергидронафталина, который представляет собой восстановленный кадален, относящийся к наиболее интересным реликтовым структурам нефтей [18]. Что касается макроциклов, присутствие которых в нефтях практически не освещено в литературе, то отметим, что по данным ХМС, в гексановой фракции нефтей нижнего и среднего карбона Пермского Прикамья их доля в нафтенах составляет 13,9–43,2%.

Соединения полиэлементного состава образованы кислородными производными нафтеновых и ароматических УВ во главе с кетонами, гетероциклами (N, S, N+S) и их производными (N+O, S+O, N+S+O). Группа кетонов в водных вытяжках нефтей, в отличие от аквабитумоидов пластовых вод, более репрезентативна. Помимо кетонов и дикетонов борнанов, пинанов, каранов и бицикло-[3.3.1]нонанов, присутствуют флуореноны, пергидрофенантреноны а также бензолы, антрацены и бензофураны с карбонилем на алкильных заместителях. В вытяжках нефтей, полученных с использованием минерализованной воды ( $\rho=1,193$  г/см<sup>3</sup>), разнообразны галогенированные кетоны (5-метил-6-бромметилби-цикло[3.1.0]гексан-2-он, 2-метил-6-йодбицикло[3.3.0]октан-3-он). Практически во всех водных вытяжках нефтей идентифицированы алкил-3-нитробицикло-[3.3.1]-нонан-9-оны с содержанием 7,9-15,1% гексановой фракции аналитов. Эти соединения, возможно, связаны с преобразованиями типично нефтяного бицикло[3.3.1]нонана [4, 18].

Однако наиболее встречаемыми в водных вытяжках нефтей остаются кетоны бициклических нафтеновых УВ мостикового и конденсированного типов строения, что характерно и для аквабитумидов пластовых вод (табл. 2.). Среди них отметим кетоны 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептана, 2,2,3-триметилбицикло[2.2.1]гептана, эпимеры 2,6,6-три-метилбицикло[3.1.1]-гептан-3-она (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,5 $\alpha$  и 1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\alpha$ ), присутствие которых



Таблица 2

**Кетоны бициклических нафтенов в экспериментальных водных вытяжках нефтей**

Структура	Соединение	Вода	
		1	2
бициклогептановая (борнановая, пинановая, карановая)	1,7,7-триметилбицикло[2.2.1] гептан-2-он	+	+
	бис-бицикло[2.2.1]гепт-2-илкетон	+	
	бицикло[2.2.1]гептан-2,3-дион	+	+
	бицикло[2.2.1]гептан-2,5-дион	+	+
	1,7,7-триметилбицикло[2.2.1] гептан-2,3-дион	+	
	1,7,7-триметилбицикло[2.2.1] гептан-2,5-дион	+	
	2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-3-он	+	+
	2-этил-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-3-он	+	
	2-изобутил-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-3-он	+	+
	2-(бут-3-енил)-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-3-он		+
3,7,7-триметилбицикло[4.1.0] гептан-4-он	+	+	
бициклооктановая (пенталановая и др.)	1-метилбицикло[3.2.1]октан-3-он	+	+
	2-метилбицикло[3.3.0]октан-3-он		+
бициклононановая (гидриндановая и др.)	8-бензилиденбицикло[4.3.0]нонан-2-он		+
	1,2,4-триметилбицикло[3.3.1]нонан-9-он	+	
бициклодекановая (декалиновая)	2,6-диметилбицикло[4.4.0]декан-3-он	+	
	6-метил-9-изопропилбицикло[4.4.0]декан-3-он	+	+
	6,9,9-триметилбицикло[4.4.0]декан-3-он	+	+
	1,2,2-триметилбицикло[4.4.0]декан-3,8-дион	+	
	6-метилбицикло[4.4.0]дец-4-ен-3-он		+
	1,6-диметилбицикло[4.4.0]дец-4-ен-3-он	+	

*Примечание.* Вода: 1 – дистиллированная, 2 – минерализованная ( $\rho \geq 1,17 \text{ г/см}^3$ )

во всех водных вытяжках нефтей характеризуется достаточно высоким их содержанием. Например, в условно зрелых водных вытяжках нефтей (120 суток), полученных с использованием дистиллированной воды, доля пинанов составляет 4,4–9,6% гексановой фракции аналитов. В нефтях, взятых для экспериментов, не наблюдается яркое разнообразие бициклогептановых кетонов, как и соответствующих нафтенов, но борнановая и пинановая структуры представлены такими соединениями как 1,7,7-триметил-2-фенилбицикло-[2.2.1]гепт-2-ен; 6,6-диметилбицикло-[3.1.1]гептан-2-он; 2,6,6-триметилбицикло-[3.1.1]-гептан-3-он и т.д. Отметим, что в литературе практически нет информации о нефтяных борнанах, пинанах и их кетонах, генетически связанных с растительными монотерпенами и монотерпеноидами. По литературным данным, бициклогептаны в нефтях представлены исключительно норборнаном и монометилнорборнанами [18, 22].

Факт разнообразия бициклических кетонов в водных вытяжках нефтей, при достаточно ограниченном их содержании в исходной нефти, можно объяснить тем, что процесс выщелачивания субстрата сопровождается новообразованиями бициклических структур. Возможность новообразований допускаяется лабильностью углеродных скелетов, способностью циклов к взаимопревращениям и изменению характера бициклизации. Введение функциональных групп способствует конфигурационной изомерии производных и перегруппировкам [20].

Из гетероциклических соединений водных вытяжек нефтей выделяются тиацикланы (от тиофана до тиадикалина), бензотиазолы и бензизотиазолы, типичные для нефтяной органики [5, 21]. Следует отметить также, что пиперидиновая структура (особенно разнообразная в водных вытяжках нефтей, полученных с использованием дистиллированной воды) представлена как углеводородными (3,5-диметилпиперидин, 3-фенилпиперидин), так и кислородными производными (3-пиперидинол, 1,4-диэтил-3-пиперидинол N-(4-бром-бутил)-2-пиперидинон). В литературе практически нет информации о присутствии пиперидина и его производных в нефтях, но, по данным [7], при моделировании процессов образования нефтяных азотистых соединений в липидной составляющей осадков обнаружен 1,4-диметил-3-пиперидинол. Эти факты позволяют связать пиперидиновый цикл с нефтяными пиридинами, восстановление которых, как и многих других ароматических структур, подтверждается результатами экспериментального моделирования поведения системы «нефть – вода».

В аквабитумоидах попутных вод, органика которых формируется при непосредственном контакте с нефтью в пластовых условиях, содержание трассирующих цикланов составляет 22–34% гексановой фракции аналитов. Среди них, на фоне разнообразия в аквабитумоидах циклопентанов и циклогексанов, отметим некоторые особенности состава циклических соединений.

Во-первых, в ряде образцов количественно выделяется 1,7,11-триметил-4-изопропилциклотетрадекан, идентифицированный в аквабитумоидах пластовых вод и водных вытяжках нефтей. Изопреноидная структура цикла указывает на генетическую связь с фитолом, который в восстановительных условиях преобразуется в дигидрофитол с последующей конверсией в фитан [9, 16]. По-видимому, в определенных условиях восстановление дигидрофитола может идти не только с образованием фитана  $C_{20}H_{42}$ , но и его циклического изомера  $C_{20}H_{40}$ . Отметим, что при моделировании реакций образования

изопреноидных алканов среди продуктов термokatализа фитола также обнаружены циклические соединения, образование которых идет после фитана [18]. Во-вторых, в аквабитумоидах попутных вод присутствуют трициклические нафтеневые структуры с мостиковой или конденсированной системой колец, например, трицикло-[4.3.0.0<sup>7,9</sup>]нонановая, трицикло[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]декановая. В-третьих, в некоторых образцах резко увеличено содержание элементарной циклической серы S<sub>6</sub>, S<sub>8</sub> и сернистых гетероциклов, представленных оксидами тиолана, 8-тиагидриндана и 7-тиадекалина, доля их, например, в попутной воде Усть-Полазненского месторождения превышает 70% гексановой фракции аквабитумоида.

Таким образом, опорные аналитические профили аквабитумоидов нафтидного типа (результаты анализов водных вытяжек нефтей) и аквабитумоиды попутных вод, однозначно указывают на нефтяной генезис значительной части циклических соединений, идентифицированных в пластовых водах.

Особенности поведения и разбавка циклических соединений в воде по структурным и элементным характеристикам показала их геохимическую стабильность в условиях гидросферы, а неизбежные в водной среде изменения затрагивают, как правило, элементный состав молекулы с сохранением ее генетической структуры. Мостиковые и конденсированные структуры бициклических нафтенев C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> имеют преимущественно кетонную форму, типичную для бициклических терпенов (см. табл. 2), а тиоланы, тианы и тиадекалины в аквабитумоидах пластовых вод – оксидную форму (S,S-диоксид-3-пентилтиолан, S,S-диоксид-4-гексилтиан; S-оксид-4-метил-5-тиадекалин и т.д.). Часть циклических соединений (алкилтиофены; бензотиофены, 1,6-диметил-4-изопропилпергидронафталин; 1,7,11-триметил-4-изопропил-циклотетрадекан) вообще не подвергается каким-либо изменениям. Геохимическая стабильность алициклических и гетероциклических соединений в гидросфере выгодно отличает их от УВ ациклического и ароматического рядов, которые относятся к базовым гидрогеохимическим показателям нефтеносности. Парафины и арены при контакте с водой структурно преобразуются в олефины и гидроарены [15], что затрудняет их использование в качестве геохимических маркеров нефти при проведении экологических исследований и нефтепоисковых работах.

### **Выводы**

– Особенностью состава аквабитумоидов пластовых вод, приуроченных к нефтяным месторождениям, является устойчивое присутствие циклических соединений,

сохраняющих в водной среде генетические признаки нефти.

– Геохимическая стабильность в условиях высокой минерализации и возможность аналитического распознавания в органической матрице воды позволяют рассматривать циклические соединения в качестве маркеров нефти в нефтепоисковой и экологической практике.

– К наиболее чувствительным маркерам, отражающим нефтяной след на уровне «отпечатков пальцев», относятся нафтеновые УВ, тиацикланы и их производные, идентификация которых в природных водах выполняется спектрально-хроматографическим профилированием, требует разработки методов их количественного химического анализа.

– В качестве гидрогеохимических показателей нефтеносности рекомендованы бицикланы, при этом наиболее информативными являются бицикло[3.1.1]-гептаны, бицикло-[4.4.0]декананы и их оксопроизводные, обнаруженные в нефтях терригенного девона, нижнего и среднего карбона.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Пермского края (проект № 13-05-96028).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Багрий Е.И. Адамантаны: Получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
2. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Стойкие органические загрязнители в отходах горного производства // Современные экологические проблемы Севера (к 100-летию со дня рождения О.И. Семенова-Тян-Шанского): Материалы междунар. конф. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2006. Ч. 2. С. 7–9.
3. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Трансформация углеводородного состава нефтей в условиях гипергенеза // Органическая минералогия: Материалы III Всерос. совещ. с междунар. уч. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 77–79.
4. Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. и др. Химия нефти и газа. Л.: Химия, 1989. 424 с.
5. Гальперн Г.Д. Гетероатомные компоненты нефтей // Успехи химии. 1976. Т. XLV, Вып. 8. С. 1395–1427.

6. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / Под ред. А.Н. Геннадиева, Ю.И. Пиковского. М.: Изд-во МГУ, 1996. 192 с.
7. *Голушкова Е.Б.* Азоторганические соединения нефтей и липидов современных осадков континентального типа: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2004. 24 с.
8. *Зингер Л.С.* Органическое вещество подземных вод и его использование для прямой оценки нефтегазоносности локальных структур (на примере Нижнего Поволжья) // Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., 1967. С. 51–61.
9. *Ильинская В.В.* Генетическая связь углеводородов органического вещества пород и нефтей. М.: Недра, 1985. 160 с.
10. *Иоффе И.С.* Органическая химия. Л.: Госхимиздат, 1956. 439 с.
11. *Мартынов А.М., Даргаева Т.Д., Пупыкина К.А.* Фитохимический анализ липофильной фракции, полученной на основе растительного сбора // Медицинский вестник Башкортостана. 2011. Т. 6, Вып. 6. С. 126–127.
12. *Одинцова Т.А.* Геохимия фталатов в природно-техногенных экосистемах // Стратегия и процессы освоения георесурсов: Сб. науч. тр. / ГИ УрО РАН. Пермь, 2013. Вып. 11. С. 55–57.
13. *Одинцова Т.А., Бачурин Б.А.* Научно-методические подходы к организации мониторинга нефтяных загрязнений // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). М.: Горная книга, 2011. № 6. С. 176–182.
14. *Одинцова Т.А., Бачурин Б.А.* О характере трансформации нефти в условиях гипергенеза // Минералогия техногенеза-2008: Научное издание. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 199–210.
15. *Одинцова Т.А.* Эколого-геохимические аспекты трансформации органического вещества нефтезагрязненных геосистем // Моделирование стратегии и процессов освоения георесурсов: Сб. докл. Пермь: Горный институт УрО РАН, 2003. С. 241–245.
16. Органическая геохимия / Под ред. Дж. Эглинтон, М. Т. Дж. Мэрфи. Л.: Недра, 1974. 487 с.
17. *Петров Ал.А., Абрютина Н.Н.* Изопреноидные углеводороды нефтей // Успехи химии. 1989. Т. LVIII, Вып. 6. С. 982–1005.
18. *Петров Ал.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
19. *Петров Ал.А.* Химия алканов. М.: Наука, 1974. 244 с.

20. *Племенков В.В.* Введение в химию природных соединений. Казань, 2001. 376 с.
21. *Сергиенко С.Р.* Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Химия, 1964. 542 с.
22. *Смит Х.М.* Некоторые важные данные о составе нефти // Органическая геохимия. М.: Недра, 1967. Вып. 1. С. 63–81.
23. *Соколов В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В.* Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972. 276 с.
24. *Строева А.Р., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н.* Моделирование процессов образования нефтяных углеводородов–биомаркеров путем термолиза и термокатализа биомассы бактерий // Нефтехимия. 2014. Т. 54, № 5. С. 352–359.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

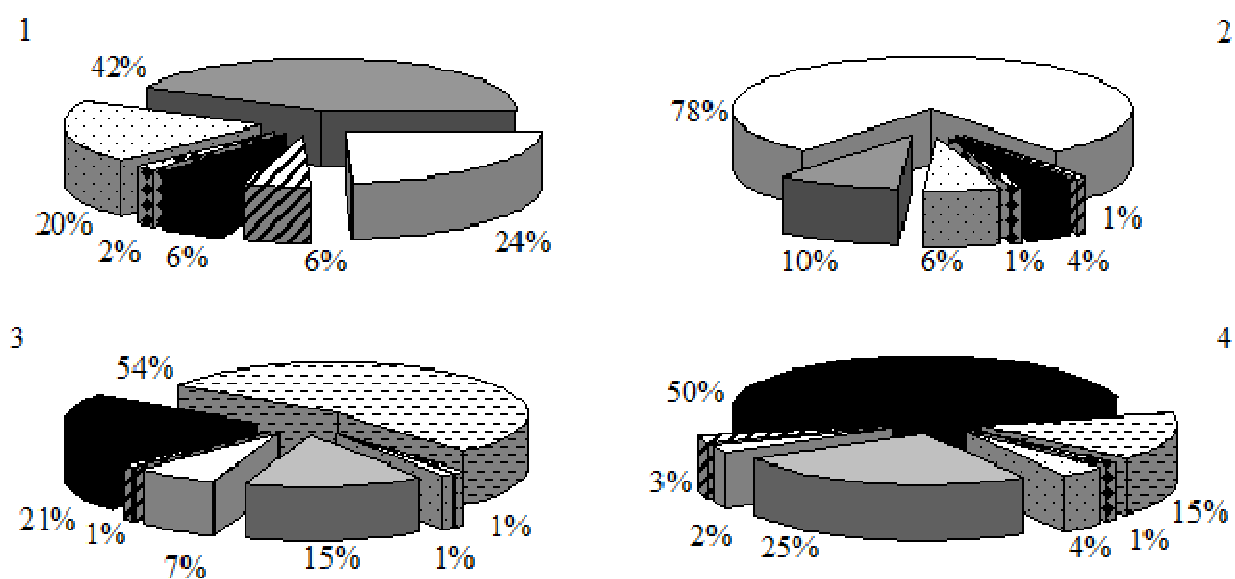


Рис. 1. Состав гексановой фракции аквабитумоидов  
 1, 2 – Логовское; 3, 4 – Березовское месторождения;  
 □ – алифатические УВ, ▨ – циклические УВ, ■ – O-содержащие, ▤ – фталаты,  
 ▩ – S-содержащие, ▥ – N-содержащие, ▧ – прочие (N+O, S+O, N+O+S, Cl, Br, P, Si и т.д.)

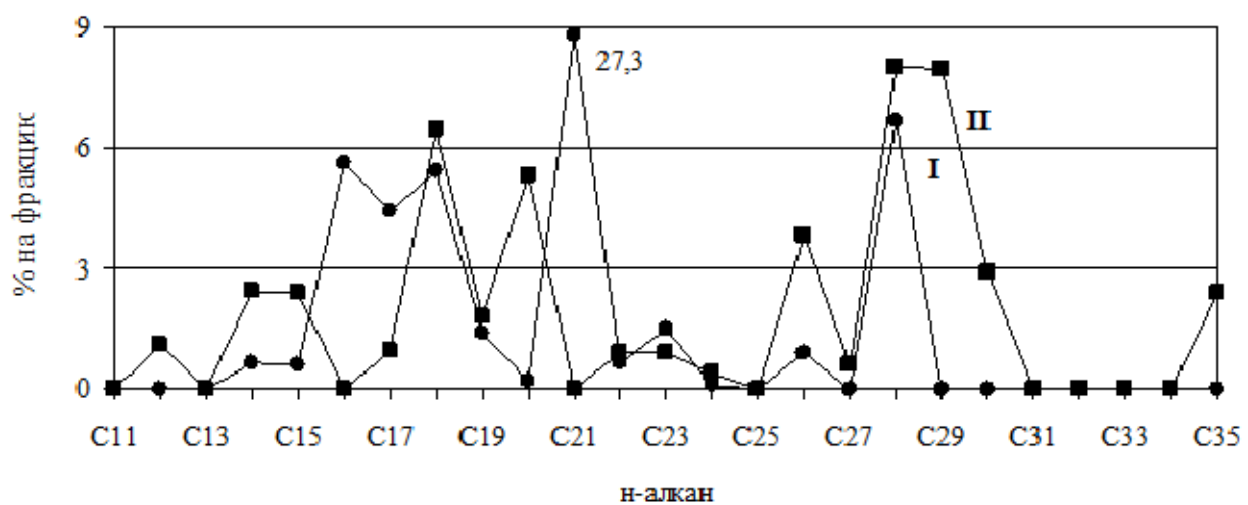


Рис. 2. Характер распределения n-алканов в аквабитумоидах пластовых вод  
I – Логовское, II – Опалихинское месторождения

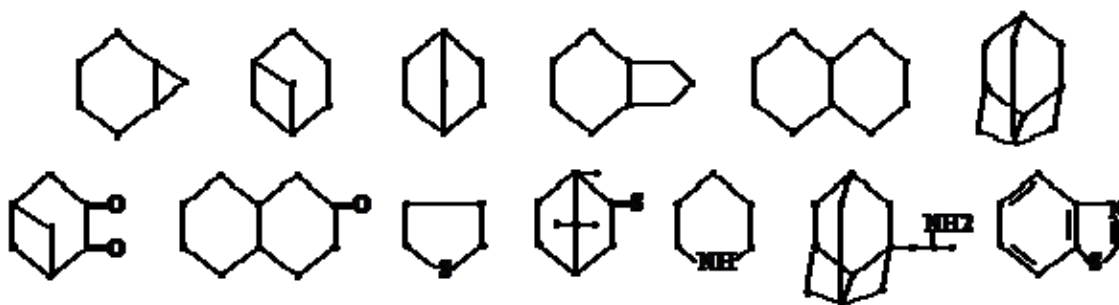


Рис. 3. Примеры циклических структур в аквабитумоидах пластовых вод



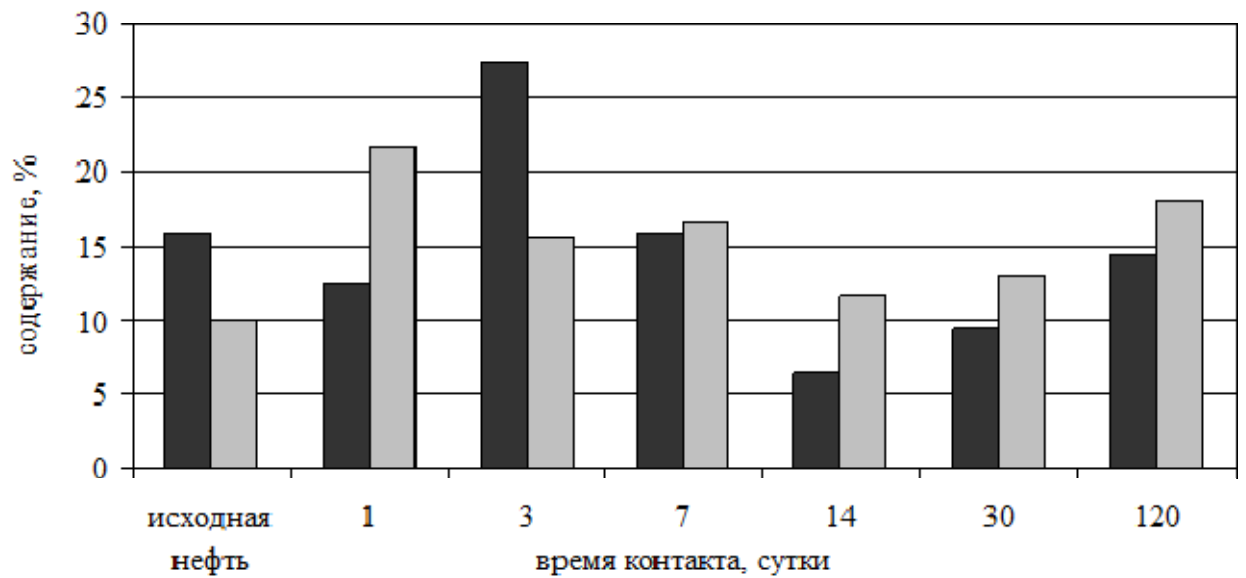


Рис. 4. Динамика содержаний циклических УВ в водных вытяжках нефтей  
 ■ – нефть Константиновского (C<sub>2b</sub>), □ – нефть Западного (C<sub>1t</sub>) месторождений

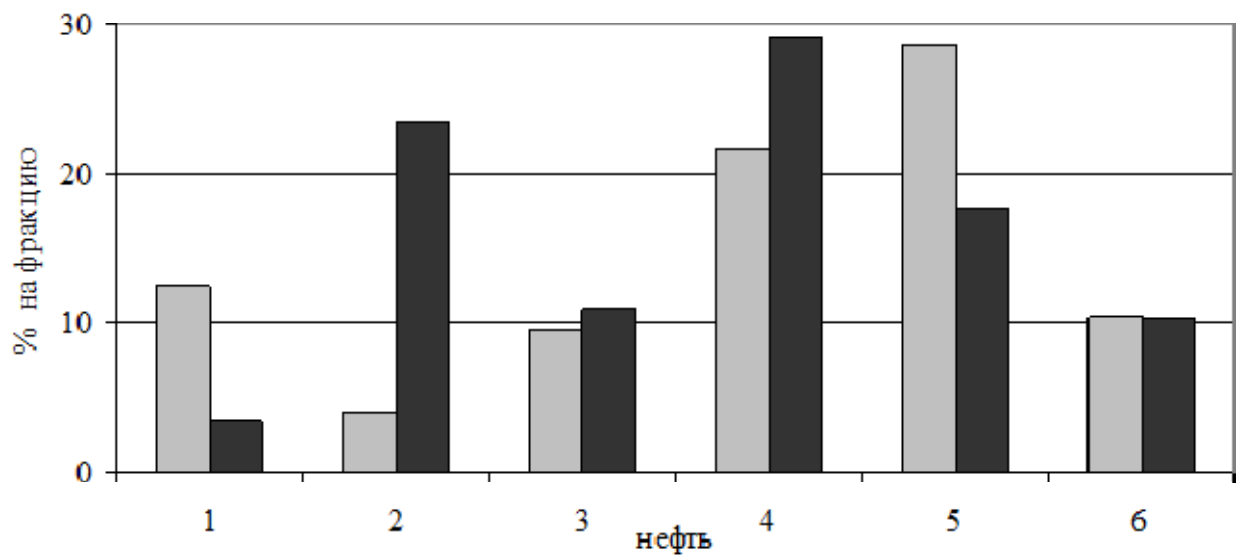


Рис. 5. Характер выщелачивания нефтяных УВ  
 1 – Константиновское (C<sub>2b</sub>), 2 – Сагринское (C<sub>1tl2</sub>), 3 – Сыровское (C<sub>1tl</sub>),  
 4 – Западное (C<sub>1t</sub>), 5 – Таныппское (C<sub>2vr</sub>) месторождения;  
 □ – вода дистиллированная, ■ – вода минерализованная