

УДК 543.51+553.982.2

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЕЙ ВОЛГО-УРАЛЬСКОГО НЕФТЕГАЗОНОСНОГО БАССЕЙНА РАЗЛИЧНЫМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2025 г. М. Б. Смирнов¹, Н. А. Ванюкова¹, Ж. Е. Старкова¹, Ю. С. Глязнецова²,
А. Ю. Канатьева^{1,*}, Р. С. Борисов^{1,3}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

² ФИЦ Якутский научный центр СО РАН, Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, 677007 Россия

³ ВО Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева», Москва, 125047 Россия

E-mail: kanateva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 19.08.2024

После доработки 30.09.2024

Принята к публикации 30.10.2024

Методами двумерной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, масс-спектрометрии ультравысокого разрешения с ионизацией электрораспылением и фотоионизацией при атмосферном давлении изучен состав серосодержащих соединений представительного набора нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна. Установлено, что серосодержащие ароматические соединения имеют большой набор изомеров по положениям алкильных заместителей. На основе данных корреляционного анализа распределения интенсивностей пиков ионов серосодержащих в масс-спектрах фотоионизации при атмосферном давлении высказано предположение о различных путях образования разных классов веществ, имеющих в своем составе атомы серы. Показано, что эти соединения можно разбить на четыре группы, объединенные схожими механизмами формирования и исходными веществами.

Ключевые слова: нефть, серосодержащие соединения, масс-спектрометрия, двумерная газовая хроматография, ионизация электрораспылением, фотоионизация при атмосферном давлении.

DOI: 10.53392/27823857-2025-5-1-13; EDN: QCNWZN

Несмотря на широкомасштабные усилия по переходу на возобновляемое сырье для производства моторных топлив, нефть остается их основным источником [1]. Помимо углеводородов, нефть содержит различные гетероатомные соединения, включая их наиболее распространенный тип — серосодержащие вещества [2]. Структура таких соединений крайне разнообразна и включает в себя алифатические, алициклические ароматические вещества. Сгорание соединений этого класса в составе моторных топлив приводит к выделению оксида серы, который представляет угрозу для окружающей среды и здоровья человека [3]. Поэтому содержание серы в моторных топливах строго регламентируется, а соответствующие нормы постоянно снижаются [4]. Еще одним негативным фактором является возможное повреждение оборудования нефтеперерабатывающих заводов продуктами превращений таких веществ [5].

По мере истощения месторождений легких мало-сернистых нефтей добыча их высокоплотных ана-

логов приобретает все большее значение. При этом большая часть таких нефтей содержит значительное количество соединений серы — в настоящий момент около 69% добываемой нефти относится к средне- и высокосернистым сортам [1]. Особенно остро стоит эта проблема в нашей стране, где крупнейшие нефтегазоносные бассейны Волго-Урала и Западной Сибири в основном состоят из залежей со средним (0.61–1.80 мас%) и высоким содержанием (>1.81 мас%) серы [6].

Для снижения содержания серосодержащих соединений используют различные технологии десульфуризации нефтей и их фракций, включая каталитическое гидрооблагораживание [7], окисление [8] и другие технологии [9]. При этом эффективность обессеривания напрямую зависит от строения серосодержащих соединений и в зависимости от используемого метода падает по мере перехода от алифатических к ароматическим и полиароматическим соединениям [10], при включении серы в аромати-

ческий цикл или наличия заместителей в соседних к атому серы положениях [11]. Таким образом, изучение и описание строения серосодержащих соединений играет ключевую роль в оптимизации процессов их удаления.

Важную роль детектирование аналитов такого рода играет и в решении геохимических задач. В настоящее время считается, что образование серосодержащих соединений связано главным образом с жизнедеятельностью сульфатредуцирующих бактерий, преобразовывавших неорганические сульфаты в гораздо более реакционноспособный сероводород и другие продукты восстановления [12]. Их присоединение по двойным связям изопреноидов приводило к образованию тиолов, дегидрирование которых в ходе нефтегенеза продуцирует тиофены и более высокомолекулярные ароматические соединения серы [13]. Таким образом, серосодержащие соединения могут являться маркерами сероводородного отравления бассейна седиментации.

Однако описаны и альтернативные пути образования таких веществ. Например, образование дибензотиофенов может происходить в результате прямого взаимодействия бифенилов с элементарной серой в различных каталитических условиях [14]. Аналогичные процессы протекают при реакции ароматических соединений с пиритом [15]. В работе [16] описано образование бензотиофенов, дибензотиофенов и нафтодибензотиофенов в результате взаимодействия с элементарной серой модельных смесей углеводородов, включающих изопреноиды, бифенилы и фенилнафтадины, с элементарной серой при нагревании. Очевидно, что возможны и иные пути формирования серосодержащих веществ.

Высокая стабильность ароматических соединений серы позволяет использовать их в качестве геохимических маркеров. При этом главным образом используют признак зрелости нефтей на основе соотношения содержания метилзамещенных бензотиофенов [17], однако в качестве маркеров могут использоваться и другие классы серосодержащих соединений. Например, в работе [18] было показано, что ранее не описанные 1,1,4а,6-тетраметил-9-алкил-1,2,3,4,4а,9b-гексгидродибензо[b,d]тиофены связаны с превращениями каротиноидов. Соотношение содержания дибензотиофенов и бензонафтотиофенов может применяться для изучения процессов миграции нефтей [19].

Сложность состава нефтей и разнообразие строения серосодержащих соединений безусловно затрудняют их детектирование. Для решения этих задач возможно использование хроматографических методов разделения в сочетании с сероселек-

тивными детекторами [20]. Однако, несмотря на очень высокую чувствительность таких способов анализа, их информативность в отношении строения детектируемых соединений невелика. Поэтому наибольшей популярностью при обнаружении и установлении строения таких аналитов пользуются различные масс-спектрометрические методы анализа [21].

В целом применяемые масс-спектрометрические подходы можно разделить на две группы. Первая из них связана с использованием газовой хроматографии (ГХ) в сочетании с различными методами ионизации, главным образом ионизации электронами (ИЭ) [22]. При этом традиционная газохромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), подразумевающая использование только одной хроматографической колонки, не способна обеспечивать разделение всего разнообразия компонентов нефтей. Поэтому все большую популярность приобретает двумерная газовая хроматография с масс-селективными детекторами (ГХхГХ-МС), позволяющая достигать гораздо лучшего разделения соединений различных классов [23]. За счет этого удается детектировать и идентифицировать соединения, которые методом ГХ-МС обнаруживать не удается [24].

Главное ограничение применения методов газовой хроматографии — необходимость перевода аналитов в газовую фазу в инжекторе хроматографа. Это не позволяет детектировать полярные и труднолетучие неполярные аналиты, включая соединения серы. Для решения этой проблемы используется вторая группа масс-спектрометрических подходов — «мягкие» методы генерации ионов и масс-анализаторы сверхвысокого разрешения, обеспечивающие разделение изобарных ионов [25]. При этом в зависимости от метода ионизации возможно как прямое детектирование серосодержащих соединений, например, с помощью фотоионизации при атмосферном давлении (ФИАД) [26], так и анализ продуктов их дериватизации с помощью ионизации электрораспылением (ИЭР) [27].

Несмотря на бурное развитие петролеомики, современные аналитические подходы к изучению состава нефтей, добываемых в России, применяются достаточно редко. Поэтому в нашей работе мы использовали наиболее актуальные подходы — ГХхГХ-МС, масс-спектрометрию ультравысокого разрешения с ИЭР и ФИАД для изучения состава серосодержащих соединений (ССС) нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна. В набор исследованных образцов вошли представители всего диапазона возрастов коллекторов этой провинции: от отложений воробьевского горизонта среднего девона до отложений пермского периода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были изучены нефти, представленные в табл. 1. Для дериватизации нефтей использовали деканол (99.5%, Aldrich Chemical Co., Бельгия), силиконовую жидкость на основе полидиметилсилоксана ПМС-100 (Реахим, кинематическая вязкость 100 сСт), трифторметансульфокислоту (99%, Fluorochem, Великобритания), ледяную уксусную кислоту (99,7%, Rapraec, Испания). В качестве растворителей использовали толуол (х.ч., Химмед, Россия), гептан (х.ч., Химмед, Россия) и ацетонитрил (HPLC grade, Honeywell, США).

Деасфальтизацию нефтей проводили путем добавления гептана к сырой нефти (3 : 1 v/v) с последующим центрифугированием (5000 об/мин, 10 мин). Для получения S-метил и S-децилсульфониевых солей серосодержащих соединений использовали ранее описанные методики [28, 29].

Анализ нефтей методом ГХхГХ-МС проводили с использованием прибора Leco Pegasus® BT 4D (Leco Corp., США), оснащенного газовым хроматографом Agilent 7890A со встроенной второй печью и системой модуляции потока FLUX™. Первая колонка — Restek Rxi-17Sil MS (полярная фаза, 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм), вторая колонка — Restek Rxi-5Sil MS (слабополярная фаза, 2 м, внутренний диаметр 0.1 мм, толщина пленки 0.1 мкм). В качестве газа-носителя использовали гелий при постоянной скорости потока 1.5 мл/мин. Температурную программу основной печи начинали с изотермы в 40°C в течение 10 мин, а затем повышали до 270°C со скоростью 3°C/мин. Период модуляции составлял 6.0 с, температуру второй печи поддерживали на уровне +7°C выше основной печи. Режим работы масс-спектрометрического детектора: иониза-

ция электронами (70 эВ), температура источника ионов — 250°C, масс-спектры регистрировали в диапазоне масс от 45 до 500 Да, используя скорость сбора данных 100 Гц и частоту извлечения 30 кГц. В инжектор газового хроматографа вводили 1 мкл раствора, полученного в результате деасфальтизации нефти. Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения Leco ChromaTOF версии 5.51, обнаружение пиков проводили с установленным отношением сигнал/шум (С/Ш) 50 : 1, соединения идентифицировали с помощью базы данных масс-спектров NIST20 и общих закономерностей фрагментации в условиях ионизации электронами (ИЭ).

Изучение состава ССС методом ИЭР и ФИАД проводили с помощью масс-спектрометра ID-X (Thermo Scientific, США) с масс-анализатором на основе орбитальной ионной ловушки, с разрешающей способностью 480 000 (FWHM, при m/z 200). Прибор был оснащен источником ионов Ion Max, эксплуатируемого либо в конфигурации ИЭР, либо ФИАД. Калибровку шкалы массы проводили ежедневно с использованием стандартной смеси Pierce (Thermo Scientific, Уолтем, США) в соответствии с рекомендациями производителя для обеспечения долгосрочной точности измерения массы <3 частей на миллион. Во всех экспериментах использовались следующие параметры источника ионов: температура десольватационного капилляра 250°C, напряжение S-линзы 55 усл. ед., расход завесного газа (азота) 2 отн. ед., давление формирующего и вспомогательного газа (азота) 25 и 5 psi соответственно. Сканирование положительных ионов в диапазоне m/z 100–1000. Ввод образца в источник ионов проводили путем впрыска раствора продуктов дериватизации (5 мкл) в уксусной кислоте (0.1 мг/г) или нефти в толуоле (0.2 мг/г) в поток растворителя

Таблица 1. Нефти, исследованные в работе

№ п.п.	Месторождение	Возраст	Скважина	Глубина, м		Общее содержание серы, мас.%
				от	до	
1	Ишимбайское	P	7/19	—	—	2.7
2	Арланское	C _{2m}	880	811	880	2.7
3	Арланское	C _{2ksh}	7687	—	—	2.8
4	Ромашкинское	C _{2b}	37934 г	899	1278	3.6
5	Чутурско-Киенгопское	C _{2b}	15	1233	1245	2.5
6	Ромашкинское	D _{3dm}	22712	1462	1467	5.2
7	Ромашкинское	D _{3psh}	23054	1752	1756	1.9
8	Туймазинское	D _{2mul}	1600	—	—	1.9
9	Бавлинская	D _{2vr}	2464	1894.5	1898	1.8

(ацетонитрил в случае ИЭР, толуол в случае ФИАД). Для первичной обработки данных использовали программное обеспечение Thermo Xcalibur 4.2.

Общее содержание серы в исследованных нефтях определяли с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора Спектроскан SE по методике, изложенной в ГОСТ 32139-2019 (ASTM D4294-16).

Расчет коэффициентов корреляции Спирмена и частных (парциальных) коэффициентов корреляции проводили согласно [30], а уровней статистической значимости согласно [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных ГХхГХ-МС показывает наличие большого набора ССС. Основная часть идентифицированных веществ относится к алкил-замещенным

бензотиофенам (БТ) и дибензотиофенам (ДБТ). При этом обращает на себя внимание большое разнообразие изомеров этих соединений (см. Дополнительные материалы, рис. Д1, Д2). Так, например, при анализе нефти Арланского месторождения (2) было обнаружено 26 БТ, имеющих шесть атомов углерода в боковых цепях (табл. 2). При установлении строения заместителей в детектируемых анализах мы опирались на характеристичные процессы распада алкилзамещенных ароматических соединений, приводящие к образованию аналогов бензильных карбокатионов. Следует, однако, отметить, что с ростом числа заместителей увеличивается вероятность перегруппировочных процессов с миграцией атома водорода, что затрудняет приписание строения. Разнообразие строения изомерных молекул приводит к тому, что, несмотря на общее высокое содержание ССС, концентрации соединений с большим числом

Таблица 2. Обнаруженные при анализе нефти Арланского месторождения (2) бензотиофены, имеющие шесть атомов углерода в боковых цепях

№ п/п	Время выхода соединения на первой колонке, мин	Время выхода соединения на второй колонке, с	Число заместителей				
			метил	этил	пропил	бутил	пентил
1	60.4	2.655	2	0	0	1	0
2	60.5	2.595	3	0	1	0	0
3	60.7	2.690	1	0	0	0	1
4	60.8	2.627	3	0	1	0	0
5	61.0	2.589	3	0	1	0	0
6	61.0	2.691	2	0	0	1	0
7	61.3	2.681	3	0	1	0	0
8	61.4	2.702	2	0	0	1	0
9	61.6	2.716	1	0	0	0	1
10	61.9	2.596	3	0	1	0	0
11	62.4	2.714	2	0	0	1	0
12	62.5	2.692	2	0	0	1	0
13	62.5	2.730	1	0	0	0	1
14	62.6	2.669	3	0	1	0	0
15	62.7	2.675	3	0	1	0	0
16	62.9	2.684	2	0	0	1	0
17	63.0	2.665	3	0	1	0	0
18	63.1	2.715	1	0	0	0	1
19	63.4	2.649	2	2	0	0	0
20	63.5	2.710	2	2	0	0	0
21	63.6	2.743	2	0	0	1	0
22	63.7	2.739	2	2	0	0	0
23	64.0	2.707	2	0	0	1	0
24	64.1	2.777	1	0	0	0	1
25	64.2	2.818	2	0	0	1	0
26	65.4	2.680	2	0	0	1	0

атомов углерода в боковых цепях оказываются ниже пределов обнаружения.

Как уже было отмечено во введении, ограничения газовой хроматографии не дают возможности использовать этот метод для характеристики всего набора ССС. Для решения этой задачи в нашей работе было опробовано три альтернативных метода на основе масс-спектрометрии со сверхвысоким разрешением и «мягкими» методами ионизации. Первые два основывались на применении ранее описанных способов получения производных серосодержащих веществ в результате их взаимодействия с полидиметилсилоксановой жидкостью [22] и деканолом [23] в присутствии трифторметансульфоновой кислоты. Такая дериватизация позволяет получать производные со связанным зарядом, которые могут быть детектированы с помощью ИЭР. Альтернативой этим подходам выступила масс-спектрометрия ФИАД, которая позволяет ионизировать целевые соединения напрямую, без получения производных, с образованием соответствующих молекулярных ион-радикалов.

Сравнение полученных результатов для нефти месторождения Ромашкинское 4 показало, что наибольшее число соединений было ионизировано с использованием ФИАД (рис. 1). Несмотря на то, что в условиях этого метода эффективность ионизации должна зависеть от числа ароматических колец в молекуле, существенной разницы в относительных

интенсивностях пиков ионов соединений с различным числом эквивалентов двойных связей (DBE) в масс-спектрах ИЭР и ФИАД не наблюдается. По-видимому, это связано с небольшим вкладом полиароматических соединений серы в общий состав ССС. Поэтому для дальнейших исследований в качестве метода ионизации использовали ФИАД.

Анализ полученных данных для всех изученных нефтей показывает, что использование ФИАД позволяет детектировать широкий набор ССС с числом эквивалентов двойных связей DBE от 2 до 15. Основной вклад в суммарный ионный ток дают вещества с DBE 6 (БТ), DBE 7 и DBE 9 (ДБТ) (табл. 3). При этом в случае БТ регистрируются соединения, имеющие в своем составе вплоть до 22 атомов углерода в боковых цепях, а в случае ДБТ — до 18. Очевидно, что обнаружение значительной части этих соединений с помощью методов на основе газовой хроматографии невозможно.

Несмотря на то, что зависимости доли в суммарном ионном токе от величины DBE для различных нефтей оказались в целом близки для всех изученных образцов, наблюдаются и значимые различия. На рис. 2 представлены наиболее различающиеся варианты этих зависимостей для нефтей, представляющих доманиковые отложения (6) и воробьевский горизонт среднего девона (9). Нефть 6 имеет бимодальное распределение интенсивностей с главным максимумом на БТ. В нефти из наиболее древних

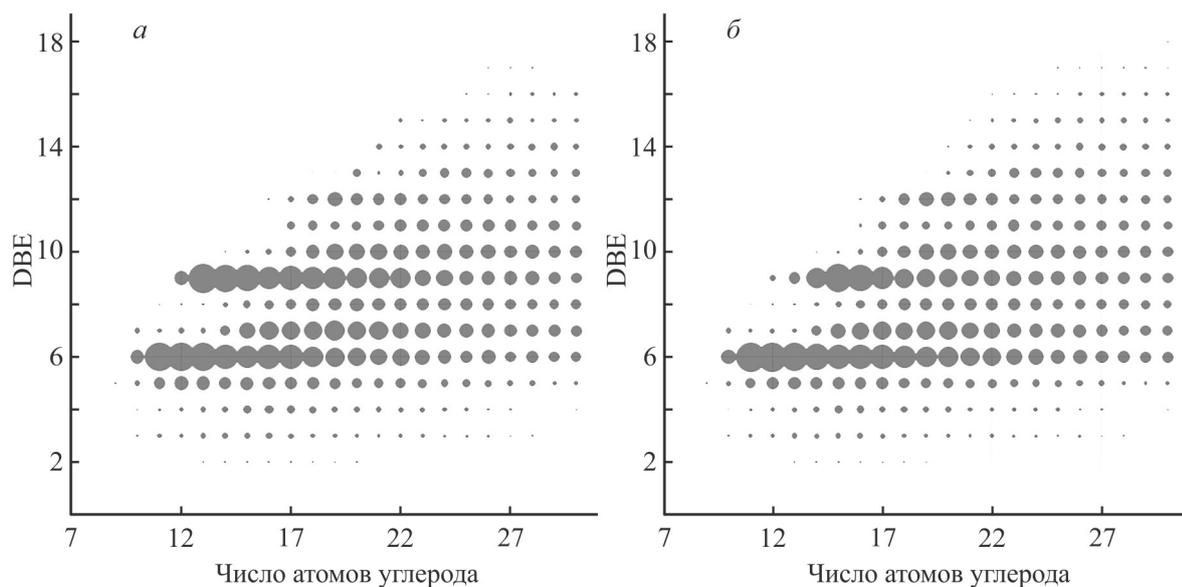
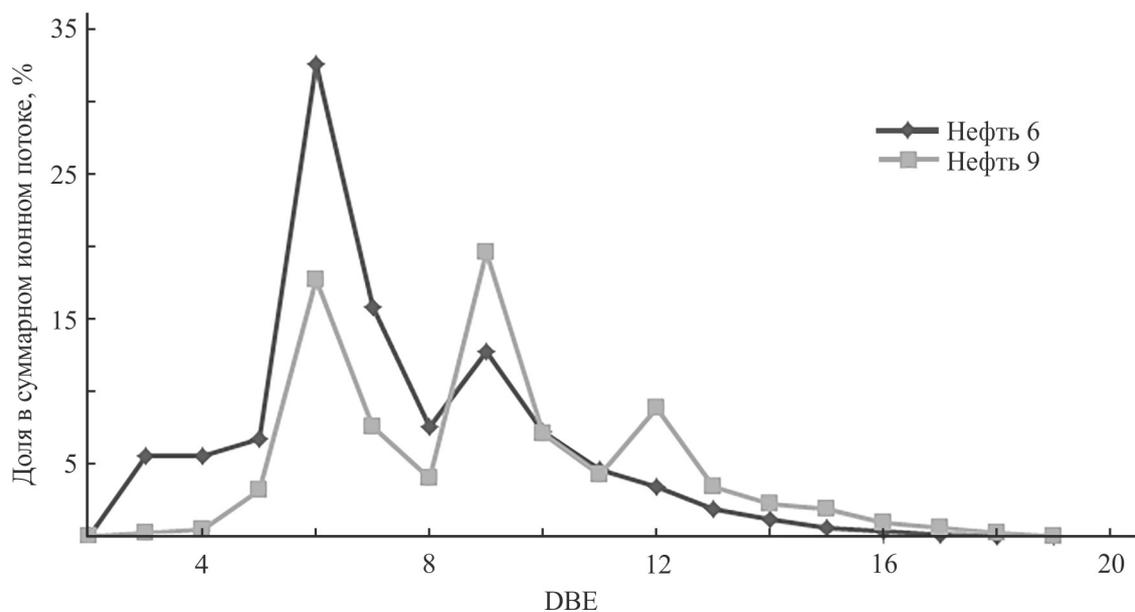


Рис. 1. Интенсивности пиков ионов соединений в зависимости от числа атомов углерода в их составе и эквивалентов двойных связей (DBE) в масс-спектрах продуктов дериватизации деканолом (а) и ФИАД (б) нефти 4. Соотношения интенсивностей пропорциональны соотношению радиусов кругов; в случае масс-спектра ионизации с электрораспылением (ИЭР) массовые числа ионов пересчитаны на молекулярные ион-радикалы исходных соединений.

Таблица 3. Доли ионного тока соединений различных классов в суммарном ионном токе серосодержащих соединений, %

DBE	Образцы нефти								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	0.14	0.26	0.21	0.40	0.54	0.00	0.07	0.04	0.00
3	1.38	1.87	2.66	2.46	5.47	5.50	1.13	0.65	0.17
4	1.93	2.54	3.05	2.87	5.69	5.49	1.62	1.03	0.41
5	6.41	11.92	6.50	5.52	5.89	6.64	5.80	4.95	3.14
6	27.83	24.02	31.34	31.95	34.12	32.54	28.63	26.28	17.62
7	12.52	11.33	15.21	14.91	15.21	15.77	12.31	11.43	7.47
8	6.46	7.70	7.22	6.49	6.94	7.56	6.01	5.66	3.94
9	18.00	16.56	14.06	14.78	14.83	12.75	18.47	20.20	19.57
10	8.58	7.33	7.54	7.43	7.30	7.21	7.92	8.70	7.01
11	4.83	4.43	4.10	4.24	4.00	4.60	4.58	4.82	4.22
12	5.77	5.76	3.81	4.07	3.77	3.34	6.56	7.62	8.77
13	2.90	2.72	2.03	2.08	1.90	1.90	2.75	3.36	3.37
14	1.68	1.70	1.22	1.40	1.13	1.15	1.84	2.15	2.17
15	0.98	1.03	0.64	0.71	0.62	0.58	1.31	1.66	1.85
16	0.46	0.60	0.32	0.46	0.39	0.36	0.65	0.84	0.84
17	0.12	0.18	0.07	0.15	0.07	0.06	0.26	0.43	0.50
18	0.01	0.04	0.02	0.04	0.03	0.00	0.08	0.16	0.23
19	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00

**Рис. 2.** Характер распределения доли различных классов серосодержащих соединений в суммарном ионном токе в зависимости от величины эквивалента двойных связей в нефтях из доманиковского (6) и воробьевского горизонтов (9).

отложений 9 распределение имеет три максимума, приходящихся на алкилзамещенные ароматические соединения — БТ, ДБТ и нафтобензотилены (НБТ, DBE 12), причем первые два максимума близки по интенсивности.

В целом соотношение между долями в суммарном ионном токе БТ и ДБТ в изученных нефтях напрямую коррелирует с возрастом коллектора (табл. 4). Максимум приходится на доманиковый горизонт, близки к нему коллекторы башкирского яруса и каширского горизонта. В нефтях из более молодых и более старых отложений наблюдается монотонное уменьшение этого отношения. Аналогичная картина наблюдается и для отношения ДБТ/НБТ, приобретающего наибольшие значения для нефтей от каширского горизонта до доманиковых отложений.

Следует отметить, что высокая доля БТ и ДБТ в составе ССС ожидаема и коррелирует с данными ГХхГХ–МС анализа и сведениями, представленными в научной литературе [21]. Вместе с тем интерес вызывает строение соединений с DBE 7, чья доля в суммарном ионном токе превышает долю ДБТ в случае нефтей 3–6, относящихся к уже упомянутым залежам в диапазоне от каширского горизонта до доманиковых отложений. Очевидно, что такие вещества могут являться БТ с аннелированным насы-

щенным циклом (тетрагидродибензотиофены) или заместителем, имеющим кратную связь или циклический фрагмент. Однако анализ данных ГХхГХ–МС не позволил обнаружить подобные соединения. Распределение интенсивностей пиков в масс-спектрах ФИАД, соответствующих этому классу соединений, показывает, что максимум содержания приходится на вещества, имеющие в своем составе 18–20 атомов углерода, в то время как вещества с 10–13 атомами углерода практически не детектируются (рис. 3). Ранее высказывалось предположение, что формирование соединений такого типа связано с введением атома серы в стераны [32]. Однако такие вещества имеют в своем составе около 30 атомов углерода, что, очевидно, противоречит полученным с помощью ФИАД данным. Таким образом, хотя наблюдаемая картина не противоречит изначально высказанному предположению о строении соединений с DBE 7, какого-либо подтверждения этой гипотезы тоже получить не удастся.

Для изучения вопроса механизма формирования соединений с DBE 7 был проведен корреляционный анализ связей с соединениями с различным числом DBE. Так как распределения значений параметров состава нефтей, очевидно, отличаются от нормального, были использованы коэффициенты корреля-

Таблица 4. Соотношения между долями в суммарном ионном токе БТ, ДБТ и НБТ в зависимости от возраста коллектора нефти (см. табл. 1)

Возраст	P	C _{2m}	C _{2ksh}	C _{2b}	C _{2b}	D _{3dm}	D _{3psh}	D _{2mul}	D _{2vr}
БТ/ДБТ	1.55	1.45	2.23	2.16	2.30	2.55	1.55	1.30	0.90
ДБТ/НБТ	3.12	2.87	3.69	3.64	3.94	3.82	2.81	2.65	2.23

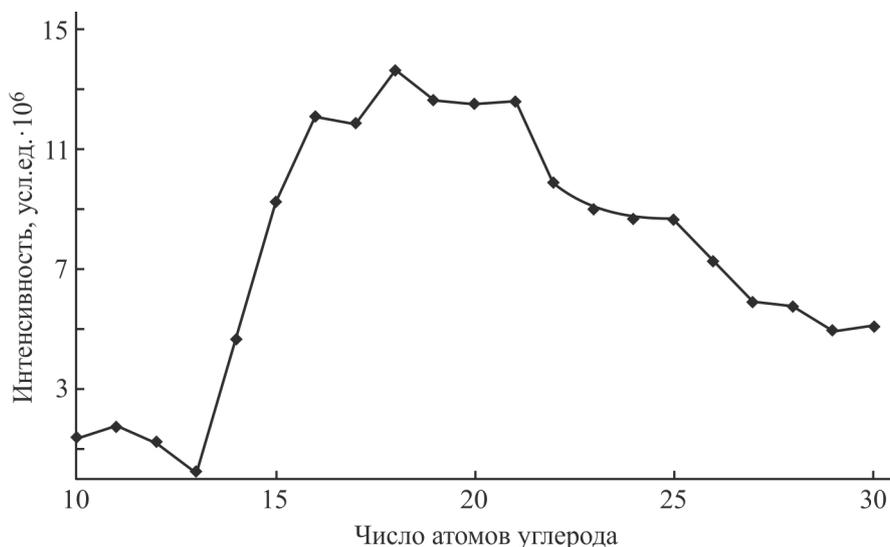


Рис. 3. Распределение интенсивностей пиков ионов, соответствующих молекулам с различным числом атомов углерода, для соединений с числом DBE 7 (дано для образца нефти 7).

ции Спирмена (r_s). Если два ряда ССС образуются из одних и тех же исходных веществ или веществ, имеющих близкие параметры молекулярно-массового распределения, а реакции их образования имеют сходные механизмы и условия протекания, то коэффициент корреляции между ними будет близок к 1, и можно говорить о сильной связи между этими рядами. В обратном случае, когда велики различия в исходных соединениях и/или механизмы образования, коэффициент корреляции будет равен 0 и связь между рядами отсутствует. Ключевым параметром при определении коэффициентов корреляции является уровень статистической значимости (УЗ) получаемых величин, который является мерой вероятности случайности наблюдаемых закономерностей и должен стремиться к нулю для достоверных зависимостей [31].

Данные корреляционного анализа показывают, что ряд соединений DBE 7 имеет сильную связь только с рядом соединений DBE 8: для семи нефтей из девяти уровень значимости связей менее 10^{-8} , для еще двух $УЗ = 1.1 \cdot 10^{-5}$ и 0.0023 (см. Дополнительные материалы, табл. Д1–Д7). Для большей части остальных рядов результаты различаются в зависимости от исследуемых нефтей. Так, с четырьмя рядами (DBE 4, 5, 10 и 11) есть от одной до трех нефтей, в которых связи приближаются к функциональным зависимостям (УЗ от $1.7 \cdot 10^{-10}$ до менее 10^{-16}). Однако для тех же рядов есть нефти, в которых связи либо отсутствуют (ряды DBE 4, 10), либо слабые. Не обнаруживается и связь с ДБТ и НБТ (только в одной нефти $r_s = 0.65$ и 0.73). Таким образом, можно заключить, что ряды DBE 7 и 8 видимо генетически едины, в то время как с рядами DBE 4, 5, 10 и 11 связь возможна для отдельных нефтей, но не является общераспространенной. Образование же прочих рядов идет независимо.

Таким образом, можно сделать вывод, формирование состава ССС в разных нефтях идет различными путями. Отдельные классы соединений могут образовываться в результате разных реакций и/или из разных исходных. Следовательно, разница между величинами коэффициентов корреляции отдельных

пар рядов ССС может использоваться для выделения групп родственных и, наоборот, сильно различающихся нефтей, то есть служить классифицирующим признаком.

Для изучения взаимосвязи между рядами соединений, имеющих значения DBE от 3 (тиофены, Т) до 12, нами были рассчитаны коэффициенты парной корреляции Спирмена (см. Дополнительные материалы, табл. Д1–Д7). Общее число рассчитанных коэффициентов составило 405 шт. Количественное представление о распространении пар рядов с разной силой связи дает табл. 6. Из данных таблицы следует, что более половины пар независимы для тиофенов (Т), ДБТ и НБТ. Меньше всего независимых пар у рядов DBE 5 и 10. При этом у ряда DBE 10 меньше всего и пар с наибольшей силой связи (столько же — у ряда с DBE = 11). У ряда же с DBE = 5 таких пар больше всего (наряду с рядом DBE = 4) — почти у 1/5 всех пар.

Анализ полученных результатов показывает, что из трех основных рядов серосодержащих алкилароматических соединений в наибольшей степени связаны ДБТ и НБТ. Причем связь между этой парой параметров наблюдается и в нефти 9, для которой больше ни одной относительно сильно связанной пары нет. Для ряда нефтей следует говорить о функциональной связи (рис. 4). Связь между дибензтиофенами и бензтиофенами явно слабее. То есть на формирование БТ помимо тех факторов, которые являются общими с ДБТ, влияют и иные, от которых формирование ДБТ свободно. Это проявляется в сильной связи между БТ и рядом DBE 5. Наиболее же сильная связь по уровню значимости между БТ и НБТ (с $УЗ = 1.3 \cdot 10^{-10}$), как следует из расчетов парциальных коэффициентов корреляции, имеет параметрический характер, причем в качестве параметра выступает ряд ДБТ.

Важно отметить, что еще один ряд алкилароматических соединений серы — тиофены вовсе не имеет связи с рядами БТ, ДБТ, НБТ. Это означает, что исходными для образования тиофенов и химические процессы, приводящие к их формированию, иные по сравнению с остальными сернистыми ал-

Таблица 6. Доля пар, имеющих указанный уровень значимости, в общем числе пар, %

УЗ	Т	DBE 4	DBE 5	БТ	DBE 7	DBE 8	ДБТ	DBE 10	DBE 11	НБТ	Всего
$<10^{-9}$	7.4	18.5	18.5	9.9	6.2	14.8	9.9	6.2	6.2	9.9	11.1
$10^{-6}-10^{-9}$	3.7	3.7	13.6	9.9	13.6	17.3	6.2	14.8	2.5	3.7	9.0
$10^{-3}-10^{-6}$	9.9	13.6	25.9	18.5	23.5	17.3	9.9	24.7	30.9	8.6	18.4
$0.05-10^{-3}$	22.2	16.0	21.0	23.5	25.9	22.2	22.2	29.6	24.7	24.7	23.3
>0.05	56.8	48.1	21.0	38.3	30.9	28.4	51.9	24.7	35.8	53.1	38.1

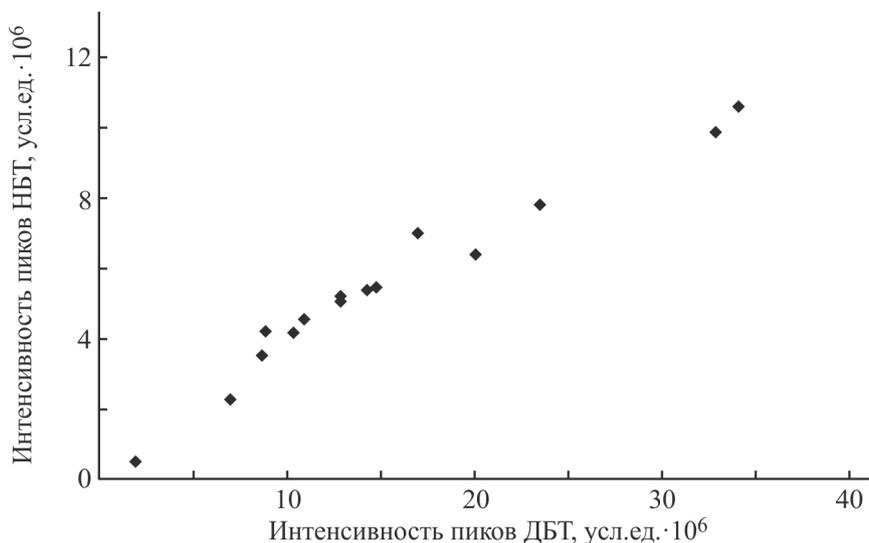


Рис. 4. Зависимость между интенсивностью пиков с одинаковым числом С-атомов в рядах ДБТ и НБТ в нефти Ишимбайского месторождения.

килароматическими соединениями нефтей. Единственный ряд соединений, имеющий сильную связь с тиофенами, – это соединения DBE 4. Для шести нефтей связь близка к функциональной, однако для наиболее древней нефти 9 такая связь отсутствует, а состав тиофенов и ряда DBE 4 полностью независим от состава остальных ССС. Выделяющаяся среди прочих рядов гомологов связь тиофенов с соединениями DBE 8, как показали расчеты частных (парциальных) коэффициентов корреляции, является параметрической и обусловлена сильной связью между рядами с DBE 8 и 4.

Ряд DBE 4 помимо тиофенов очень сильно связан с рядом DBE 8: для шести нефтей УЗ этой связи менее 10^{-8} , в то время как в двух нефтях связи не наблюдается. Это вновь указывает на разные пути образования и/или разные исходные вещества для формирования этих соединений в различных нефтях. Так же резко отличается картина в разных нефтях для пары рядов DBE 4 и 5. Для двух нефтей УЗ этих связей порядка 10^{-10} и 10^{-14} , для еще двух — $\sim 10^{-5}$ и 10^{-6} , а для остальных пяти связи между рядами нет (УЗ до 0.39).

Ряд с DBE 5 сильно связан с наибольшим числом рядов ССС. Самая сильная связь — с БТ: пять нефтей имеют УЗ этой связи менее 10^{-10} , три — менее 10^{-4} и только в одной — 0.0015. С рядом DBE 10 также фиксируется сильная связь для семи нефтей и для двух — умеренная. С рядом DBE 7 УЗ в разных нефтях от менее 10^{-16} до 0.0029. В отдельных нефтях наблюдается умеренная связь с ДБТ и НБТ.

У ряда DBE 11 только для одной нефти (Ромашкинское месторождение, доманиковский горизонт) наблюдается очень сильная связь с пятью другими

рядами (УЗ от $7.6 \cdot 10^{-10}$ до менее 10^{-16}). В остальных случаях уровень связи от отсутствующей до такой, при которой на формирование пары рядов влияет по несколько сопоставимых по значению факторов, из которых только часть — общие.

Таким образом, детектируемые ССС разбиваются по степени родства их формирования в нефтях на несколько групп. Первая из них — тиофены и соединения с DBE 4. Вторая — ДБТ, НБТ и имеющий с ними связь ряд БТ, на формирование которого очевидно влияют и независимые факторы, определяющие образование компонентов ряда DBE 5. К третьей группе относятся соединения DBE 4 и 8: на формирование компонентов DBE 4 влияют в близкой степени два независимых фактора, один из которых определяет содержание и состав тиофенов, второй — соединений с DBE 8, так как непосредственной связи между тиофенами и этими веществами нет. К четвертой группе можно отнести соединения с DBE 5, DBE 8 и DBE 10, а также связанный с ними ряд соединений DBE 7. Особняком от выделенных групп стоит ряд DBE 11, для которого выявить устойчивой связи с другими рядами не удалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами двумерной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, масс-спектрометрии ультравысокого разрешения с ионизацией электрораспылением и фотоионизацией при атмосферном давлении изучен состав серосодержащих соединений представительного набора нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна. Показано, что основной вклад в эту

группу веществ вносят БТ, ДБТ и соединения неизвестного строения с ДВЕ 7. Непараметрический корреляционный анализ с привлечением аппарата частных (парциальных) коэффициентов корреляции полученных данных позволяет сделать вывод о том, что формирование классов ССС протекало по механизмам, отличающимся как в пределах одной нефти, так и между образцами нефтей. Разница между величинами коэффициентов корреляции отдельных пар рядов ССС может служить классифицирующим признаком. При проведении такой классификации на основании непараметрического корреляционного анализа с привлечением аппарата частных (парциальных) коэффициентов корреляции выявлено четыре группы ССС.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ им. М.В. Ломоносова и ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20032).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Смирнов Михаил Борисович, д.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1621-5324>

Ванюкова Наталья Андреевна, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7588-829X>

Старкова Жанна Евгеньевна

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4940-3153>

Глязнецова Юлия Станиславовна, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9195-5296>

Канатьева Анастасия Юрьевна к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1633-0197>

Борисов Роман Сергеевич к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8203-7055>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Energy Institute. Statistical Review of World Energy 2023, 72nd ed. [Electronic resource] // Statistical review of world energy. URL: <https://www.energyinst.org/statistical-review/resources-and-data-downloads> (accessed: 24.01.2024).
2. Han Y., Zhang Y., Xu C., Hsu C.S. Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum // *Fuel*. 2018. V. 221. P. 144–158. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.110>
3. Khalaf E.M., Mohammadi M.J., Sulistiyani S., Ramirez-Coronel A.A., Kiani F., Jalil A.T., Almulla A.F., Asban P., Farhadi M., Derikondi M. Effects of sulfur dioxide inhalation on human health: A review // *Reviews on Environmental Health*. 2022. <https://doi.org/10.1515/reveh-2022-0237>
4. Vedachalam S., Baquerizo N., Dalai A.K. Review on impacts of low sulfur regulations on marine fuels and compliance options // *Fuel*. 2022. V. 310. P. 122243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122243>
5. Wise H. Mechanisms of Catalyst Poisoning by Sulfur Species // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1991. V. 68. P. 497–504. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)62676-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)62676-2)
6. Kontorovich A.E., Eder L.V., Filimonova I.V., Mishenin M.V., Nemov V.Y. Oil industry of major historical centers of the Volga–Ural petroleum province: past, current state, and long-run prospects // *Russian Geology and Geophysics*. 2016. V. 57. N 12. P. 1653–1667. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.10.011>
7. Tanimu A., Alhooshani K. Advanced hydrodesulfurization catalysts: A review of design and synthesis // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. N 4. P. 2810–2838. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00354>
8. Haruna A., Merican Z.M.A., Musa S.G. Recent advances in catalytic oxidative desulfurization of fuel oil. A review // *J. of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022. V. 112. P. 20–36. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.023>
9. Srivastava V.C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels // *RSC Advances*. 2012. V. 2. N 3. P. 759–783. <https://doi.org/10.1039/C1RA00309G>
10. Javadli R., de Klerk A. Desulfurization of heavy oil // *Appl Petrochem Res*. 2012. V. 1. N 1. P. 3–19. <https://doi.org/10.1007/s13203-012-0006-6>
11. Li A., Song H., Meng H., Lu Y., Li C. Steric effects of alkyl dibenzothiophenes: The root cause of frustrating efficacy of heterogeneous desulfurization for real diesel // *AIChE J*. 2022. V. 68. N 5. P. e17614. <https://doi.org/10.1002/aic.17614>
12. Sinninghe Damsté J.S., De Leeuw J.W. The Origin and Fate of Isoprenoid C 20 and C 15 Sulphur Compounds in Sediments and Oils // *Intern. J. of Environmental Analytical Chemistry*. 1987. V. 28. N 1–2. P. 1–19. <https://doi.org/10.1080/03067318708078398>
13. Kohnen M.E.L., Sinninghe Damsté J.S., Baas M., Dalen A.C.K., de Leeuw J.W. Sulphur-bound steroid and phytane carbon skeletons in geomacromolecules: Implications for the mechanism of incorporation of sulphur into organic matter // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. V. 57. N 11. P. 2515–2528. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90414-R](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90414-R)

14. *Asif M., Alexander R., Fazeelat T., Pierce K.* Geosynthesis of dibenzothiophene and alkyl dibenzothiophenes in crude oils and sediments by carbon catalysis // *Organic Geochemistry*. 2009. V. 40. N 8. P. 895–901. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.04.016>
15. *White C.M., Douglas L.J., Schmidt C.E., Hackett M.* Formation of polycyclic thiophenes from reaction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons with elemental sulfur and/or pyrite under mild conditions // *Energy Fuels*. 1988. V. 2. N 2. P. 220–223. <https://doi.org/10.1021/ef00008a020>
16. *Xia Y., Zhang G.* Investigation of mechanisms of formation of biphenyls and benzonaphthothiophenes by simulation experiment // *Sci. China Ser. D-Earth Sci*. 2002. V. 45. N 5. P. 392–398. <https://doi.org/10.1360/02yd9041>
17. *Sampaio F.X.A., Garcia K.S., de Souza Queiroz A.F., Machado M.E.* Determination of organic sulfur markers in crude oils by gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry // *Fuel Processing Technology*. 2021. V. 217. P. 106813. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106813>
18. *Wu J., Hamid A.A., Zhang W., Li S., Zhang Y., Liao Y., Shi Q.* The occurrence and geochemical origin of 9-alkyl HDBTs substituted by long isoprenoid alkyl chains in crude oil // *Organic Geochemistry*. 2024. V. 188. P. 104721. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2023.104721>
19. *Li M., Wang T.-G., Shi S., Liu K., Ellis G.S.* Benzo[b] naphthothiophenes and alkyl dibenzothiophenes: Molecular tracers for oil migration distances // *Marine and Petroleum Geology*. 2014. V. 57. P. 403–417. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.06.012>
20. *Prasantongkolmol T., Thongkorn H., Sunipasa A., Do H.A., Saeung C., Jongpatiwut S.* Analysis of sulfur compounds for crude oil fingerprinting using gas chromatography with sulfur chemiluminescence detector // *Marine Pollution Bulletin*. 2023. V. 186. P. 114344. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114344>
21. *Shi Q., Wu J.* Review on sulfur compounds in petroleum and its products: state-of-the-art and perspectives // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. N 18. P. 14445–14461. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02229>
22. *Borisov R.S., Kulikova L.N., Zaikin V.G.* Mass spectrometry in petroleum chemistry (petroleomics) (review) // *Pet. Chem*. 2019. V. 59. N 10. P. 1055–1076. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100025>
23. *Walters C.C., Wang F.C., Higgins M.B., Madincea M.E.* Universal biomarker analysis using GC×GC with dual FID and ToF-MS (EI/FI) detection // *Organic Geochemistry*. 2018. V. 115. P. 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.10.003>
24. *Aloisi I., Zoccali M., Tranchida P.Q., Mondello L.* Analysis of organic sulphur compounds in coal tar by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-high resolution time-of-flight mass spectrometry: 2 // *Separations*. 2020. V. 7. N 2. P. 26. <https://doi.org/10.3390/separations7020026>
25. *Palacio Lozano D.C., Thomas M.J., Jones H.E., Barrow M.P.* Petroleomics: Tools, Challenges, and Developments // *Annual Review of Analytical Chemistry*. 2020. V. 13. N 1. P. 405–430. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-091619-091824>
26. *Abdul Jameel A.G., Khateeb A., Elbaz A.M., Emwas A.-H., Zhang W., Roberts W.L., Sarathy S.M.* Characterization of deasphalted heavy fuel oil using APPI (+) FT-ICR mass spectrometry and NMR spectroscopy // *Fuel*. 2019. V. 253. P. 950–963. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.061>
27. *Shi Q., Zhang Y., Chung K.H., Zhao S., Xu C.* Molecular characterization of fossil and alternative fuels using electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: recent advances and perspectives // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. N 22. P. 18019–18055. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01671>
28. *Starkova Z., Ilyushenkova V., Polovkov N., Voskressenskaya D., Pikovskoi I., Tebenikhin M., Vtorushina E., Kanateva A., Borisov R., Zaikin V.* The use of polydialkylsiloxanes/triflic acid as derivatization agents in the analysis of sulfur-containing aromatics by “soft”-ionization mass spectrometry // *Molecules*. 2022. V. 27. N 23. P. 8600.
29. *Starkova Z., Polovkov N., Pikovskoy I., Butyrin R., Kanateva A., Borisov R., Zaikin V.* Convenient high resolution mass spectrometry characterization of aromatic sulfur-containing petroleum components following by preliminary S-alkylation with aliphatic alcohols // *Talanta*. 2024. V. 268. P. 125353. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125353>
30. *Смирнов М.Б.* Основы обработки экспериментальных данных. М.: ИНХС РАН, 2013. 162 p.
31. *Харченко М.А.* Корреляционный анализ. Воронеж: Воронежский гос. ун-тет, 2008. 31 p.
32. *Wu J., Zhang W., Ma C., Wang F., Zhou X., Chung K.H., Hou D., Zhang Y., Shi Q.* Isolation and characterization of sulfur compounds in a lacustrine crude oil // *Fuel*. 2019. V. 253. P. 1482–1489. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.044>