

Р. А. Галимов

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ В НЕФТЯХ ТАТАРСТАНА

*Ключевые слова: нефтяной металл, ванадий, нефть, месторождение.**Максимальное значение концентрации ванадия характерно для бывших зон максимальной тектонической активности.**Keywords: Oil metal, vanadium, oil field.**Maximum concentration of vanadium is characteristic of the former zones of maximum tectonic activity.***Введение**

Металлы в нефтях были обнаружены в 80-х годах XIX столетия. Указанный факт вначале считали курьезом. В настоящее время в нефтях установлено и доказано присутствие 30-ти элементов – металлов. Далее приведен ряд последовательности металлов по мере снижения их концентрации в нефтяном сырье:

Fe, V, Ca, Ni, Na, K, Mg, Al, Hg, Zn, Mo, Cr, Sr, Cu, Pb, Co, Be, Mn, Se, Bi, Ga, Cs, Ge, Ag, Sb, U, Eu, Au, W, Re.

Порфириновые комплексы металлов в нефтяных объектах открыты в 30-х годах XX столетия. Предполагалось, что в нефтях присутствуют металлопорфириновые комплексы меди, никеля, ванадия и железа. Позже установили наличие в нефтяном сырье только металлокомплексов никеля и ванадила порфириновой структуры.

Порфирины представляют собой соединения, в которых четыре пиррольных кольца соединены метиловыми мостиками в единую сопряженную систему.

В результате замещения β -атомов водорода пиррольных колец и метиловых мостиков (так называемых мезоположений порфинного цикла) на органические радикалы образуются различные свободные порфириновые основания, а замещение иминовых водородов на металлы приводит к образованию металлокомплексов порфиринов.

Наиболее распространенным методом анализа порфириновых соединений является электронная спектроскопия. Четкие острые полосы в видимой области спектра служат индикатором присутствия тетрапиррольных пигментов в различных биологических и геологических объектах. Интенсивнее всего полоса Сорэ, но чаще используется видимая область спектра, так как она более чувствительна к структурным изменениям. В органическом веществе ископаемых осадков широко распространены комплексы порфиринов с ванадилем, характеризующиеся максимумами поглощения в области 570-580 нм (полоса α) и 530-545 нм (полоса β). Положение полосы Сорэ изменяется от 408 до 418 нм.

Свободные порфириновые основания имеют в видимой области электронного спектра четыре полосы поглощения, обозначаемые I - IV (начиная от большей длины волны). Различные

соединения отличаются относительной интенсивностью и положением этих полос. Все спектры свободных порфириновых оснований можно подразделить на четыре наиболее характерных типа [1].

Этио-тип спектра, где интенсивность полос убывает в порядке $IV > III > II > I$, имеют порфирины, в молекулах которых шесть и более β -заместителей независимо от их комбинации относительно ядра (мезоположения не замещены).

При замещении мезоводорода на алкильную группу возникает спектр филло-типа ($IV > II > III > I$). Сходный спектр характерен для порфиринов, имеющих четыре и больше свободных β -положений пиррольных колец.

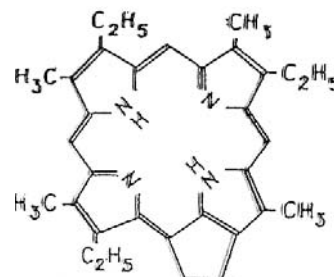


Рис. 1 - Структура ДФЭП-типа порфирина (ряд М-2)

Спектральный тип ДФЭП отличается от филло-типа большей интенсивностью типа I ($IV > I > III > II$). Такой спектр имеют соединения, содержащие дополнительное циклопентановое кольцо (рис.1).

Карбоксильные и карбонильные группы, конъюгированные с порфинным циклом, приводят к образованию спектра родо-типа ($III > IV > II > I$), причем адсорбционные полосы смещаются к красному концу спектра. Наличие изолированных карбоксильных групп и увеличение степени неопределенности (винильные заместители и т.п.) также приводят к красному смещению полос поглощения, но не влияют на их интенсивность.

Установлено, что все петропорфирины - это многокомпонентная смесь различных по структуре порфиринов, образующих несколько гомолитических рядов: алкилпорфирины (ряд М), моноциклоалкилпорфирины (ряд М-2), бициклоалкилпорфирины (ряд М-4), монобензоалкилпорфирины (М-6) и монобензоциклоалканопорфирины (ряд М-8) (рис.2).

Петропорфириновые комплексы рядов М-4, М-6 и М-8 относят к минорным рядам. Типичные представители двух спектральных типов – филло и родо – содержит в молекулах карбоксильные группы. Однако в нефтяных металлокомплексах карбоксилсодержащие представители отсутствуют.

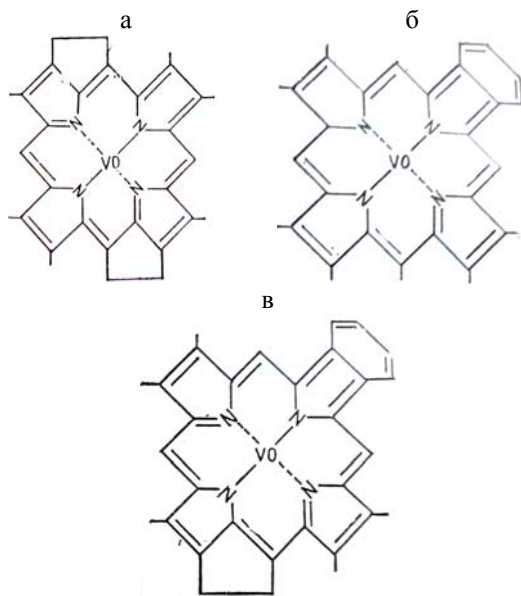


Рис. 2 - Структура металлопорфириновых комплексов ванадила минорных рядов: ряд М-4 (а), М-6 (б) и М-8 (в)

Согласно исследованиям автора, в составе нефтей Татарстана до 30% общего содержания никеля находится в форме металлопорфириновых комплексов. Доля ванадия в петропорфириновых комплексах нефтей Татарстана доходит до 40% от его потенциального содержания в сырье. Остальное количество этих металлов в нефтяных объектах находится в форме так называемых соединений непорфириновой структуры: нафтенных или карбоновых солей, хелатов, комплексов однородных или смешанных лигандов, в частности, тетрадентатных смешанных донорных атомов) [2].

Наконец, в нефтяных объектах могут присутствовать комплексы металлов с гетероатомами или π-системы полиароматических асфальтеновых структур. Последняя форма связи предполагается на основе совместного выделения при деасфальтизации нефтей вместе со смолами и асфальтенами металлопорфириновых комплексов [3]. Автор установил, что никельпорфирины аккумулируются в составе бензольных (слабополярных) смол и низкомолекулярных фракций асфальтенов, а ванадилпорфирины – в составе спиртобензольных (полярных) смол и высокомолекулярных фракций асфальтенов. Однако наличие и характер химической связи между металлокомплексами и асфальтеновыми структурами не установлен [3].

В ранних исследованиях [4], предполагалась возможность существования в нефтях димерных порфириновых комплексов,

связанных через боковые заместители, но подтверждения до сих пор не получила.

Тяжелые нефти содержат редкие цветные металлы в кондиционных концентрациях. По данным работы [5] рекордные показатели пентоксида ванадия на территории России содержатся в месторождениях тяжелых нефтей Ульяновской области: Зимницком - от 659 до 1954 г/т, Кондаковском- 1922 г/т и Филиповском-1130-1219 г/т. Для месторождений Татарстана максимальное содержание ванадия характерно для Горского месторождения - до 700 г/т. Из других отличий состава нефтяного сырья хочется отметить преобладающее содержание соединений титана и никеля в тяжелых нефтях Тимано-Печорского нефтегазового бассейна (НГБ) [6].

На рисунке 3 приведены средние концентрации ванадия в НГБ СНГ [7].

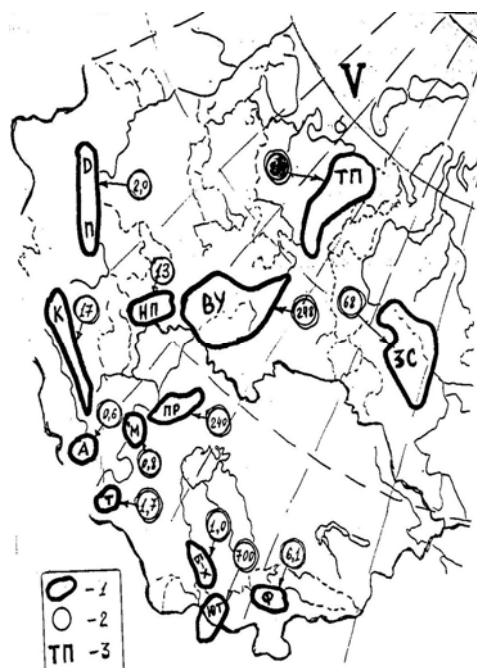


Рис. 3 – Средние концентрации соединений ванадия в нефтегазоносных бассейнах

В таблицу 1 сведено отношение общей концентрации ванадия к общему содержанию соединений никеля в нефтях разновозрастных отложений Татарстана.

Для наглядности и уточнения взаимосвязи распределения соединений ванадия в нефтях осадочного чехла с тектоническими элементами территории Татарстана на рисунке 4 приведен геохимический показатель V/Ni для месторождений нефти Татарстана.

Ванадий и никель, извлекаемые из тяжелых высоковязких нефтей (ТВН), качественно превосходят аналоги, получаемые из руды. Поэтому развитые страны предпочитают использовать именно «нефтяной» металл в инновационных технологиях, где требуется более высокая чистота, чем в литейном производстве. Например, Канада и Япония полностью получают ванадий из ТВН, в США более 80% ванадия извлекается из нефти.

Таблица 1 - Отношение концентрации ванадия к концентрации никеля в нефтях разновозрастных отложений Татарстана

№ п/п	Месторождение, № скважины, место	V/Ni
1	Николаевское 926	10,1
2	Черемуховское 817	7,3
3	Черемуховское 161	8,4
4	Чернозерское 635	6,1
5	Куакбашское 15453	7,1
6	Куакбашское	5,0
7	Сабанчинское 1507	6,1
8	Шегуршинское 4711	8,8
9	Макаровское 719	5,8
10	Зюзеевское	5,0
11	Ильмовское 683	9,5
12	Енорускинское 305 купол	8,1
13	Енорускинское 51	5,2
14	Кутушевское 360	11,1
15	Кутушевское 342 купол	5,7
16	Кутушевское 344 крыло	9,1
17	Старокадеевское 362 купол	8,7
18	Старокадеевское 363	8,3
19	Нурлатское 1836	3,3
20	Елабужское 250	2,5
21	Бавлинское 434	5,4
22	Матросовское 156 склон	9,3
23	Матросовское 163 склон	9,5
24	Матросовское 186 склон	2,2
25	Матросовское 144 склон	6,4
26	Матросовское 180 склон	3,1
27	Матросовское 168 склон	2,5
28	Матросовское 194 склон	1,5
29	Матросовское 186 переклиналъ	3,2
30	Матросовское 164 переклиналъ	2,3
31	Матросовское 198 переклиналъ	4,2
32	Матросовское 182 свод	8,0
33	Матросовское 176 свод	1,9
34	Матросовское 169 свод	5,9
35	Тлянчи-Тамакская 513	3,5
36	Тлянчи-Тамакская 707	
37	Тлянчи-Тамакская 709	4,6
38	Тлянчи-Тамакская 714	4,1
39	Тлянчи-Тамакская 715	5,2
40	Тлянчи-Тамакская 715	5,4
41	Тлянчи-Тамакская 716	3,4
42	Тлянчи-Тамакская 747	4,9
43	Тлянчи-Тамакская 753	3,0
44	Тлянчи-Тамакская 790	3,3

С 2003 года спрос на ванадий начал расти опережающими темпами, и эта тенденция, видимо, сохраниться [8].

Выводы

Выявлена взаимосвязь распределения соединений ванадия в нефтях осадочного чехла с тектоническими элементами территории Татарстана.

Максимальное значение концентрации ванадия характерно для бывших зон максимальной тектонической активности.



Рис. 4 – Геохимический показатель V/Ni для месторождений нефти Татарстана

Литература

1. Бейкер Э.В. Порфирины // Органическая геохимия. – Л.: Недра, 1974. – С. 356 – 388.
2. Антипенко В.Р. Микроэлементы и формы их существования в нефтях / В.Р. Антипенко, В.Н. Мелков, В.И. Титов // Нефтехимия, 1979, Т. XIX, №5.- С.723-737.
3. Надиров Н.К. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях / Н.К. Надиров и [др.].- Алма-Ата: Наука, 1984-448 с.
4. Blumer M. Porphyrins of high molecular weight in a Triassic oil shale: evidence by gel permeation chromatography. / M. Blumer, W.D. Shyder // Chem. Geol., 1967, V.2, №1, p. 35-45.
5. Якуцени С.П. Факторы, способствующие накоплению промышленных концентраций ванадия в нефтях и битумах. / С.П. Якуцени // Геохимические критерии формирования скоплений углеводородов и прогнозы нефтегазоносности.-Л.: ВНИГРИ, 1988.-С.164-169.
6. Галимов Р.А. Металлоносность флюидов в обедненных битумами породах /Р.А. Галимов, Р.Н. Марданшин, Х.Э. Харлампи // Вестник КТУ,- 2008. - №3. –С.92-96
7. Пуланова С.А. Металлоносность нефтей осадочных бассейнов СНГ. / С.А. Пуланова, В.А. Чахмахов // Практические аспекты комплексного освоения нефтегазовых ресурсов. XIII Губкинские чтения: Матер. Докладов, 1996 г. М. : изд-во РГУ,-С. 115-123.
8. Искринская Н.И. Проблемы и перспективы освоения месторождений тяжелых высоковязких нефтей. / Н.И. Искринская // Нефтесервис., 2012, №4 (20).- С.16-18.