

Введение Металлы в нефтях были обнаружены в 80-х годах XIX столетия. Указанный факт вначале посчитали 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 спектрометрия. 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), бицикло-алкилпорфирины (ряд М-4), монобензоалкил-порфирины (М-6) и монобензоциклоалкано-порфирины (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. а б в 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: нафтеновых 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 разно-возрастных 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
7	Сабанчинское 1507	6,1
8	Шегуршинское 4711	8,8
9	Макаровское 719	5,8
10	Зюзеевское 5,0	5
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	переклираль 3,2
30	Матросовское 164	переклираль 2,3
31	Матросовское 198	переклираль 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	3
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