

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ ХАНТЫ-МАНСИЙСКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА И НАФТАЛАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПЕРСПЕКТИВЕ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В БАЛЬНЕОЛОГИИ

© 2023 г. Э. А. Вторушина<sup>1,2,\*</sup>, М. Г. Кульков<sup>1,2</sup>, Г. Т. Салахидинова<sup>1,2</sup>, Р. И. Бутырин<sup>1,2</sup>, А. Э. Алиев<sup>1</sup>, И. Р. Нигаметзянов<sup>1,2</sup>, М. Н. Вторушин<sup>1,2</sup>, М. Ю. Яковлев<sup>3</sup>, А. Г. Копытов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> АУ «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпилемана», Ханты-Мансийск, 628007 Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет», Ханты-Мансийск, 628012 Россия

<sup>3</sup> ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр реабилитации и курортологии» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, 121099 Россия

\*E-mail: maximandella@mail.ru

Поступила в редакцию 3 июля 2023 г.

После доработки 19 сентября 2023 г.

Принята к публикации 7 ноября 2023 г.

Выполнен сравнительный анализ физико-химических характеристик, фракционного, структурно-группового, молекулярного состава и содержания SARA-групп в образцах высоковязких нефтяных нефтей покурской свиты Ханты-Мансийского АО (ХМАО) и лечебной нефти Нафталанского месторождения (Азербайджан). Показано, что изученные нефти характеризуются высокими значениями плотности (0.922–0.956 г/см<sup>3</sup>), температуры начала кипения (164–199°C) и молекулярной массы (302–424 г/моль), а также низким содержанием парафинов (0.04–0.42 %). Наиболее схожи по составу нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1. В нефти месторождения ХМАО-2 высока доля смол и асфальтенов (SARA-анализ), чем обусловлено отличие ее фракционного (метод имитированной дистилляции SimDis) и структурно-группового состава (метод n–d–M), выраженное в большем содержании неиспарившегося остатка 500+°C, углерода нефтяных, ароматических структур и повышенной степени цикличности кольцевых структур. По результатам ГХ-МС молекулярный состав исследованных нефтей характеризуется идентичным набором углеводородов ряда адамантана, а также сесквитерпанов, стеранов, трициклических терпанов, ароматических стероидов и, отчасти, нафталинов. В парафино-нефтяных фракциях нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1 преобладают изопrenoидные алканы, а в ароматических – фенантрены. Содержание адамантанов и декалинов в этих нефтях близко. Установленная близость параметров молекулярного, структурно-группового, фракционного составов, а также содержания SARA-групп открывает возможности для альтернативного способа использования изученных высоковязких нефтей покурской свиты ХМАО в качестве аналогов нафталанской нефти и перспективного сырья для получения лечебных продуктов в области бальнеологии и практического здравоохранения.

**Ключевые слова:** высоковязкие нефтяные нефти, покурская свита, ГХ-МС, имитированная дистилляция SimDis, метод n–d–M, SARA-анализ, адамантаны, декалины, стераны, терпаны, бальнеология

**DOI:** 10.31857/S0028242123050027, **EDN:** SANENZ

Ресурсная база углеводородов (УВ) Западной Сибири располагает значительными объемами трудноизвлекаемых запасов высоковязких нефтей в залежах покурской свиты, извлекаемые запасы которых составляют около 1.5 млрд т. Промышлен-

ная разработка пластов свиты с высоковязкими нефтями идет медленными темпами по причине низких дебитов, а также из-за дополнительных затрат при транспортировке и переработке добываемой высоковязкой нефти. Повысить интерес к освое-

нию подобных нефтяных объектов можно путем увеличения рентабельности добычи за счет альтернативного (или нетрадиционного) использования нефтей.

Известно, что на некоторых из разрабатываемых залежей покурской свиты с высоковязкими нефтями, в том числе и на территории ХМАО, продукцию скважин составляют нефти с особым углеводородным составом, который может быть обусловлен различными причинами: генерацией рассматриваемых нефтей материнскими породами на ранних стадиях катагенеза, воздействием процессов микробного окисления, влиянием миграционных процессов [1].

Такие уникальные природные углеводородные смеси с высоким содержанием различных полициклических наftenов с короткими алкильными заместителями могут рассматриваться как ценное сырье для получения полезных продуктов с широким кругом применения, в том числе в области бальнеологии и фармакологии [2].

В литературных источниках [2, 3] отмечена близость химического состава сеноманских нефтей Западной Сибири с известной лечебной нефтью, добываемой из верхних горизонтов верхнего майкопа месторождения Нафталан, приуроченного к Арпа-Самурской зоне разломов. О широком применении лечебной нафталанской нефти в медицинской практике известно с конца 19 в. [4], а биологически активные продукты на ее основе находят эффективное применение у пациентов с кожными заболеваниями, нарушениями опорно-двигательного аппарата и болезнями органов пищеварения [5–7]. Перспективность применения западно-сибирских нефтей и их узких фракций в бальнеологических целях была показана в сравнительном эксперименте с нафталанской нефтью путем оценки их воздействия на физиологические параметры тест-объектов (муха *Drosophila melanogaster* и сирый хомяк *Mesocricetus auratus*) [8].

Несмотря на множество исследований по оценке эффективности лечебного действия нафталанской и некоторых западно-сибирских нефтей, зачастую в них упускается из внимания взаимосвязь с детализированным химическим составом, что актуализирует вопросы подробного изучения химического состава данных нефтей.

Цель настоящей работы – сравнительное исследование физико-химических характеристик и углеводородного состава образцов высоковязких нефтей месторождений ХМАО и Нафталанское для оценки перспектив их использования в бальнеологии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись два образца нефти залежей покурской свиты разных месторождений (м/р) ХМАО, обозначенные далее по тексту как ХМАО-1 и ХМАО-2, и нафталанская нефть (коммерческий продукт, свободно реализуемый в розничной торговле и, согласно этикетке, обладающий лечебным действием). Перед выполнением лабораторных исследований образцы нефтей ХМАО были обезвожены.

Плотность и кинематическую вязкость при 20°C измеряли автоматическим плотномером/вискозиметром Штабингера SVM 3001, валовое содержание серы – на анализаторе «Спектроскан SUL», показатель преломления – автоматическим рефрактометром «АВВЕМАТ 550», молекулярную массу – методом криоскопии в бензоле (установка «КРИОН-1»); определение массовой доли парафина выполнено по ГОСТ 11851 (метод А).

Фракционный состав образцов определяли методом имитированной дистилляции на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с ПИД-детектором. В качестве методической основы использовали программу стандарта ASTM 7169 и собственные экспериментально оптимизированные условия анализа. Так, для хроматографического разделения использовали стальную колонку J&W DB-HT Sim Dis (длина 5 м, диаметр 0.53 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.10 мкм) в условиях программирования температуры (35°C, изотерма 0.1 мин, нагрев со скоростью 10°C/мин до 400°C, изотерма 10 мин) и испаритель с программируемым нагревом (от 40 до 425°C со скоростью 25°C/мин); температура ПИД – 425°C, газ-носитель гелий (в режиме постоянного потока 10 мл/мин). Пробу вводили в раствор сероуглерода напрямую в колонку (метод «on-column»).

Обработку результатов выполняли в программе «Хроматэк Аналитик 3.1» и «Хроматэк Дистилляция».

Определение группового состава образцов (SARA-анализ) проводили методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии согласно [9] с предварительным выделением асфальтенов сольвентным методом.

Молекулярный состав выделенных в ходе SARA-анализа групп парафино-нафтенных и ароматических соединений определяли с помощью хромато-масс-спектрометра Trace 1310/TSQ 8000EVO («Thermo Fisher Scientific»). Условия хроматографического разделения: кварцевая капиллярная колонка TG-5MS (длина 30 м, диаметр 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм) в условиях программирования температуры (60°C, изотерма 1 мин, нагрев со скоростью 4°C/мин до 300°C, изотерма 40 мин), газ-носитель гелий при постоянной скорости потока 1 мл/мин, ввод пробы с делением потока (split) в соотношении 1/10, температура испарителя 310°C, температура интерфейса хроматограф/масс-спектрометр 300°C. Условия масс-спектрометрического детектирования: метод ионизации – ионизация электронами при энергии 70 эВ, температура источника ионизации 200°C, скорость сканирования 0.2 с/скан. Перед анализом образцы перерастворяли в *n*-гексане до концентрации 10–20 мг/мл и вводили в прибор в объеме 0.2–1.0 мкл. Масс-хроматограммы регистрировали как по общему ионному току (TIC, *m/z* 45–550), так и в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM) для следующих классов УВ: нормальные и изопреноидные алканы – *m/z* 85; адамантаноиды C10–C17 – *m/z* 136, 135, 149, 163, 177, 187, 188, 201, 215; декалины C10–C12 – *m/z* 138, 152, 166; бициклические монотерпаны C10–C12 – *m/z* 109; сесквитерпаны C14–C16 – *m/z* 123; прегнаны C21–C22 и стераны C27–C30 – *m/z* 217, 218; терпаны C19–C35 – *m/z* 191, 177; алкилбензолы – *m/z* 91, 92, 105, 106; нафталины – *m/z* 128, 142, 156, 170; фенантрены – *m/z* 178, 192, 206, 220; дибензотиофены – *m/z* 184, 198, 212; ароматические стероиды – *m/z* 253, 231; полиароматические УВ с 4–5-ю бензольными кольцами – *m/z* 202, 216, 228, 242, 252. Идентификацию компонентов выполняли с помощью библиотеки масс-спектров NIST<sup>2017</sup> и сведений из научных источников [10–12].

Так как абсолютное содержание отдельных соединений методом хромато-масс-спектрометрии не определялось, для более полной сравнительной

характеристики молекулярного углеводородного состава нефтей проведена полуколичественная оценка содержания каждого класса вышеперечисленных УВ ( $C_i$ ), используя следующую формулу (1):

$$C_i = \left[ \left( \frac{S_i}{C_{\text{пра гр.}} \cdot V_{\text{инж}}} \right) \right] C_{\text{гр.}} \times 0.01 \times 10^{-5}, \quad (1)$$

где:  $S_i$  – суммарная площадь пиков УВ  $i$ -го класса, отн. ед. интенсивности;  $C_{\text{пра гр.}}$  и  $V_{\text{инж}}$  – концентрация (мг/мл) и объем (мкл) анализируемой группы (насыщенной или ароматической);  $C_{\text{гр.}}$  – массовая доля насыщенной или ароматической группы в нефти, %;  $10^{-5}$  – понижающий коэффициент для уменьшения высоких результирующих значений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

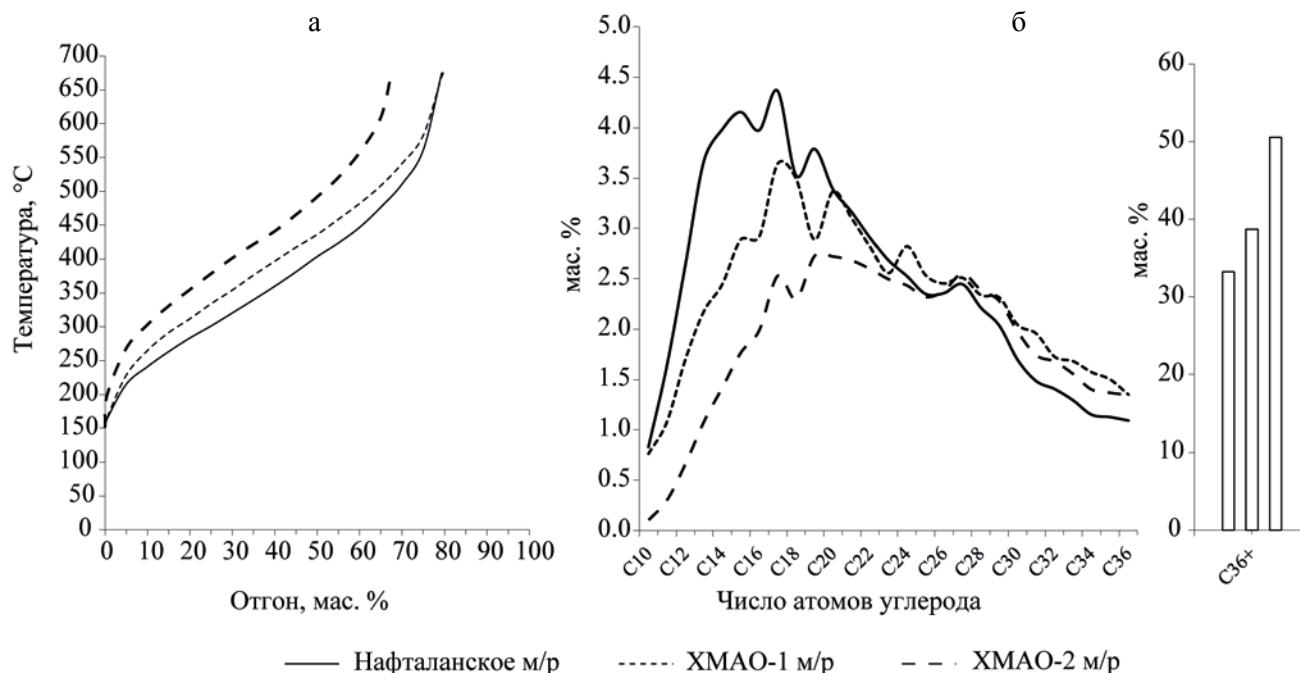
### Физико-химические параметры

Все рассматриваемые образцы нефти характеризуются высокими значениями плотности 0.926, 0.922 и 0.956 г/см<sup>3</sup>, вязкости 133, 237 и 2033 мм<sup>2</sup>/с, а также низким содержанием парафинов 0.06, 0.42 и 0.04 мас. %, для месторождений Нафталанское, ХМАО-1 и ХМАО-2 соответственно.

Содержание серы наибольшее в образце нефти ХМАО-2 – 0.965 мас. %, в образцах месторождений Нафталанское и ХМАО-1 – 0.133 и 0.172 мас. % соответственно. Наиболее «тяжелой» по молекулярной массе является нефть месторождения ХМАО-2 – 424 г/моль; нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1 имеют меньшие значения – 302 и 336 г/моль соответственно. Показатели преломления  $n_D^{20}$  близки у образцов месторождений Нафталанское (1.5164) и ХМАО-1 (1.5160) и более высокий – для образца месторождения ХМАО-2 – 1.5377.

### Фракционный состав

По результатам имитированной дистилляции, образцы месторождений Нафталанское и ХМАО-1



**Рис. 1.** Результаты анализа фракционного состава нефтей методом имитированной дистилляции: а – кривая истинных температур кипения; б – распределение псевдокомпонент по числу атомов углерода.

характеризуются близкими значениями температур начала кипения (н.к.) – 164 и 166°C, соответственно, для нефти ХМАО-2 – н.к. существенно выше – 199°C. Сравнение кривых истинных температур кипения нефтей приведено на рис. 1а. Так, по содержанию основных топливных фракций более близки нефти месторождений ХМАО-1 и Нафталанское – почти половину их состава образует масляная и газойлевая фракции (300–500°C), доля которых в 2–3 раза превышает керосиновую (с температурой кипения 200–300°C) и в 15–20 раз бензиновую (н.к.–200°C) фракции; немногим более трети всего состава приходится на компоненты с температурой кипения выше 500°C. В то же время, почти половину вещественного состава нефти месторождения ХМАО-2 составляет фракция с температурой кипения >500°C, несколько меньше доля масляной и газойлевой фракций, существенно меньше доля керосиновой фракции (примерно в 5 раз), а бензиновая практически отсутствует.

Представленная на рис. 1б диаграмма массового распределения «псевдокомпонент»<sup>1</sup> по числу атомов углерода показывает, что в нефтях месторождений Нафталанское и ХМАО-1 максимум приходится на C17. Кроме того, данные нефти схожи по содержанию наиболее легких компонент C10. В нефти ХМАО-2 максимум смещен в более «тяжелую» область, на C19–C20, а доля легких компонент существенно ниже. Все три образца схожи по содержанию компонент в области C22–C28, а в области C29–C36 заметно близки нефти месторождений ХМАО. В то же время, в образце ХМАО-2 максимальна доля УВ C36+.

<sup>1</sup> «Псевдокомпонент» – совокупность пиков на хроматограмме нефти, которые попадают в границы элюирования (временной сегмент) соответствующих соседних пиков *n*-алканов стандартной калибровочной смеси; число углеродных атомов, идентифицирующее данный псевдокомпонент, присваивается по углеродному числу *n*-алкана, элюируемого последним в каждом из временных сегментов.

**Таблица 1.** Результаты определения группового состава нефтей (SARA-анализ)

| Образец          | Парафино-нафтеновые<br>УВ | Ароматические<br>соединения | Смолы | Асфальтены | Потери легких<br>УВ** |
|------------------|---------------------------|-----------------------------|-------|------------|-----------------------|
| Нафталанское м/р | 48.2                      | 24.9                        | 11.6  | 0.5        | 14.8                  |
| ХМАО-1 м/р       | 36.5                      | 31.2                        | 14.2  | 0.3        | 17.8                  |
| ХМАО-2 м/р       | 24.8                      | 43.7                        | 20.4  | 1.4        | 9.7                   |

\*\* – За счет испарения в процессе выполнения SARA-анализа.

**Таблица 2.** Структурно-групповой состав нефтей (метод n–d–M)

| Образец          | Содержание углерода, %     |                         |                         |                                       | Среднее число колец     |                            |                            |
|------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                  | в кольцевых структурах     |                         |                         | в параф. цепях<br>(C <sub>P</sub> ) * | общее (R <sub>T</sub> ) | аром.<br>(R <sub>A</sub> ) | нафт.<br>(R <sub>N</sub> ) |
|                  | Общее<br>(C <sub>R</sub> ) | аром. (C <sub>A</sub> ) | нафт. (C <sub>N</sub> ) |                                       |                         |                            |                            |
| Нафталанское м/р | 56.7                       | 24.5                    | 32.2                    | 43.3                                  | 2.59                    | 0.92                       | 1.67                       |
| ХМАО-1 м/р       | 49.7                       | 24.8                    | 24.9                    | 50.3                                  | 2.51                    | 1.04                       | 1.47                       |
| ХМАО-2 м/р       | 49.6                       | 31.2                    | 18.4                    | 50.4                                  | 3.21                    | 1.66                       | 1.55                       |

\* Включая углерод в алкильных радикалах циклических УВ.

### Групповой состав нефтей (SARA-анализ)

Сравнение результатов анализа группового состава исследованных проб (табл. 1) показывает большее сходство образцов нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1 – преобладание парафино-нафтеновых УВ, близкое содержание смол и малое количество асфальтенов. Нефть ХМАО-2 отличается преобладанием ароматических соединений над парафино-нафтеновыми и более высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. В групповом составе нефтей ХМАО более высока доля ароматических соединений, а в нефти нафталанского месторождения почти половина приходится на парафино-нафтеновые УВ.

### Структурно-групповой состав (СГС)

Расчет СГС нефтей по методу n–d–M выполнен по данным замеров показателя преломления, плотности, молекулярной массы и содержания серы согласно стандарту ASTM D3238-17a. Метод n–d–M в основном применяется для характеристики узких нефтяных фракций, однако в рамках данной работы расчет СГС для нефракционированных нефтей был принят как допущение, с учетом низкого со-

держания в них бензиновой фракции и удовлетворяющим критерием по молекулярной массе. По результатам расчета СГС (табл. 2) для всех нефтей установлена высокая общая степень цикличности молекул (параметр R<sub>T</sub>), причем для нефтей месторождений Нафталанское и ХМАО-1 характерна большая степень цикличности нафтеновых структур (R<sub>N</sub>), а для образца ХМАО-2 – примерно равная степень цикличности нафтеновых (R<sub>N</sub>) и ароматических структур (R<sub>A</sub>).

Нефть нафталанского месторождения отличается явным преобладанием количества общего углерода кольцевых структур (C<sub>R</sub>), а нефти месторождений ХМАО характеризуются примерно равной долей углерода кольцевых структур и парафиновых цепей. Содержание углерода в ароматических структурах (C<sub>A</sub>) близко для нефтей месторождений Нафталанское и ХМАО-1 и ниже, чем для нефти месторождения ХМАО-2. Если рассматривать распределение углерода между нафтеновыми, ароматическими и парафиновыми структурами, для всех нефтей прослеживается его большая доля в парафиновых цепях, что на первый взгляд может показаться странным в отношении образцов нефти месторождений Нафталанское и

ХМАО-2, характеризующихся существенно меньшим содержанием парафина относительно нефти месторождения ХМАО-1. Кроме того, в ряде работ по исследованию химического состава лечебной нефти Нафталанского месторождения [13–15] показано, что доля нефтяных УВ может составлять 50–60% ее вещественного состава. Однако необходимо учитывать, что параметр  $C_p$  помимо углерода чисто парафиновых цепочек, включает углерод, содержащийся в алкильных радикалах нефтяных УВ [16]. Таким образом, если в составе нефти или нефтяной фракции содержится значительная доля нефтяных УВ с алкильными радикалами, параметр  $C_p$  будет завышен относительно параметра  $C_N$ , учитывающего нефтяные структуры без боковых заместителей. Для рассматриваемых нефтей наибольшим содержанием углерода нефтяных структур и, соответственно, наибольшим отношением  $C_N/C_p$  характеризуется нефть Нафталанского месторождения. В то же время для нефтей месторождений ХМАО при равной доле углерода парафиновых цепей ( $C_p$ ) нефть ХМАО-1 в целом по СГС более близка к нефти Нафталанского месторождения.

### Молекулярный состав парафино-нафтяной группы

*Сравнительная качественная характеристика УВ состава.* На рис. 2 (слева) приведены масс-хроматограммы группы парафино-нафтяных УВ нефтей по полному ионному току. Для всех образцов заметен плохо разрешенный нефтяной «горб» и отсутствие *n*-алканов, что является признаком влияния процесса биodeградации [17]. На масс-хроматограммах нефтей месторождений Нафталанское и ХМАО-1 при реконструкции по  $m/z$  85 рис. 2 (справа) идентифицируются пики изопреноидных алканов, у первой нефти – преимущественно в низкомолекулярной области, а у второй – в широком диапазоне до C30. Соотношение изопреноидов пристан/фитан у данных образцов различается – 2 и 0.95, соответственно, что может указывать на более окислительные условия среды осадконакопления исходного органического вещества (ОВ) нафталанской нефти.

По химической типизации А.А. Петрова [17] нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1

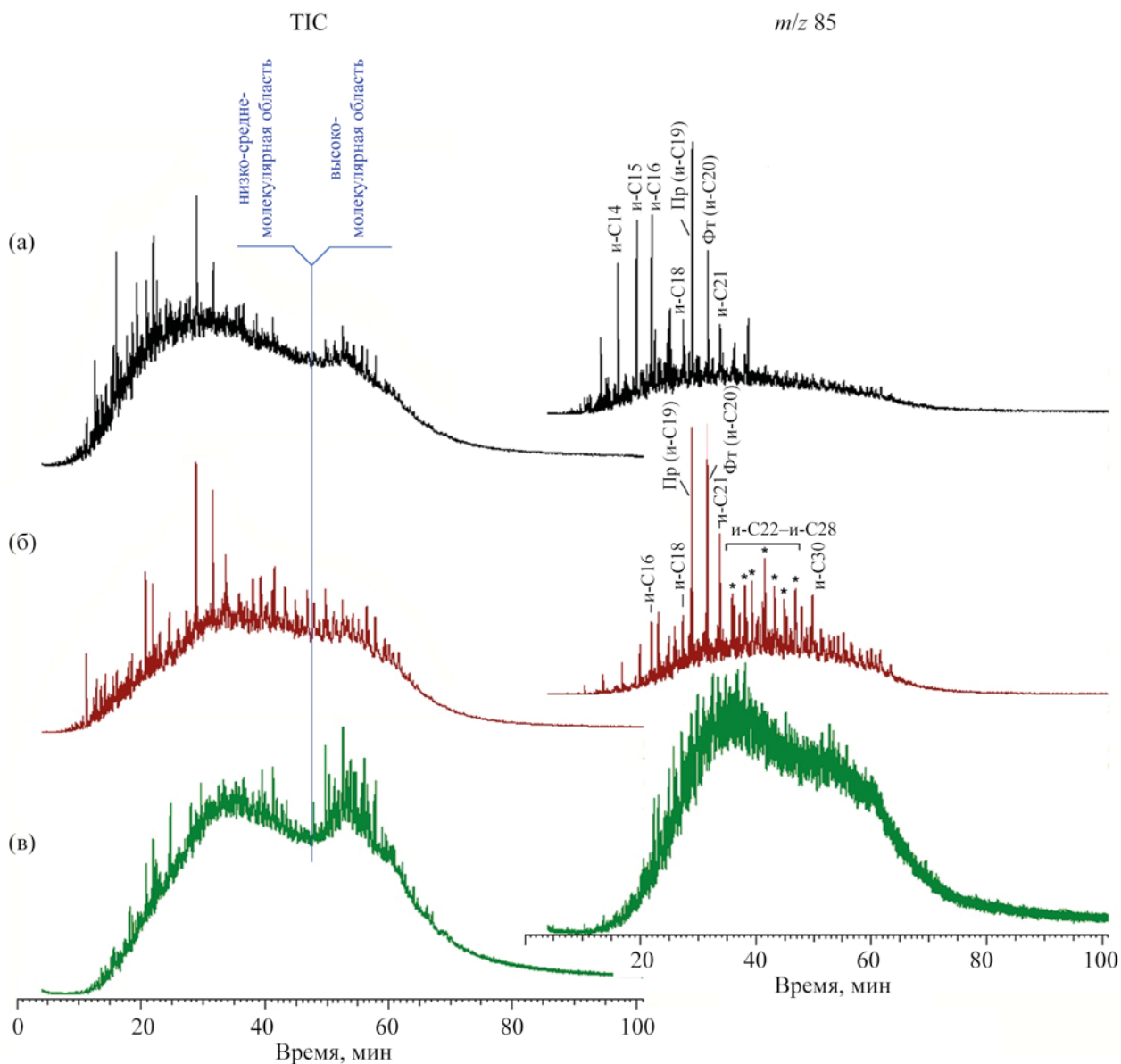
относятся к типу B<sup>2</sup> (парафино-нафтяного основания), а нефть ХМАО-2 – к типу B<sup>1</sup> (нафтяно-ароматического основания). Наличие изопреноидов в нефтях месторождений Нафталанское и ХМАО-1 может указывать на их меньшую степень микробной проработки по сравнению с нефтью ХМАО-2.

Кроме нормальных и изопреноидных алканов рассмотрены полициклические нефтяные УВ – адамантаны, бициклические УВ ряда декалина, тетрациклические УВ ряда стерана, три- и пентациклические терпаны, наличие которых в лечебной нефти нафталанского месторождения ранее отмечалось в ряде исследований [15, 18, 19], однако без детализированной информации об особенностях индивидуального молекулярного состава.

При анализе масс-хроматограмм группы парафино-нафтяных УВ нефтей месторождений Нафталанское, ХМАО-1 и ХМАО-2 по характеристичным ионам УВ ряда адамантана (C10–C14) и диамантана (C14–C17) во всех образцах был идентифицирован одинаковый широкий набор их гомологов и изомеров (рис. 3). По молекулярно-массовому распределению индивидуальных компонентов в большей степени схожи нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1; нефть месторождения ХМАО-2 отличается пониженной долей самого адамантана и элюируемых близ него гомологов (пики 2, 3, 6, 12, 18 на рис. 3), что согласуется с результатами фракционного анализа, показавшими в нефти месторождения ХМАО-2 крайне низкое содержание УВ бензиновой фракции, в которой сконцентрированы адамантан и его ближайшие гомологи.

Для нефти ХМАО-1, имеющей более низкую температуру н.к., напротив, прослеживается несколько более высокая доля низкомолекулярных гомологов. В то же время, по относительному распределению гомологов внутри группы адамантанов нефти всех трех месторождений достаточно близки друг к другу и распределяются следующим образом в порядке уменьшения – метиладамантаны (C11) > диметиладамантаны (C12) > триметиладамантаны (C13) > тетраметиладамантаны (C14) > адамантан – диамантаны.

Декалин обнаружен только в нефти ХМАО-1, а алкилдекалины C11–C12 во всех образцах. В нефти ХМАО-2 из метилдекалинов идентифицирован



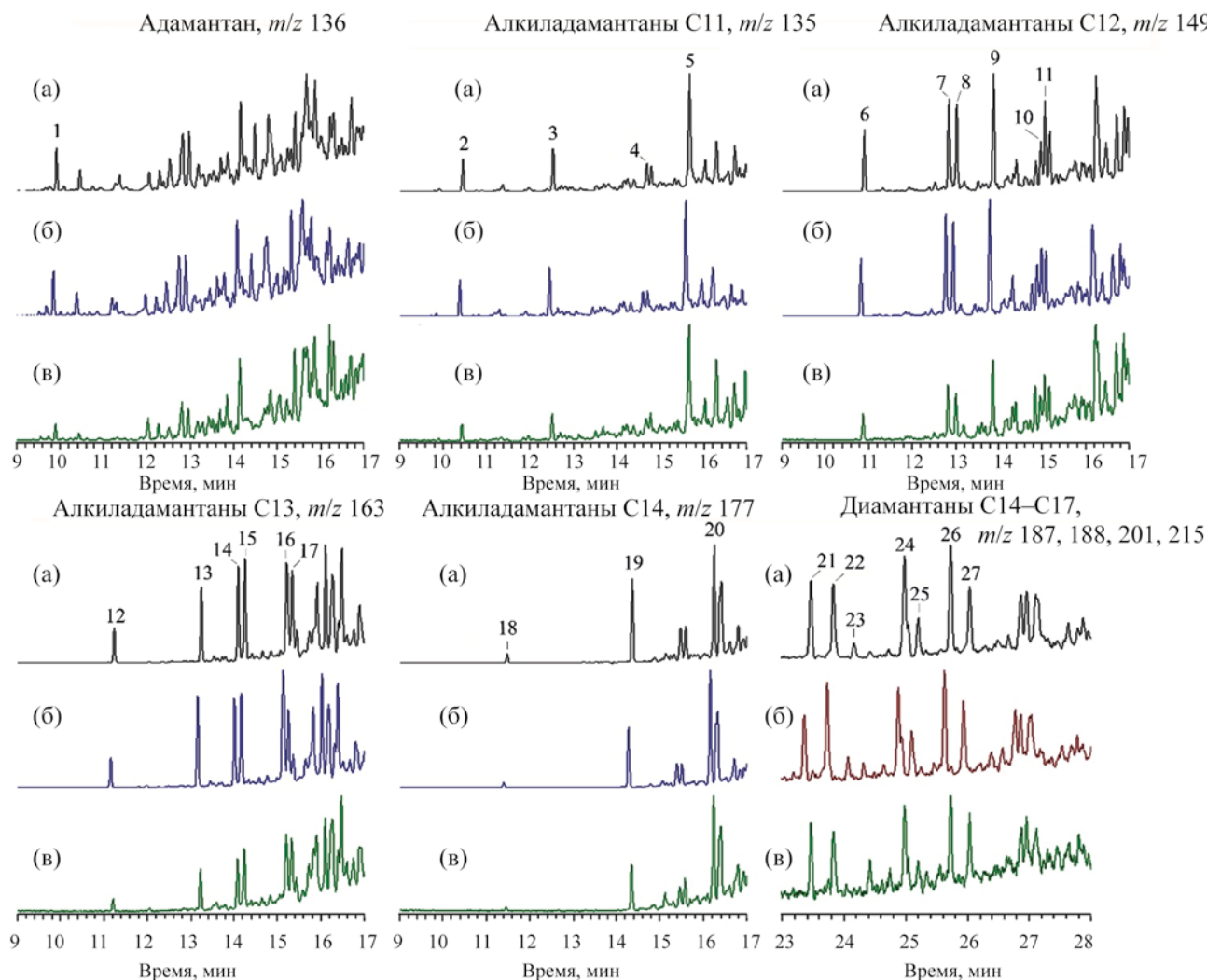
**Рис. 2.** Масс-хроматограммы групп парафино-нафтеновых УВ по полному ионному току (ТІС) и реконструированные по  $m/z$  85: (а) – нефть Нафталанского м/р; (б) – нефть ХМАО-1 м/р; (в) – нефть ХМАО-2 м/р.

только один изомер; кроме того, в образцах нефти месторождений.

Нафталанское и ХМАО-2 диметилдекалины С12 составляют основную долю УВ данной группы.

При изучении особенностей химического состава лечебной нефти Нафталанского месторождения применительно к ее лечебно-биологическим эффектам, в ряде работ [15, 18] акцентировано особое внимание на ее обогащенности производными

циклопентанопергидрофенантрена с короткими алкильными заместителями, к которым, в том числе, относятся стераны и прегнаны. Как видно из рис. 4, все сравниваемые нефти имеют одинаковый набор гомологов и изомеров стеранов и прегнанов с некоторыми отличиями в соотношениях индивидуальных компонентов. В целом все нефти характеризуются высокими значениями отношений диастеранов к регулярным стеранам (параметр DIA/REG C27  $\geq 0.5$ ), что с точки зрения геохимии,

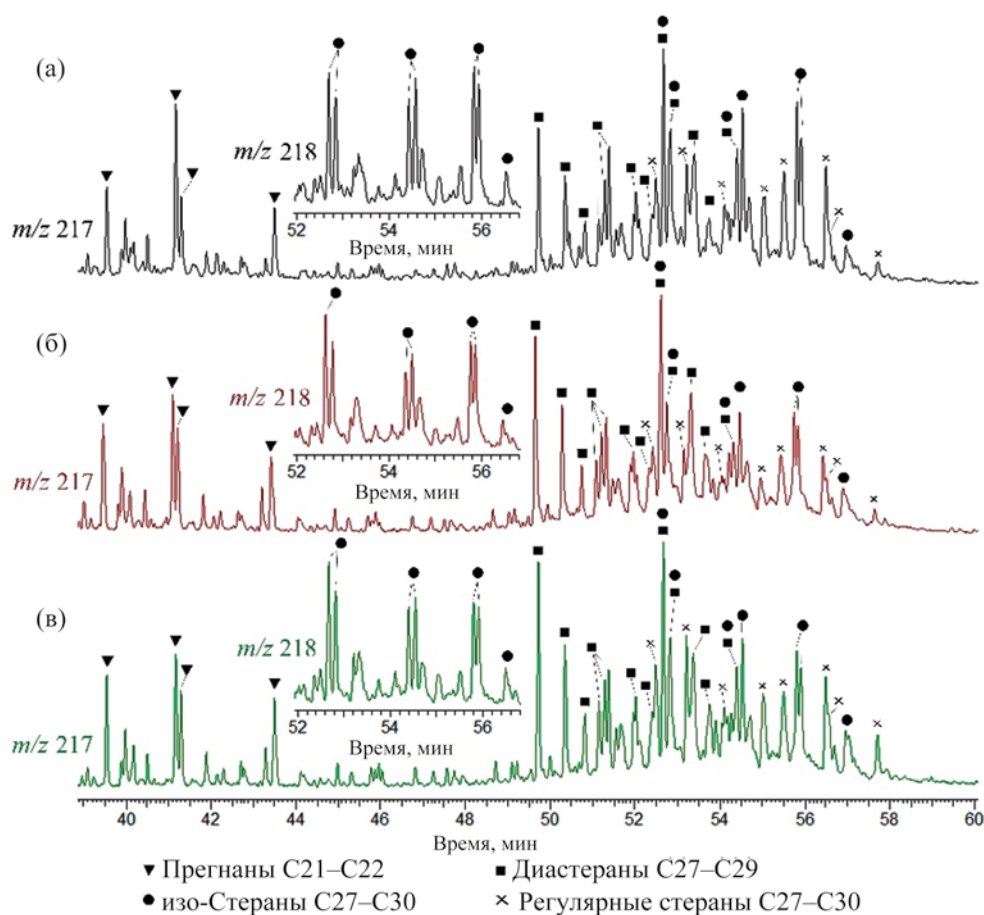


**Рис. 3.** Масс-фрагментогаммы идентифицированных адамантаноидов в составе нефти Нафталанского м/р (а), ХМАО-1 м/р (б) и ХМАО-2 м/р (в). 1 – адамантан; 2 – 1-метилаадамантан; 3 – 2-метилаадамантан; 4 – 1-этилаадамантан; 5 – 2-этилаадамантан; 6 – 1,3-диметилаадамантан; 7 – 1,4-диметилаадамантан (*cis*); 8 – 1,4-диметилаадамантан (*trans*); 9 – 1,2-диметилаадамантан; 10 – 2,4-диметилаадамантан; 11 – 1-этил,3-метилаадамантан; 12 – 1,3,5-триметилаадамантан; 13 – 1,3,6-триметилаадамантан; 14 – 1,3,4-триметилаадамантан (*cis*); 15 – 1,3,4-триметилаадамантан (*trans*); 16 – 1,2,6-триметилаадамантан; 17 – 1-этил,3,5-диметилаадамантан; 18 – 1,3,5,7-тетраметилаадамантан; 19 – 1,3,5,6-тетраметилаадамантан; 20 – 1,2,3,5-тетраметилаадамантан; 21 – диамантан; 22 – 4-метилдиамантан; 23 – 4,9-диметилдиамантан; 24 – 1-метил + 1,4-диметил + 2,4-диметилдиамантан; 25 – 4,8-диметил + триметилдиамантан; 26 – 3-метилдиамантан; 27 – 3,4-диметилдиамантан.

может указывать на глинистые нефтематеринские толщи [17].

В то же время для нефтей ХМАО прослеживается несколько более высокая доля гомологов стеранов C27 относительно C28 и C29 [17], что подтверждает преобладание в составе их исходного ОВ компонентов морского генезиса. Кроме того, в нефтях ХМАО заметна меньшая доля прегнанов относительно стеранов.

В составе терпанов всех нефтей идентифицирован одинаковый набор гомологов и изомеров (рис. 5,  $m/z$  191) с доминированием компонентов C23 и C24 (пики в средней части масс-фрагментогаммы на рис. 5,  $m/z$  191), однако образцы различаются соотношением низкомолекулярных гомологов C19–C23. Профили масс-фрагментогамм пентациклических терпанов (рис. 5,  $m/z$  191) наиболее похожи у образцов месторождений Нафталанское и ХМАО-1.



**Рис. 4.** Масс-фрагментогаммы стеранов C27–C30 и прегнанов C21–C22, идентифицированных в составе образцов нефти: (а) Нафталанского м/р; (б) ХМАО-1 м/р; (в) ХМАО-2 м/р.

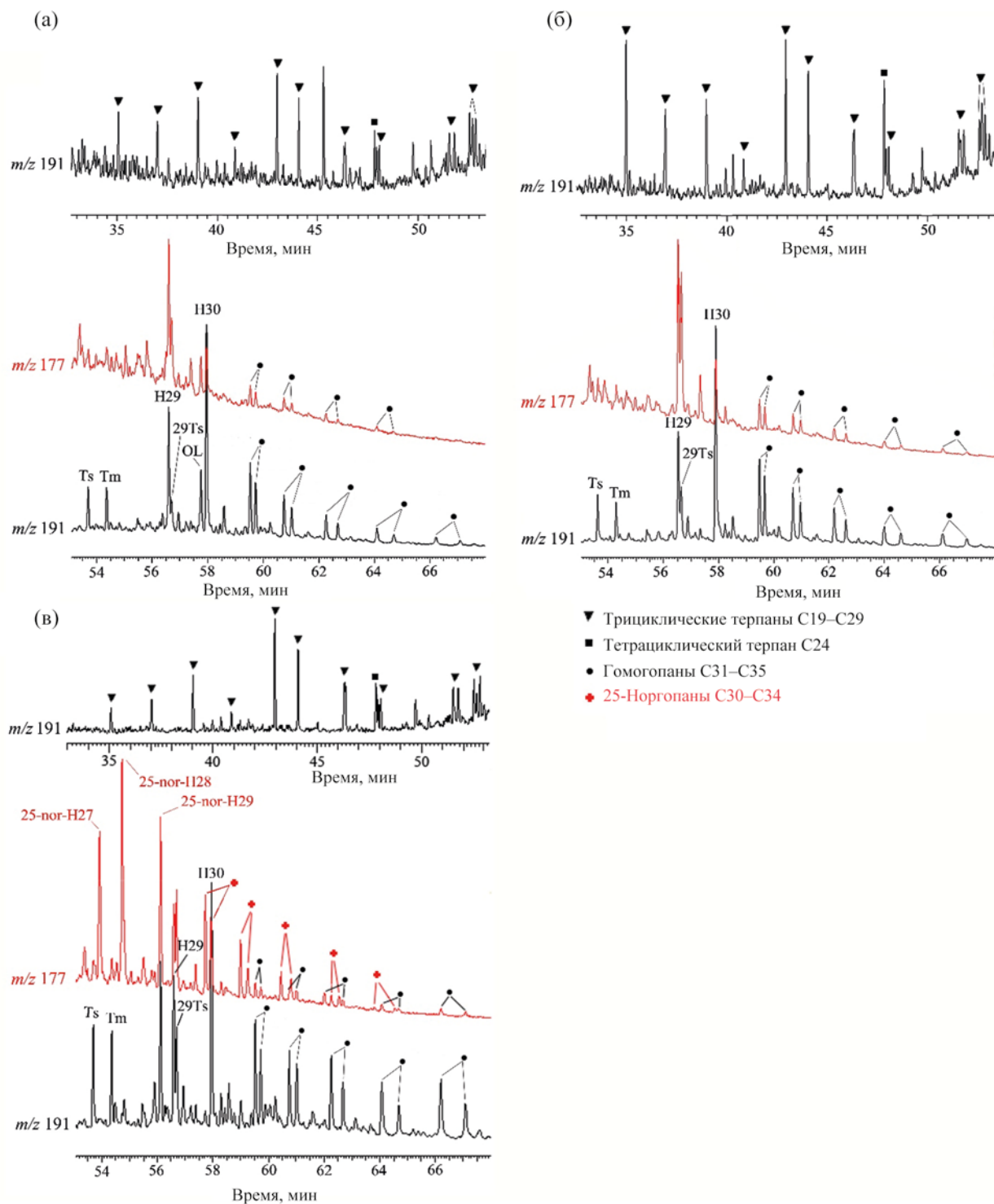
При этом только в нафталанской нефти зарегистрирован интенсивный пик олеанана – маркера наземной растительности, о присутствии которого ранее сообщалось в работе [20]. Наличие олеанана в данной нефти геохимически согласуется с преобладанием в ней пристана над фитаном и примерно равным содержанием стеранов C27 и C29.

Вместе с тем, только на масс-фрагментогамме  $m/z$  177 нефти месторождения ХМАО-2 обнаружена серия 25-норгопанов C27–C34 (рис. 5в,  $m/z$  177), которые могут отражать процессы микробного воздействия на состав нефти или особенности состава исходного ОВ нефти [11, 21]. С учетом отсутствия в данной нефти  $n$ -алканов и изопреноидов, в отличие от нефтей месторождений Нафталанское и ХМАО-1, можно предполагать ее большую степень микробиологического преобразования. Кроме

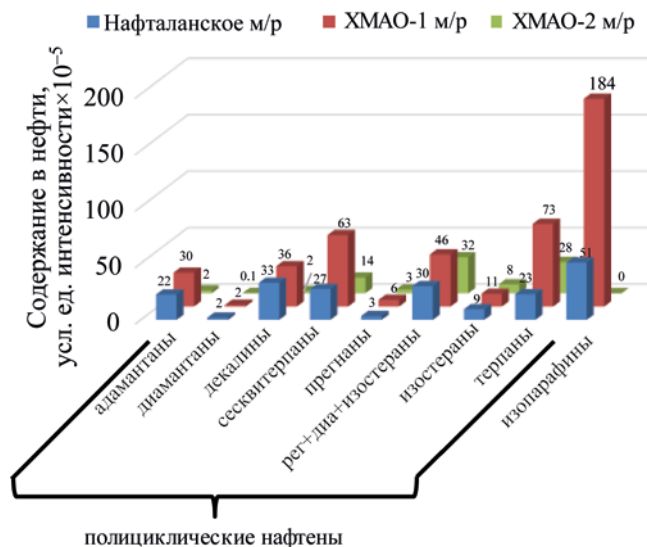
того, в распределении гомогпанов C31–C35 нефти ХМАО-2 выявлена повышенная доля эпимеров гомогпана C35.

*Сравнительная полуколичественная характеристика УВ состава.* В расчете на нефть (рис. 6) в образцах месторождений Нафталанское и ХМАО-1 полициклические нафтенy суммарно преобладают над изопарафинами, в нефти ХМАО-2, как было показано выше, изопарафиновые УВ не обнаружены.

В распределении отдельных классов нафтеновых УВ в нефти нафталанского месторождения количественно преобладают декалины и стераны, в нефти ХМАО-1 – терпаны и сесквитерпаны, в нефти ХМАО-2 – стераны и терпаны. Образец нефти месторождения ХМАО-1 выделяется повышенным содержанием всех рассмотренных классов УВ, и наиболее явно – изопарафинов и терпанов.



**Рис. 5.** Масс-фрагментогаммы терпанов: (а) – нефть Нафталанского м/р; (б) – нефть ХМАО-1 м/р; (в) – нефть ХМАО-2 м/р. Ts – 18 $\alpha$ (H)-22,29,30-триснорнеогпан; Tm – 17 $\alpha$ (H)-22,29,30-трисноргопан; H29 – 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-норгопан; 29Ts – 18 $\alpha$ (H)-30-норнеогпан; H30 – 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-гопан; 25-нор-H27 – 17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-25,28,30-трисноргопан; 25-нор-H28 – 17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-25,30-бисноргопан; 25-нор-H29 – 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-25-норгопан; OL – олеанан.



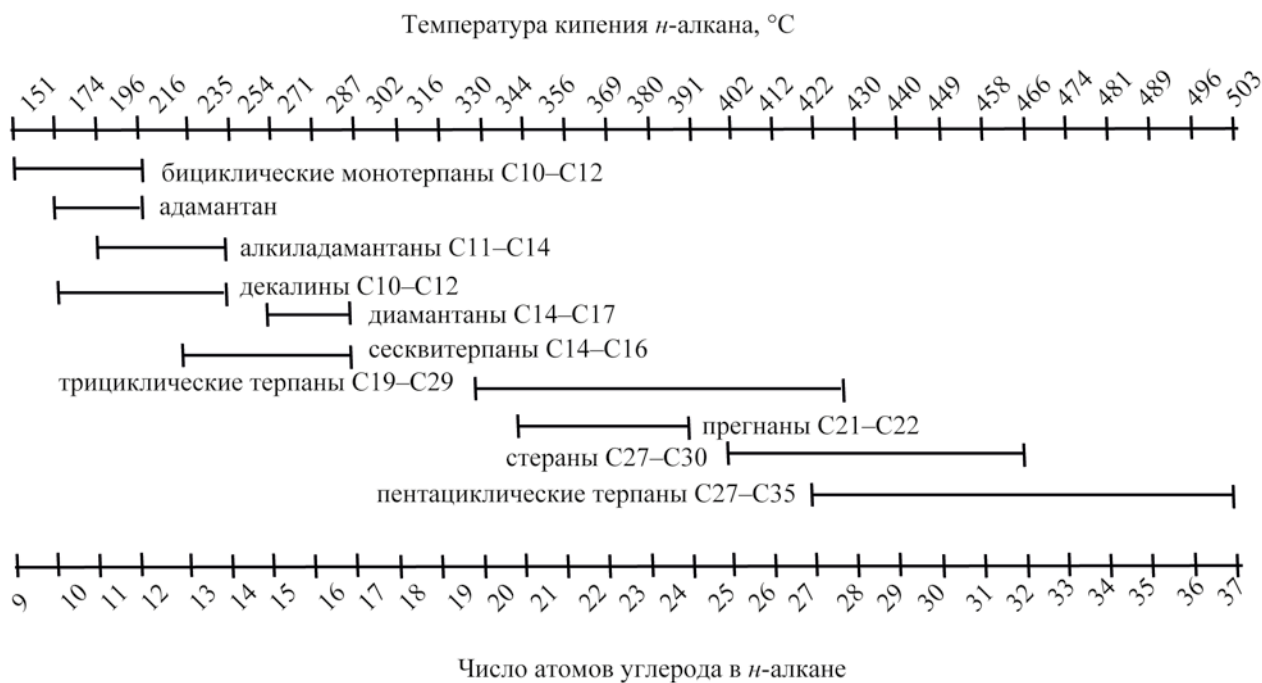
**Рис. 6.** Результаты сравнительной полуколичественной оценки содержания идентифицированных полицикло-нафтеных и парафиновых углеводородов в образцах нефти.

Повышенное содержание изопарафинов в нефти ХМАО-1 согласуется и с результатами определения парафина (см. раздел «Физико-химические параметры») – разница почти на порядок по срав-

нению с двумя другими образцами, а также с расчетами СГС. В нефти ХМАО-2 низкое содержание полициклических нафтеных C10–C16 (адамантоиды, декалины и сесквитерпаны) согласуется с результатами анализа ее фракционного состава – низкая доля бензиновой и керосиновой фракций, где преимущественно сконцентрированы данные классы УВ.

Количество адамтанов C10–C14 в расчете на нефть в образце ХМАО-1 выше, чем в нафталанской нефти на 1/3 и более чем на порядок, в сравнении с образцом ХМАО-2. По содержанию диамтанов, декалинов и изостеранов нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1 сопоставимы. В то же время образцы месторождений Нафталанское и ХМАО-2 схожи содержанием прегнанов, стеранов и терпанов.

По результатам имитированной дистилляции и хромато-масс-спектрометрии была получена информация о температурных интервалах выкипания, в которые попадают рассмотренные классы полициклических нафтеных УВ (рис. 7). Данные могут быть полезны в качестве ориентира для выделения узких целевых УВ фракций (при разгонке на лабораторной ректификационной колонне)



**Рис. 7.** Температурные границы выхода при ректификации и газохроматографические интервалы элюирования отдельных классов нафтеных УВ.

с последующей их деароматизацией и получения в конечном итоге целевых нефтяных фракций, которые могут быть исследованы по отдельности или в виде заданных композиций с целью оценки потенциальных бальнеологических свойств.

### Молекулярный состав ароматической группы

Поиск по алкилбензолам показал их отсутствие во всех образцах; при этом в нефти Нафталанского месторождения зарегистрированы отдельные соединения с интенсивными фрагментными ионами  $m/z$  91, 104, 117 и молекулярными ионами с диапазоном  $m/z$  от 160 до 202 при гомологической разнице 14 а.е.м, что, вероятно, может соответствовать гибридным нефтяно-ароматическим углеводородным структурам с 12–14 атомами углерода в молекуле.

Среди биароматических УВ во всех нефтях идентифицированы нафталин (на следовом уровне), метил-, диметил- и триметилнафталины. В составе нефти Нафталанского месторождения данных соединений в 6.2 раза больше, чем в нефти месторождений ХМАО-1 и почти на порядок больше, чем ХМАО-2.

Нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1 характеризуются схожим относительным распределением диметилфенантронов ( $m/z$  206) и диметилдibenзтиофенов ( $m/z$  212), тогда как в соотношениях отдельных изомеров метилфенантронов ( $m/z$  192) и метилдibenзтиофенов ( $m/z$  198) выявлены существенные различия. Количественно УВ фенантронового ряда в нефтях месторождений Нафталанское и ХМАО-1 составляют основную долю группы ароматических соединений (в 1.5 и в 2.4 раза превышают сумму всех остальных ароматических соединений соответственно).

Моно- и триароматические стероиды представлены одинаковым набором соединений во всех трех нефтях, наибольшее содержание их зарегистрировано в нефти ХМАО-2 (54% от суммы идентифицированных ароматических соединений).

Пирен и метилпирены обнаружены во всех исследованных нефтях. В образцах месторождений Нафталанское и ХМАО-1 идентифицированы хризен и четыре изомера метилхризена, тогда как в нефти ХМАО-2 – только хризен и один изомер метилхризена. Суммарное содержание хризенов и

пиренов в образцах месторождений Нафталанское и ХМАО-1 близко и почти в 2 раза превышает таковое в нефти месторождения ХМАО-2.

В нефти месторождения Нафталанское также обнаружены неидентифицированные полиароматические соединения, предположительно с 4–5 бензольными кольцами, по масс-хроматограммам  $m/z$  252 и  $m/z$  266, тогда как в нефтях ХМАО – только компоненты с  $m/z$  252.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты сравнительного исследования физико-химических характеристик, молекулярного, структурно-группового, группового и фракционного составов высоковязких нефтей ХМАО показывают перспективность их дальнейшего изучения для целей практического здравоохранения в качестве аналогов лечебной нафталанской нефти.

В составе парафино-нефтяных групп нефтей месторождений ХМАО и Нафталанского обнаружен схожий набор нефтяных УВ (адамантаноиды, декалины, прегнаны, стераны, терпаны), которые, предположительно, обуславливают бальнеологическое действие нафталанской нефти.

Состав ароматических групп, потенциально обладающих токсическим действием на организм человека, также близок для образцов нефтей ХМАО и Нафталанского месторождения. Поскольку токсичность, связанная с концентрацией и составом ароматических соединений нафталанской нефти низкая (при наружном применении), можно предположить относительную безопасность нефтей ХМАО при аналогичном использовании.

По результатам имитированной дистилляции и хромато-масс-спектрометрии, определены температурные границы для ректификационного выделения целевых фракций из нефтей с последующей их деароматизацией и дальнейшего тестирования полученных продуктов в медицинской практике.

Кроме того, сырая нефтяная продукция скважин высоковязкой нефти месторождения ХМАО-1, богатая природными эмульгаторами, является устойчивой водонефтяной эмульсией природного происхождения и может быть использована аналогично применяемому в санаторно-курортных организациях продукту «НАФТИН», который представляет собой водонефтяную эмульсию для ванн и аппли-

каций, приготовленную из сырой нафталанской нефти (10%), эмульгаторов и дистиллированной воды.

Подводя итог, следует отметить, что детализированные данные по составу нефтяных нефтей покурской свиты месторождений ХМАО получены впервые. Установленная близость большинства исследованных параметров нефтей ХМАО и Нафталанского месторождений открывает возможности для альтернативного способа использования высоковязких нефтей покурской свиты в медицине и косметологии с учетом объемов нефтяной нефти, добываемых в настоящее время на месторождениях Западной Сибири на территории ХМАО.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Вторушина Элла Александровна, к.х.н., зав. лаб., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3068-7603>

Кульков Михаил Григорьевич, зав. лаб., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1784-6315>

Салахидинова Гульмира Темиргановна, к.г.-м.н., с.н.с., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4055-6831>

Бутырин Роман Иванович, вед. инженер, аспирант, ORCID: <http://orcid.org/0009-0006-5897-7182>

Алиев Азим Энверович, инженер 1-ой категории, ORCID: <http://orcid.org/0009-0009-3220-4562>

Нигаметзянов Ильнар Ринатович, инженер 1-ой категории, аспирант, ORCID: <http://orcid.org/0009-0005-7187-421X>

Вторушин Максим Николаевич, к.б.н., зав. лаб., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6368-5842>

Яковлев Максим Юрьевич, д.м.н., зам. директора, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5260-8304>

Копытов Андрей Григорьевич, к.т.н., директор, ORCID: <http://orcid.org/0009-0002-9525-2106>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К. Геология нефти и газа Западной Сибири. М.: Недра, 1975. 680 с.
2. Нестеров И.И., Каширцев В.А., Меленевский В.Н. Адамантаны в нефтях сеноманских отложений Западной Сибири // Горные ведомости. 2011. № 5. С. 82–88.
3. Фурсенко Е.А., Нестеров И.И., Меленевский В.Н., Головкин А.К., Певнева Г.С., Чалая О.Н., Каширцев В.А., Шевченко Н.П. Нафтеносы нефти Сибири // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2014. Т. 2. № 1. С. 188–194.
4. Альбанова В.И., Белоусова Т.А. Нафталанская нефть и ее применение в медицине // Альманах «Ретиноиды». 2007. № 27. С. 19–29.
5. Алиев Н.Д., Тагдиси Д.Г., Мамедов Я.Д. Механизм терапевтического действия нафталана. Баку: Азернешр, 1983. 191 с.
6. Роган О.А., Бадалов Н.Г. Новая технология нафталанотерапии в реабилитации больных гонартрозом // Физиотерапевт. 2011. № 7. С. 24–29.
7. Бадалов Н.Г., Эфендиева М.Т., Голубева В.В. Влияние магнитотерапии и нафталана на клиническое течение гастроэзофагеальной рефлюксной болезни с сопутствующей бронхиальной астмой // Физиотерапия, бальнеология и реабилитация. 2017. Т. 16. № 1. С. 25–31. <https://doi.org/10.18821/1681-3456-2017-16-1-25-31>
8. Антипина М.И., Дегтярев Д.С. Нафтеносы углеводороды с угловым магнитным моментом Западной Сибири // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Межд. симп. им. акад. М.А. Усова студ. и мол. уч., посв. 130-л. со дня рождения проф. М.И. Кучина, Томск, 3–7 апреля 2017 г. 2017. Т. 1. С. 200–201.
9. Салахидинова Г.Т., Кульков М.Г., Вторушина Э.А. Повышение достоверности оценки степени катагенеза органического вещества баженовской свиты путем комплексирования пиролитических и молекулярных параметров (в пределах северо-западной части территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры) // Геология нефти и газа. 2022. № 6. С. 85–98. <https://doi.org/10.31087/0016-7894-2022-6-85-98>
10. Wang Z., A.S. Stout, Fingas M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification // Environmental Forensics. 2006. № 7. P. 105–146. <https://doi.org/10.1080/15275920600667104>
11. Kashirtsev V.A., Nesterov I.I., Melenevskii V.N., Fursenko E.A., Kazakov M.O., Lavrenov A.V. Biomarkers and adamantanes in crude oils from cenomanian deposits of northern West Siberia // Russian Geology and Geophysics. 2013. V. 54. № 8. P. 958–965. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2013.07.012>

12. *Khetsuriani N., Tsitsishvili V., Topuria E., Chkhaidze M., Mchedlishvili I.* Chemical typification and genetic criteria for the composition of georgian petroleum // World Science. 2020. V. 1. № 5(57). P. 35–43. [https://doi.org/10.31435/rsglobal\\_ws/31052020/7074](https://doi.org/10.31435/rsglobal_ws/31052020/7074)
13. *Мурадов А.Н., Анисимов А.В.* Химический состав лечебной нафталанской нефти // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. № 3. С. 226–229.
14. *Полякова Л.П., Джафаров С.И., Адигезалова В.А., Мовсумзаде Э.М.* Химический состав и свойства нефтей различных горизонтов Нафталанского месторождения. Уфа: Реактив, 2001. 124 с.
15. *Адигезалова В.А.* Сравнительный анализ лечебной нафталанской нефти, ее фракций и различных промышленных нефтей // НефтеГазоХимия. 2016. № 3. С. 31–35.
16. *Хотынцева Л.И., Сафонова Г.И.* Структурно-групповой анализ керосиновых, масляных и смолистых фракций нефтей // В сб «Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие» / Под ред. А.И.Богомолова, М.Б. Темяно, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра. 1984. С. 156–167.
17. *Петров А.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
18. *Полякова Л.П., Джафаров С.И., Адигезалова В.А., Мовсумзаде Э.М.* Химический состав и свойства нефтей различных горизонтов Нафталанского месторождения. Уфа: Гос. издательство научно-технической литературы «Реактив, 7», 2001. 124 с.
19. *Самедова Ф.И.* Нефти Азербайджана. Баку: Элм, 2011. 412 с.
20. *Бабаев Ф.Р., Мартынова Г.С., Максакова О.П., Нанаджанова Р.Г.* Нефть месторождения Нафталан // Геология нефти и газа. 2018. № 5. С. 87–94. <https://doi.org/0.31087/0016-7894-2018-5-87-94>
21. *Peters K.E., Moldowan J.M., Maccafrey M.A., Fago F.J.* Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics // Organic Geochemistry. 1996. V. 24. № 8–9. P. 765–783. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00086-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00086-1)