

Адамантаны в нефтях как показатели наличия нефтематеринских пород на больших глубинах (Абшеронский архипелаг, Южно-Каспийская впадина)

И.С. Гулиев, д.г.-м.н.¹,
Г.С. Мартынова, д.ф.-м.н.¹, О.П. Максакова¹,
Ф.Р. Бабаев, д.г.-м.н.², Р.Г. Нанаджанова¹,
А.С. Джавадова, к.г.-м.н.¹

¹Институт нефти и газа,

²Азербайджанский технический университет

e-mail: martgs@rambler.ru

Neftlərdə adamantanlar – dərin qatlarda ana süxurun mövcudluğunun göstəricisi kimi (Abşeron arxipelağı, Cənubi Xəzər hövzəsi)

I.S. Quliyev, g.-m.e.d.¹, Q.S. Martinova, f.-r.e.d.¹, O.P. Maksakova¹,
F.R. Babayev, g.-m.e.d.², R.G. Nənanənova¹, A.S. Cavadova, g.-m.e.n.¹

¹Neft və Qaz İnstitutu,

²Azərbaycan Texniki Universiteti

Açar sözlər: neft, biomarkerlər, adamantanlar, xromato-mass-spektrometriya.

Xromato-mass-spektrometriya üsulu ilə Abşeron arxipelağı neftlərində biomarkerlər müəyyənləşdirilib, o cümlədən adamantan və onun homoloqları, adamantoidlərin C₁₀-C₁₄ tərkibində paylanma xüsusiyyətləri və onların neftin genezisində rolu haqqında araşdırma aparılıb.

Xromato-mass-spektrometrik nəticələrin hesablamalarına görə, adamantan və onun metiləvəzolunan birləşmələri termodinamik davamlılığın artma qaydasında aşağıdakı kimi yerləşir: 2-Mad > 1-Mad > 3-Mad > Ad, bu isə adamantanın neftlərdə normal alkanların termiki çevrilmələr nəticəsində əmələ gəlməsini göstərir.

Adamantans in the oils as the indexes of presence of oil source rocks in deep depths (Absheron archipelago, South Caspian depression)

I.S. Guliev, Dr. in Geol.-Min. Sc.¹, G.S. Martynova, Dr. in Phy.-Math. Sc.¹,
O.P. Maksakova¹, F.R. Babaev, Dr. in Geol.-Min. Sc.²,
R.G. Nanajanova¹, A.S. Javadova, Cand. in Geol.-Min. Sc.¹

¹Institute of Oil and Gas,

²Azerbaijan Technical University

Keywords: oil, biomarkers, adamantans, chromate-mass-spectrometry.

The distribution features of adamantans of C₁₀-C₁₄ composition and their role in petroleum genesis has been studied, the biomarkers, adamantane and its homologs identified in Absheron archipelago oils via the method of chromate-mass-spectrometry. The calculations by the chromato-mass-spectrometry data justified that the adamantane and its methyl-substituted compounds are located in the order of increase of their thermo-dynamic steadiness in the following way: 2-Mad > 1-Mad > 3-Mad > Ad, which, in its turn, justifies the genesis of adamantane in the oils via thermic transition of normal alkanes.

A complex interpretation of geological-geochemical data allows to make conclusions on a probable bedding of oil sources rocks in deep depths (approximately 13 km or deeper) of South Caspian depression.

Ключевые слова: нефть, биомаркеры, адамантаны, хромато-масс-спектрометрия.

DOI.10.37474/0365-8554/2020-2-4-9

Введение

В настоящее время единственными природными продуктами, содержащими адамантан и его гомологи, являются нефть или газоконденсат.

Жесткая, но ненапряженная молекула, включающая в себя три конденсированных циклогексановых кольца в конформации «кресло», обладает высокой степенью симметрии. Пространственное расположение атомов углерода в молекуле адамантана то же, что и в кристаллической решетке алмаза, в связи с чем адамантаноидные углеводороды (УВ) также называют УВ "алмазоподобного строения".

УВ алмазоподобного строения, их свойствам, методам получения и применения посвящены многочисленные обзоры и монографии [1–4].

На основании совокупности физических и химических свойств этому УВ было приписано строение предсказанного Деккером в 1924 г. (H. Decker, 1924) декатерпена и дано название "адамантан" (рис. 1). Впоследствии адамантан был найден также в нефтях других месторождений (S. Landa, S. Kriebel, E. Knobloch, 1954; Э.А. Ушараули, Э.Н. Топурия, 1973).

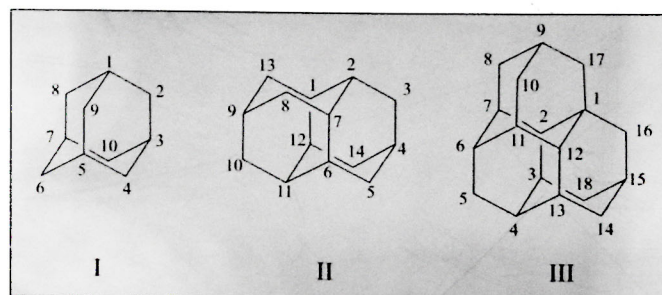


Рис. 1. Адамантаны:

I – адамантан C₁₀H₁₆; II – диамантан C₁₄H₂₀; III – триамантан C₁₈H₂₄

Считалось, что возможными предшественниками адамантанов в нефти являются конденсированные трициклические УВ – фрагменты, возникающие при деструкции реликтовых соединений нефти – стеранов, тритерпанов и т. д. (рис. 2) [5, 6].

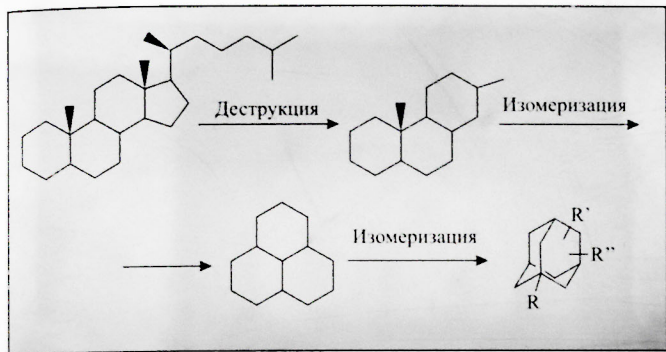


Рис. 2. Предполагаемая схема образования адамантанов в природе

Эти соединения являются реликтовыми УВ нефти, т. е. сохранившими основные черты строения стероидов. В процессе созревания нефти могут образоваться более низкомолекулярные УВ, в частности трициклоалканы конденсированного типа, которые превращаются в алкиладамантаны при контакте с природными глинами, алюмосиликатными и алюмоокисными катализаторами [2, 7–9].

Наряду с нефтями и органическим веществом (ОВ) пород осадочного чехла было выявлено, что УВ каркасного строения присутствуют и в ОВ кристаллического фундамента [10].

Цели и задачи

Цель данной работы – изучение состава и распределения адамантанов, его гомологов и других биомаркеров в нефтях месторождений Азербайджана, а также выяснение роли адамантаноидов в генезисе нефти.

Поиск новых геохимических показателей, базирующихся, в том числе и на адамантановых показателях, является весьма актуальной задачей современной геохимии. Адамантаноиды применяются при расчете различных геохимических показателей, так как обладают весьма уникальными свойствами, а именно – термической устойчивостью и устойчивостью к биодegradации. Известно, что в процессе созревания ОВ информативность стерановых и терпановых показателей падает как за счет достижения равновесного состояния между некоторыми биомаркерами, так и умень-

шения абсолютного содержания биомаркеров до минимума. Таким образом, при исследовании сильно преобразованных нефтей или конденсатов целесообразнее использовать адамантаны. Например, в работе [11] для оценки степени зрелости конденсатов, сильно преобразованных или легких нефтей, предлагается использовать соотношение адамантаны C_{12} /прегнаны C_{21} .

Для исследования и поиска источника загрязнения окружающей среды используются те же методы, что и при поиске нефтяных и газовых месторождений – сопоставление УВ (биомаркерного) состава нефтей, нефтепродуктов, экстрактов почв, воды и т.д. [12, 13]. Однако эти параметры в большой степени подвергаются изменениям за счет выветривания, испарения, биодegradации. Поэтому в подобных случаях, целесообразнее применение адамантаноидов, учитывая их уникальную устойчивость к процессам биодegradации. Соотношения адамантаноидов, их распределение или относительное содержание могут быть использованы при идентификации разлитой нефти или для определения источника разлива. Адамантаноиды, вследствие их устойчивости к микробному воздействию, могут служить индикаторами биовосстановления почв при разливах дизельного топлива [12, 13].

Объекты, методы и результаты исследований

Объектом исследований являлись пробы нефтей месторождений Абшеронского нефтегазоносного бассейна (НГБ), взятые с различных глубин и горизонтов. Это месторождения Дарвин кюпеси, Пираллахы, Палчыг Пилпиляси, Нефт Дашлары, Гюнешли, Чилов, Сангал-дениз.

Последние достижения в приборостроении позволяют решать более сложные задачи по идентификации конкретных биомаркеров и полициклических ароматических УВ. В настоящее время при анализе нефтяных УВ используется широкий спектр инструментальных методов. К ним относятся газовая хроматография (GC), хромато-масс-спектрометрия (GC-MS), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), ИК-спектроскопия (IR), сверхкритическая флюидная хроматография (SFC), тонкослойная хроматография (ТСХ), ультрафиолетовая (УФ) и флуоресцентная спектроскопия, изотопная масс-спектрометрия, тер-

могравиметрия и динамическое рассеяние света (ДРС).

Наиболее широко используемыми являются GC-MS методы. Данные, полученные методом GC-MS, используются при корреляции исследуемых образцов нефти, в частности, по разнице соотношений площадей или высот идентифицируемых пиков от C₁₅ до C₂₅. В случае существенных отличий в характере распределения хроматографических фингерпринов можно делать вывод о том, что исследуемые образцы генетически не связаны, в то время как схожий характер записи между анализируемыми образцами свидетельствует об их генетическом единстве. Следует отметить, что метод хромато-масс-спектрометрии является основным и арбитражным для всех остальных методов и используется независимо. Для проведения анализов проб нефти на хромато-масс-спектрометре Perkin-Elmer Clarus 680 необходимо произвести термическую дистилляцию нефти или подобрать соответствующий растворитель. Чаще всего используются следующие растворители: сернистый углерод CS₂, хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол, толуол, гексан, изооктан и др. Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 60 м, диаметром 0.25 мм импрегнирован-

ной фазой Rtx-1MS. Газ-носитель – гелий, скорость потока 1 мл/мин. Температура испарителя 300 °С; программирование подъема температуры от 80 до 300 °С со скоростью 2 °С/мин с последующей изотермой в течение 70 мин. Ионизирующее напряжение источника 70 эВ, температура источника 250 °С.

Хроматограммы УВ были получены по общему ионному току (TIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIR). Идентификацию индивидуальных УВ проводили посредством компьютерного поиска в библиотеке Национального института стандартов NIST-08 (более 130 тыс. масс-спектров органических соединений), по литературным данным и с помощью реконструкции структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе. Адамантановые УВ обнаруживаются сканированием по фрагментарным ионам m/z 136, 135, 149, 163 [14].

В ранних работах было показано (Г.Г. Ашумов, 1961, Е.И. Багрий, 1966, 1967), что количество адамантиана в различных нефтях находится в прямой зависимости от химической природы нефти. Наиболее высоким содержанием адамантиана характеризуются нефти нафтенового типа. Напротив, парафинистые нефти содержат адамантиан в значительно меньших

Таблица 1

Свита	Глубина залегания, м	Алканы	Циклоалканы	Ароматические УВ	Содержание адамантиана, в расчёте на нефть, % масс.
НКП	710	3.7	88.7	7.6	0.0013
КС	1302	7.6	77	15	0.001
ПК	2324	45	39	16	0.0004

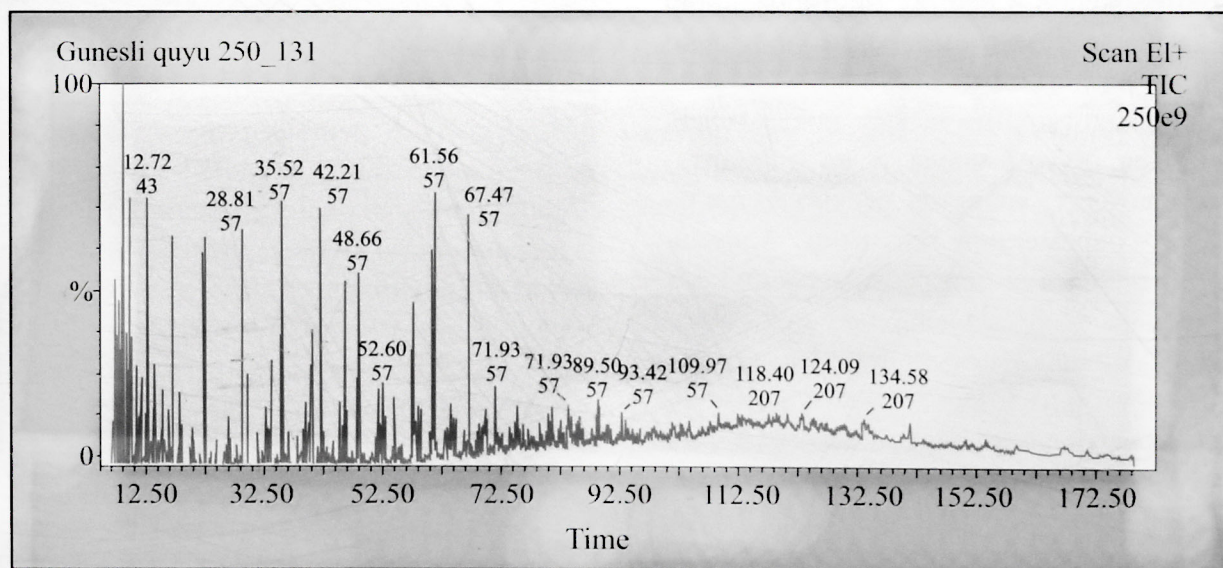


Рис. 3. Гюнешли, скв. 250 – хроматограмма сырой нефти, снятая на хромато-масс-спектрометре Clarus 680 фирмы Perkin Elmer, масс-детектор Clarus SQ 8T. Режим сканирования – TIC

Месторождение, скважина	Глубина, м, горизонт	Адамantanы C ₁₀ -C ₁₃	Тритерпены	Гопаны	Регулярные стераны	i-стераны	Сесквитерпены	Сумма биомаркеров, %
Нефть Дашилары 2285	2475 СП	0.012	0.04	0.13	0.14	0.05	0.008	0.38
Нефть Дашилары 1795	2740 СП	0.04	0.07	0.36	0.02	0.11	0.02	0.62
Нефть Дашилары 2122	2230 XIII	0.02	0.06	0.11	0.13	0.04	0.04	0.47
Нефть Дашилары 2292	2326 XIII	0.0004	0.001	0.001	0.001	0.0003	0.0008	0.003
Нефть Дашилары 2194	2192 ПК	0.009	-	0.018	0.026	0.01	0.005	0.068
Гюнешли 244	2998 СП	0.004	0.0033	0.04	0.0046	0.0024	0.0007	0.053
Гюнешли 250	3024 СП	0.00012	0.0006	0.001	0.0009	0.003	0.00018	0.0057
Гюнешли 293	2987 IX	0.06	0.005	0.02	0.01	0.02	-	0.115
Гюнешли 212	3000 IX	0.025	0.024	0.056	0.095	0.21	-	0.416
Гюнешли 136	2990 X	0.042	0.02	0.01	0.005	0.001	-	0.078
Гюнешли 135	3148 X	0.003	0.003	0.009	0.007	0.003	-	0.025
Палчыг Пилпиляси 1300	697 Кала	0.00006	0.0016	0.012	0.009	0.006	0.00006	0.0287
Палчыг Пилпиляси 1172	543 Кала	-	0.013	0.0212	0.173	0.0555	-	0.2627
Дарвин кюпеси 633	1021	0.000007	0.001	0.003	0.0015	0.0006	0.00002	0.0062
Чилев 112	1384	0.013	0.01	0.046	0.044	0.032	0.013	0.158
Пираллахы-дениз 1023	759 Кала	-	0.0113	0.033	0.015	0.0086	-	0.0679
Сангачал-дениз 405	VII	0.00016	0.0027	0.0067	0.0053	0.0027	0.00084	0.0184

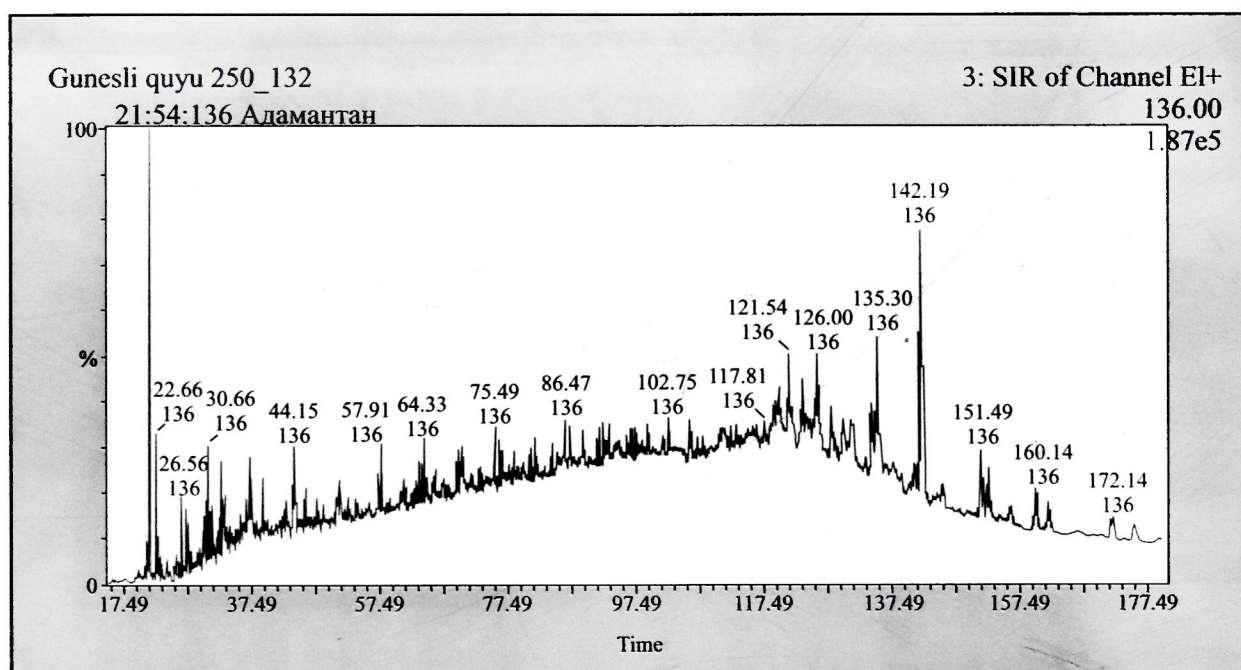


Рис. 4. Гюнешли, скв. 250 – масс-спектр m/z 136-адамantan

количествах. В табл. 1 приведено содержание адамantanа в трех индивидуальных нефтях месторождения Балаханы-Сабунчу-Рамана. Как видно из полученных данных с уменьшением общего содержания нафтеновых УВ снижается и содержание в нефтях адамantanа. Вероятно, это свидетельствует о близкой для этих нефтей степени превращения полициклических УВ нефти в адамantan и его гомологи. При исследовании состава нефти идентифицировано свыше 250 индивидуальных УВ. Среди них важное место занимают изопреноидные УВ,

являющиеся биомаркерами нефтей. В исследуемых пробах были также определены терпены, стераны, гопаны, адамantanы. Содержание адамantanов, обнаруженных в исследуемых нефтях, представлено в табл. 2, в качестве примера представлен результат газохроматографического и масс-спектрометрического анализов образца нефти месторождения Гюнешли, скв. 250 (рис. 3, 4).

Рассчитанные адамantanовые показатели, характеризующие генезис нефти, исходное ОВ, степень зрелости, катагенетическую

Номер скважины	Адамантаны, % отн. C ₁₀ :C ₁₁ :C ₁₂ :C ₁₃	C ₁₁ /C ₁₀	C ₁₂ /C ₁₁	C ₁₃ /C ₁₂	C ₁₁ /C ₁₃	C ₁₂ /C ₁₃
135	10 : 35 : 40 : 25	3.5	1.14	0.63	1.4	1.6
250	7 : 31 : 36 : 27	4.43	1.16	0.75	1.15	1.33
136	5 : 27 : 40 : 27	5.4	1.48	0.67	1	1.48
293	23 : 29 : 30 : 17	1.26	1.03	0.56	1.70	1.76
244	5 : 37 : 25 : 33	7.4	0.68	1.32	1.12	0.76
212	3 : 19 : 37 : 37	6.3	1.94	1	0.51	1

Таблица 4

Номер скважины	Горизонт	Глубина, м	C _{10s} , % отн.	C _{11s} , % отн.	C _{12s} , % отн.	C _{13s} , % отн.	C _{14s} , % отн.	C _{15s} , % отн.
2188	СП	1285	0.44	15.7	37.31	23.65	3.48	5.4
2285	СП	2475	0.46	14.4	37.5	47.64	-	-
1795	СП	2740	3.8	14.89	28.56	18.22	7.28	27.25
2122	VIII	2230	-	16.53	40.02	43.45	-	-
2292	VIII	2326	0.92	10.18	50.38	23.4	7.74	4.33
2194	ПК	2192	5.95	31.16	41.54	21.35	-	-

преобразованность, на примере нефтей месторождений Гюнешли и Нефт Дашлары, собраны в табл. 2. Групповой состав адамантанов, состава C₁₀–C₁₃ на примере нефтей месторождений Гюнешли и Нефт Дашлары из разных горизонтов показывает, что наибольшее содержание среди алкиладамантанов имеют диметилзамещенные гомологи, а относительная концентрация незамещенного адамантана – наименьшая (табл. 3, 4). Высокое содержание 2-монометил-адамантанов (2-Мад) состава C₁₂ свидетельствует о континентальном генезисе. Это, в свою очередь, позволяет предположить зарождение ОВ на континенте, позднее покрытым морем. В целом, изученные нефти характеризуются очень схожим характером распределения индивидуальных УВ, в том числе и по распределению биомаркерных компонентов, что свидетельствует об их генетическом единстве. Глубинный генезис исследованных образцов подтверждается присутствием исследованных образцах биомаркера – олеанина, а также закономерным характером распределения изотопного состава углерода.

К примеру, нефть из скв. 2194 либо очень катагенетически преобразована, либо биодegradирована, так как содержание адамантана в ней превосходит все другие скважины. В самой глубокой скв. 1795 содержание адамантана составляет 3.8 %. Таким образом, адамантановые УВ могут выступать в роли маркеров по глубинным превращениям ОВ.

Заключение

1. По данным хромато-масс-спектрометрии установлена связь между низкомолекулярными стеранами C₂₁₋₂₂ и геохимической обстановкой нефтеобразования, геологическим возрастом нефти и относительной концентрацией трициклических терпенов, состава C₁₉₋₃₀ – хейлантанов.

2. В нефтях со значительным континентальным привнесом относительная концентрация прегнанов и хейлантанов уменьшается по сравнению с одновозрастными нефтями морского генезиса.

3. По биомаркерным показателям C₁₉-C₃₀ и C₂₁₋₂₂ в изученных образцах наблюдается неоднородность в составе ОВ, которая изменяется от сапропелевого до сапропелево-гумусового.

4. Расчёты по данным хромато-масс-спектрометрии показали, что адамантан и его метилзамещенные соединения располагаются в порядке увеличения термодинамической устойчивости следующим образом: 2 - Мад > 1 - Мад > 3 - Мад > Ад, что в свою очередь свидетельствует в пользу генезиса адамантана в нефтях путем термического превращения нормальных алканов.

5. Комплексная интерпретация геолого-геохимических данных позволяет сделать выводы о возможном залегании нефтематеринских пород на больших глубинах (порядка 13 км и, возможно, глубже) Южно-Каспийской впадины.

1. Fort R.C. Adamantane. The Chemistry of diamond molecules // R.C. Fort // Marcel Dekker: New York, 1976, 386 p.
2. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. – М.: Наука, 1989, 64 с.
3. Багрий Е.И. Новое в химии адамантана // Нефтехимия, 1995, т. 35, № 3, с. 214-218.
4. Гордадзе Г.Н. Геохимия углеводородов каркасного строения (обзор) // Нефтехимия, 2008, т. 48, № 4, 243 с.
5. Гордадзе Г.Н., Матвеева И.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В. К вопросу о происхождении адамантанов в нефти // Нефтехимия, 1998, т. 38, № 1, с. 42-50.
6. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисводческой геохимии. – М.: ИГиРГИ, 2002, 336 с.
7. Wei Z., Moldowan J.M., Dahl J. The catalytic effects of minerals on the formation of diamondoids during kerogen pyrolysis // Organic Geochemistry: Challenges for the 21st Century 22 IMOG. Seville, Spain, 2005, v. 1, pp. 2-3.
8. Wei Z., Moldowan J.M., Paytan A. Diamondoids and molecular biomarkers generated from modern sediments in the absence and presence of minerals during hydrous pyrolysis // Org. Geochem, 2006a, v. 37, pp. 891-911.
9. Alimi H. Ertel H., Schug B. Fingerprinting of hydrocarbon field contaminants: Literature review // Env. Forensics, 2003, v. 4, № 1, pp. 25-38.
10. Wang Z., Yang C., Hollebone B., Fingas M. Forensic fingerprinting of diamondoids for correlation and differentiation of spilled oil and petroleum products // Environ. Sci. Technol. 2006, v. 40, pp. 5636-5646.
11. Stout S.A., Douglas G.S., Stout S.A. Diamondoid hydrocarbons – Application in the chemical fingerprinting of natural gas condensate and gasoline // Environ. Forensics, 2004, v. 5, pp. 225-235.
12. Yang C., Wang B.P., Hollebone Z.D. GC/MS quantitation of diamondoid compounds in crude oils and petroleum products // Environm. Forensics, 2006, v. 7, pp. 377-390.
13. McIntyre C., Harvey C., Snape P.I., George S.C. Diamondoids as bioremediation indicators for diesel spills // Organic Geochemistry: Challenges for the 21st Century. 22 IMOG. Seville, Spain, 2005, v. 1, OBD2-1.
14. Мартынова Г.С., Максакова О.П., Агаева Э.Т., Ханбутаева З.С. Структура биомаркеров. Основные геохимические показатели нефти: учеб. пособие. – Баку: Элм, 2018, 138 с.

References

1. Fort R.C. Adamantane. The Chemistry of diamond molecules // R.C. Fort // Marcel Dekker: New York, 1976, 386 p.
2. Bagriy E.I. Adamantany: Poluchenie, svoistva, primeneniye. – M.: Nauka, 1989, s. 64.
3. Bagriy E.I. Novoe v khimii adamantana // Neftekhimiy, 1995, t. 35, No 3, s. 214-218.
4. Gordadze G.N. Geokhimiya uglevodorodov karkasnogo stroeniya (obzor) // Neftekhimiy, 2008, t. 48, No 4, s. 243.
5. Gordadze G.N., Matveeva I.A., Zabrodina M.N., Rusinova G.V. K voprosu o proiskhozhdenii adamantanov v nefti // Neftekhimiy, 1998, t. 38, No 1, s. 42-50.
6. Gordadze G.N. Termoliz organicheskogo veshchestva v neftegazoproskovoy geokhimi. – M.: IGI RGI, 2002, s. 336.
7. Wei Z., Moldowan J.M., Dahl J. The catalytic effects of minerals on the formation of diamondoids during kerogen pyrolysis // Organic Geochemistry: Challenges for the 21st Century 22 IMOG. Seville, Spain, 2005, v. 1, pp. 2-3.
8. Wei Z., Moldowan J.M., Paytan A. Diamondoids and molecular biomarkers generated from modern sediments in the absence and presence of minerals during hydrous pyrolysis // Organic Geochemistry, 2006 a, v. 37, pp. 891-911.
9. Alimi H. Ertel H., Schug B. Fingerprinting of hydrocarbon field contaminants: Literature review // Environmental Forensics, 2003, v. 4, No 1, pp. 25-38.
10. Wang Z., Yang C., Hollebone B., Fingas M. Forensic fingerprinting of diamondoids for correlation and differentiation of spilled oil and petroleum products // Environmental Science Technology, 2006, v. 40, pp. 5636-5646.
11. Stout S.A., Douglas G.S., Stout S.A. Diamondoid hydrocarbons – Application in the chemical fingerprinting of natural gas condensate and gasoline // Environmental Forensics, 2004, v. 5, pp. 225-235.
12. Yang C., Wang B.P., Hollebone Z.D. GC/MS quantitation of diamondoid compounds in crude oils and petroleum products // Environmental Forensics, 2006, v. 7, pp. 377-390.
13. McIntyre C., Harvey C., Snape P.I., George S.C. Diamondoids as bioremediation indicators for diesel spills // Organic Geochemistry: Challenges for the 21st Century. 22 IMOG. Seville, Spain, 2005, v. 1, OBD2-1.
14. Martynova G.S., Maksakova O.P., Agaeva E.T., Khanbutaeva Z.S. Struktura biomarkerov. Osnovnye geokhimicheskie pokazateli nefti: ucheb. posobie. – Baku: Elm, 2018, s. 138.