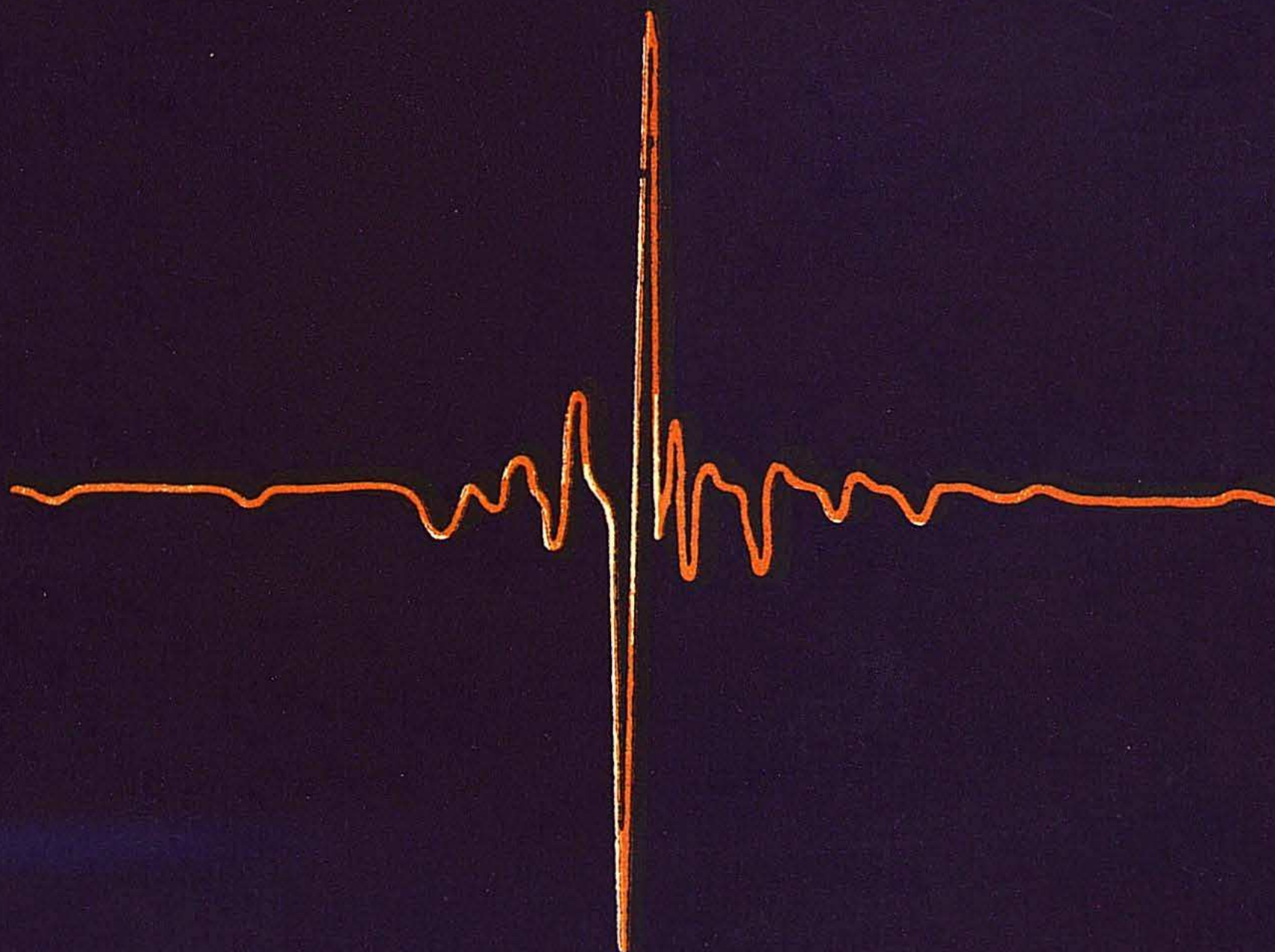


553.982.2к

н 312

Р.Н.НАСИРОВ

ПАРАМАГНЕТИЗМ
НЕФТЕЙ
И ПОРОД
ПРИКАСПИЯ



Р.Н.НАСИРОВ

●

**ПАРАМАГНЕТИЗМ
НЕФТЕЙ
И ПОРОД
ПРИКАСПИЯ**



МОСКВА "НЕДРА" 1993

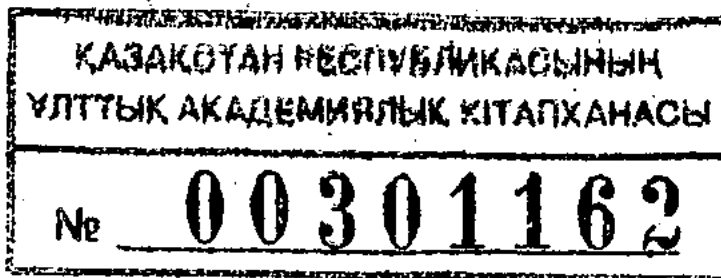
553.982.2:537.611.4(574.1)

~~ББК 26.325.31~~

Н 312

~~УДК 553.982.2:537.611.43(574.12)~~

043(01)93



Насиров Р. Н.

Н 31 Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия.— М.: Недра, 1993.— 123 с.: ил.

ISBN 5-247-03430-9

Систематизированы данные исследования парамагнетизма нефтей и пород Прикаспия. Обоснована возможность использования карты распределения ванадия в нефтях для решения некоторых нефтепромысловых и геохимических задач. Разработан метод прогнозирования нефтеносности разрезов, основанный на анализе содержания и формы нахождения двухвалентного марганца в породах.

Для специалистов, занимающихся поисками, разведкой и разработкой нефтяных месторождений.

Н 1804060200—110
043(01)—93 без объявл.

ББК 26.325.31

ISBN 5-247-03430-9

© Р. Н. Насиров, 1993

ВВЕДЕНИЕ

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), открытое в 1944 г. Е. К. Завойским, может эффективно использоваться для изучения магнитных свойств нефтей различных нефтегазоносных бассейнов (НГБ). Парамагнетизм нефтей обуславливается в основном наличием в них разных комплексных соединений четырехвалентного ванадия и свободных радикалов (СР). Начиная с 1956 г. происходило накопление фактов наличия таких соединений в нефтях, битумах, углях и экстрактах из пород. В то же время изучалось распределение парамагнитных центров в нефтях большинства нефтегазоносных территорий.

Парамагнетизм нефтей и связанных с ними пород является важной характеристикой, имеющей отношение к решению проблем поиска, добычи и переработки нефти.

Для теоретической геологии большое значение имеет изучение свойств пород, окружающих продуктивные горизонты. Анализ этих свойств позволяет совершенствовать прогнозирование нефтеносности и повышать экономичность разведочных работ.

Изучение парамагнетизма нефтей существенно помогает решить общую проблему определения и извлечения микроэлементов. Анализ содержания ванадия играет существенную роль в вопросах переработки нефти и определения перспективных месторождений для выделения ценного металла.

Достаточно отметить, что нефти Волго-Уральского НГБ содержат более 80% потенциально извлекаемых запасов ванадия от его общих разведанных запасов в нефтях бассейнов СНГ (В. В. Грибков, 1989 г.).

Нефтяные компоненты, содержащие парамагнитные центры, — наиболее химически активная часть нефтей. Свободнорадикальная природа определяет их повышенную активность как в процессах генезиса нефтей, так и в технологических процессах нефтепереработки. В генетическом аспекте эти компоненты можно рассматривать в качестве носителей информации о степени и условиях превращения нефтей в недрах, причем некоторые из них, например порфирины, являются общепризнанными «молекулярными ископаемыми». Роль и место свободнорадикальных компонентов смол и асфальтенов нуждаются в глубоком изучении. Эти соединения также весьма перспективны для решения геологопромысловых задач, а именно для уточнения геологического строения залежей и контроля за разработкой нефтяных месторождений.

При углубленной переработке нефти и особенно тяжелых ее фракций, в которых концентрируются соединения с парамагнитными центрами, такие компоненты в первую очередь реагируют с активными центрами катализаторов, вызывая их отравление, а также участвуют в других процессах.

Цель данной работы — обобщение экспериментальных результатов изучения парамагнетизма нефтей и пород Прикаспийского НГБ с целью практического использования явления и его носителей.

1. ОСНОВЫ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Первым общим количественным исследованием поведения веществ в магнитном поле была работа Пьера Кюри (1895 г.), показавшего, что в соответствии с магнитными свойствами все вещества можно разделить на три класса: диа-, пара- и ферромагнетики.

Это деление основано на учете, с одной стороны, направления магнитного поля, воздействующего на вещество (вне магнитного поля — диамагнетики, внутри — ферро- и парамагнетики), с другой — величины магнитного поля (большая — ферро-, меньшая — пара- и диамагнетики).

Разработанный Е. К. Завойским метод ЭПР позволил резко повысить чувствительность инструментального анализа и тем самым резко сократить количество парамагнетика, подвергающегося исследованию. Кроме того, этот метод в отличие от методов изучения статического магнетизма позволяет получать информацию о природе и строении парамагнитного центра.

Явления пара- и ферромагнетизма объясняются наличием неспаренных электронов, обладающих элементарными магнитными моментами. В ферромагнитных материалах даже при отсутствии внешнего магнитного поля в определенных областях — доменах — наблюдается упорядоченность направлений атомных магнитных моментов, т. е. имеется самопроизвольная (спонтанная) намагниченность. В парамагнетиках же при отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты ориентированы хаотично. При наложении внешнего магнитного поля появляется определенная намагниченность, связанная с тем, что число частиц с магнитным моментом, направленным вдоль этого поля, несколько меньше числа частиц с моментом, направленным против поля. Такое разделение частиц происходит вследствие квантовой природы магнитного момента (спина) электрона. Существование спина характеризуется двумя значениями квантового числа $s_z = \pm 1/2$, определяющими возможные значения L_{s_z} проекции механического момента (момента количества движения) на направление магнитного поля.

Электроны с магнитными моментами, направленными вдоль магнитного поля и против него, характеризуются определенной энергией. Разность энергии $\Delta E = g\mu_B H$, где μ_B — единица магнитного момента атомов (электронов, молекул) — магнетон Бора; g — фактор спектроскопического расщепления, определяющий величину эффективного магнитного момента парамагнитной частицы; H — напряженность магнитного поля.

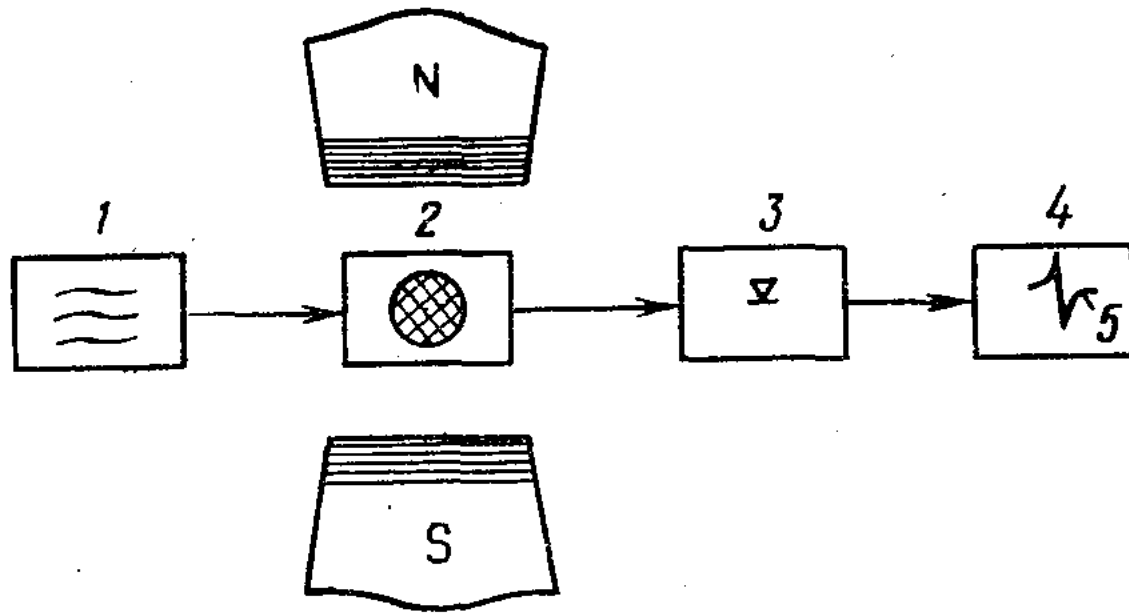


Рис. 1. Схема радиоспектрометра ЭПР с проходным резонатором:
 1 — СВЧ-генератор; 2 — резонатор с веществом; 3 — СВЧ-детектор; 4 — самопишущий прибор; 5 — синглетный спектр ЭПР

Ниже излагаются только основные представления о методе ЭПР, позволяющие понять его суть, и приводятся основные экспериментальные данные, полученные с его помощью. Для более глубокого знакомства с методом можно порекомендовать монографию Дж. Вертца и Дж. Болтона (1975 г.).

Сущность метода ЭПР состоит в том, что образец, находящийся в постоянном магнитном поле с напряженностью H , поглощает энергию высокочастотного поля с перпендикулярной H ориентацией переменного магнитного вектора при частоте $\nu = \Delta E/h = g\mu_B H/h$ (h — постоянная Планка). Стандартной обычно является частота 9,9 ГГц (длина волны $\lambda = 3,2$ см), что соответствует напряженности резонансного магнитного поля 330 мТ.

Для передачи электромагнитной энергии такой частоты обычно используются волноводы. Ячейкой, в которой происходит поглощение энергии образцом, служит объемный резонатор (рис. 1), к которому по волноводу подводятся электромагнитные колебания.

В отличие от УФ- и ИК-спектроскопии для записи линии поглощения электронного парамагнитного резонанса удобнее изменять не длину волны, а напряженность магнитного поля. Другой особенностью регистрации спектральной линии в современных ЭПР-спектрометрах является запись не самой кривой поглощения, а ее первой или, в отдельных случаях, второй производной (рис. 2). В связи с этим определение содержания парамагнетика в образце требует двойного интегрирования, так как количество парамагнитных центров пропорционально площади под кривой поглощения. Обычно при этом используются эталонные образцы с известным количеством стабильного во времени вещества. Сравнение интенсивности сигналов исследуемого образца и эталона по описанной выше процедуре позволяет оценить искомую величину. По ряду причин точность аб-

Рис. 2. Спектральные линии ЭПР:
 а — кривая поглощения; б — первая производная от кривой поглощения

солютных измерений невелика (40%). Относительные же измерения в случае, когда эталоном служит то же самое вещество, достаточно точны.

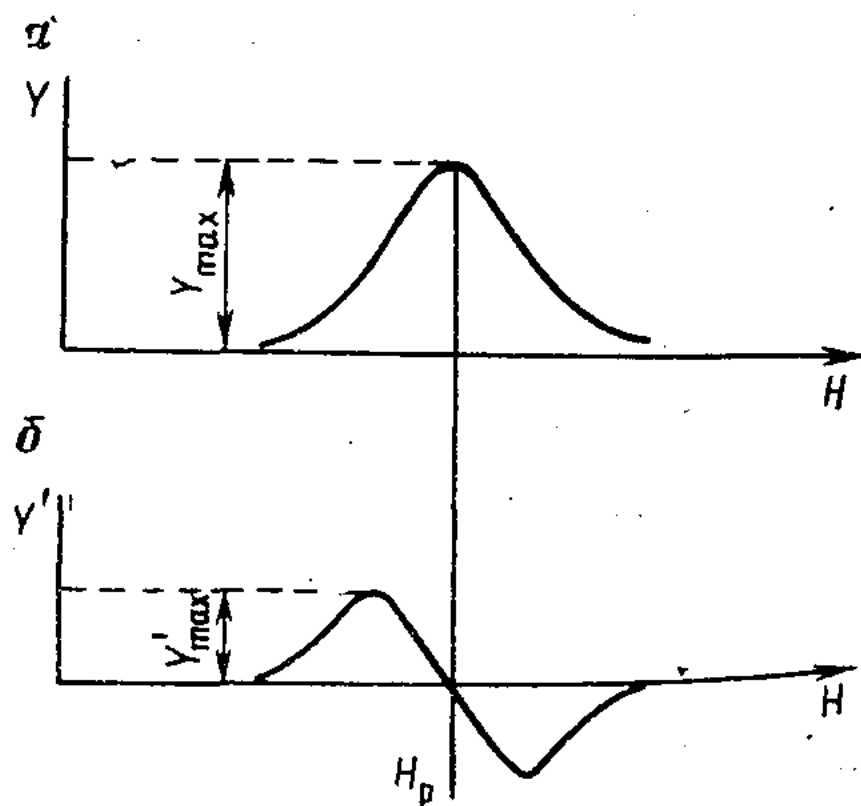
Интенсивность сигнала большинства парамагнетиков подчиняется закону Кюри $I \approx 1/T$, т. е. при снижении температуры повышается чувствительность метода. Однако при этом необходимо следить, чтобы между температурой и уровнем мощности СВЧ, поступающей в резонатор, поддерживалось определенное соответствие. Это требование связано с особой характеристикой парамагнитного объекта, так называемым временем спин-решеточной релаксации. Мы уже упоминали о том, что часть магнитных моментов частиц направлена против поля, а часть — вдоль него.

Распределение частиц на двух энергетических уровнях осуществляется в соответствии с разностью энергии, т. е. имеет место распределение Больцмана. Если время спин-решеточной релаксации достаточно мало и уровень мощности СВЧ невелик, то это распределение сохраняется. При снижении температуры (а время релаксации в этих случаях растет) или при сильном увеличении мощности СВЧ возможно нарушение распределения Больцмана, поскольку скорость перехода с нижнего энергетического уровня на верхний растет с увеличением мощности СВЧ, а переход с верхнего уровня на нижний замедляется с увеличением времени релаксации.

Следствием нарушения равновесия Больцмана является так называемое насыщение выходного сигнала: при увеличении мощности СВЧ выходной сигнал перестает возрастать, а в дальнейшем уменьшается.

Приведенные выше замечания имеют важное значение при изучении ЭПР нефтей, так как различные парамагнитные компоненты нефти весьма сильно различаются по времени релаксации. Так, порфириновые комплексы ванадила имеют короткое время релаксации, и насыщения сигнала не происходит при всех доступных уровнях мощности СВЧ при температуре вплоть до 77 К. Так называемый «угольный» радикал асфальтенов характеризуется насыщением сигнала уже при низких уровнях мощности СВЧ при комнатной температуре.

Некоторые парамагнетики при определенных условиях вме-



сто одной линии поглощения часто проявляются большим числом линий со сложной закономерностью изменения их интенсивности.

Одной из причин усложнения спектра является сверхтонкое взаимодействие между магнитным моментом неспаренного электрона и магнитными моментами ядер атомов, входящих в состав парамагнитной частицы. Ядра атомов водорода, азота и многих металлов подобно электрону характеризуются наличием спина I и магнитных моментов.

Так, спин ядра атома протия ^1H равен $1/2$, дейтерия ^2D — 1 , ^{14}N — 1 , ^{55}Mn — $5/2$, $^{63,65}\text{Cu}$ — $3/2$, ^{51}V — $7/2$. Изотопы меди ^{63}Cu и ^{65}Cu характеризуются одинаковыми спинами и близкими магнитными моментами ядер, а изотопы водорода ^1H и ^3H — различными.

Магнитные моменты ядер, находящихся во внешнем магнитном поле, подобно моментам электронов, располагаются вдоль и против поля. Однако в отличие от электронов ядра, обладающие спином, бóльшим $1/2$, имеют соответственно и большее число проекций магнитного момента на направление внешнего поля. Поэтому при наличии в парамагнитном центре одного ядра со спином I в случае взаимодействия между магнитными моментами неспаренного электрона и ядра одиночная спектральная линия расщепляется на число линий $2I+1$ равной интенсивности. Значит число линий у ^1H будет равно 2, у ^2D — 3, у ^{14}N — 3, у ^{55}Mn — 6, у $^{63,65}\text{Cu}$ — 4, у ^{51}V — 8.

В случае структурно эквивалентных атомов число спектральных линий увеличивается в соответствии с правилом $2nI+1$. Если при наличии одного ядра интенсивность линий одинакова, то в случае большего числа ядер соотношение интенсивностей линий усложняется.

Таким образом, число спектральных линий является определенной характеристикой парамагнитного центра. Она становится более определенной, если в расчет принимается расстояние между так называемыми эквидистантными (в первом приближении), т. е. расположенными на равном друг от друга расстоянии по шкале напряженности магнитного поля, спектральными линиями. Это расстояние называется величиной сверхтонкого расщепления в соответствии с названием взаимо-

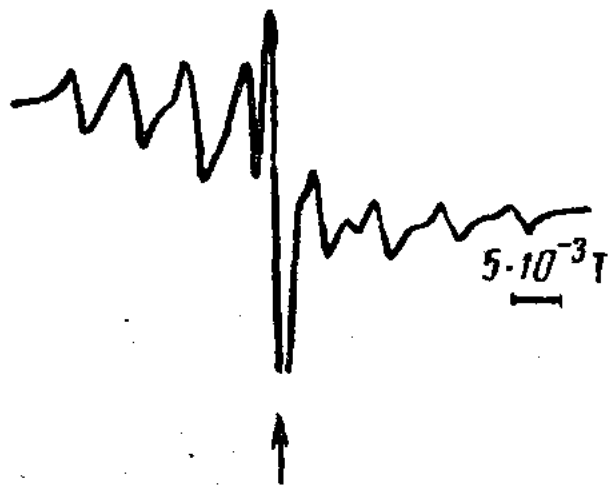


Рис. 3. Изотропный спектр ЭПР комплекса ванадила каражанбасской нефти.
Стрелкой показан сигнал свободного радикала

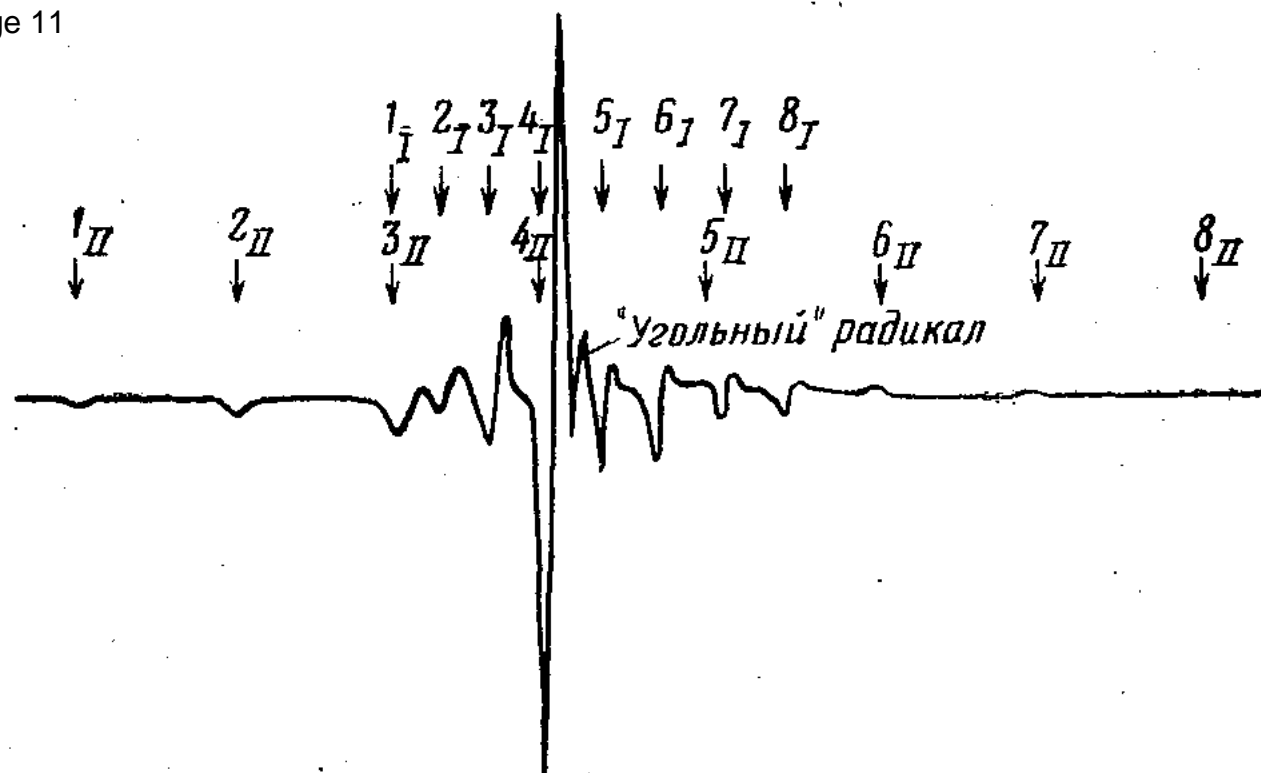


Рис. 4. Анизотропный спектр ЭПР комплекса ванадила каражанбасской нефти, записанный при $t = -90^\circ\text{C}$

действия между ядром и электроном. На рис. 3 представлен спектр комплекса ванадила в нефти при 120°C , состоящий из 8 линий. Амплитуды отдельных спектральных линий не равны между собой, что связано с различной их шириной. Интенсивность же, в смысле значений второго интеграла, естественно, одинакова. Обсуждение причин различий ширины отдельных спектральных линий выходит за рамки обзора.

Приведенный выше спектр ванадилового комплекса, записанный в жидкой фазе, существенно усложняется при понижении температуры и затвердевании нефти (рис. 4).

Имеются две главные причины существенного различия видов спектров, записанных в твердой и жидкой фазах.

Первая состоит в том, что в твердой фазе проявляется анизотропный характер магнитных свойств. При этом значение фактора спектроскопического расщепления g , входящего в уравнение, описывающее условие резонанса, зависит от ориентации некоторой молекулярной оси симметрии относительно направления магнитного поля. У парамагнитных центров, характеризующихся аксиальной симметрией расположения атомов, имеются два значения g -фактора; g_{\parallel} и g_{\perp} , соответствующие ориентации аксиальной оси параллельно и перпендикулярно направлению магнитного поля. Этим ориентациям соответствуют сигналы ЭПР, расположенные в крайних местах шкалы напряженности магнитного поля. Парамагнитные центры, оси которых занимают промежуточное положение, соответственно дают сигналы внутри интервала, ограниченного сигналами g_{\parallel} и g_{\perp} .

Вторая причина заключается в том, что в твердой фазе проявляется анизотропный характер сверхтонкого взаимодействия между магнитными моментами ядра и электрона, не свойственный жидкой фазе ввиду высокой скорости броуновского вра-

щения молекул. Ориентация парамагнитного центра влияет на величину сверхтонкого расщепления линий ЭПР.

Видимая сложность твердофазных спектров в то же время является источником дополнительной информации о структуре парамагнитной частицы.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В НЕФТЯХ И НЕФТЕНОСНЫХ ПОРОДАХ ПРИКАСПИЯ

Первое сообщение о парамагнетизме сырых нефтей было сделано И. С. Гарифьяновым и Б. М. Козыревым (1956 г.), которые при изучении нефти Бавлинского месторождения в спектре ЭПР обнаружили единичную линию поглощения с g -фактором, равным 2. Х. К. Гутовский с сотрудниками (1958 г.) установили, что большинство сырых нефтей дают спектр ЭПР, причем этот спектр состоит из одиночной линии с g -фактором, равным 2,009, шириной около $4,5 \cdot 10^{-4} \text{Т}$, а также линий сверхтонкой структуры. Последняя приписывалась парамагнитному ванадилловому иону, а синглет был обусловлен свободными связями углерода в конденсированных ароматических структурах, находящихся в коллоидных частицах асфальтенов.

В 1958 г. О. Рейли сравнил сверхтонкую структуру спектра ЭПР нефтяных асфальтенов со спектром синтезированного комплекса ванадилэтиопорфирина-1 и установил их тождественность.

Таким образом, в ЭПР-спектрах нефтей обычно присутствуют сигналы двух типов: одиночный симметричный сигнал свободных радикалов с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона, и мультикомпонентная сверхтонкая структура (СТС), соответствующая ионам четырехвалентного ванадия. Кроме того, в ЭПР-спектрах некоторых нефтей и битумоидов присутствуют сигналы, которые могут быть вызваны парамагнитными ионами Ti , Co и Cu .

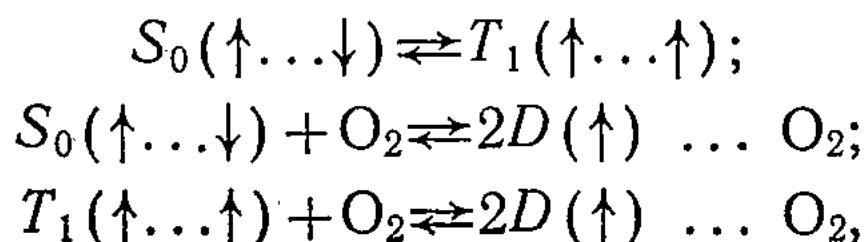
2.1. СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В НЕФТЯХ

Содержание стабильных свободных радикалов (СР) в нефтях колеблется в широких пределах и составляет обычно 10^{17} — 10^{19} спинов в 1 г сырой нефти. В нефтях с повышенной ароматичностью концентрация свободных радикалов, как правило, выше, чем в нефтях с преобладанием метановых углеводородов (УВ).

При фракционировании нефтей подавляющее количество соединений со свободными радикалами концентрируется в асфальтенах. Содержание СР в смолах обычно на порядок ниже, чем в асфальтенах.

Известно, что источником одиночной линии с $g=2$ являются не только СР с дублетным спиновым состоянием, но и радикальные пары, находящиеся в триплетном состоянии.

О наличии триплетных состояний свидетельствует аномальный кислородный эффект, обнаруженный Ницумой и др. Эффект состоит в увеличении интенсивности сигнала ЭПР в 1,5—2 раза при вводе воздуха или кислорода в вакуумированные образцы асфальтенов. Этот эффект связан со смещением равновесия в сторону увеличения вклада дублетных состояний:



где S_0 , D , T_1 — соответственно синглетное, дублетное и триплетное состояния.

Теми же авторами высказано предположение о том, что включение молекул кислорода между асфальтеновыми плоскостями в микрокристаллитах приводит к изменению обменного взаимодействия в радикальных парах. Однако в тех нефтях и нефтяных продуктах, в которых доля триплетных радикальных пар мала, должен наблюдаться нормальный кислородный эффект, состоящий в увеличении интенсивности сигналов при вакуумировании ампулы.

Поскольку в работах упомянутых выше авторов не обсуждается возможная роль комплексов ванадила в смещении синглет-триплетного равновесия, мы исследовали четыре образца (два с малым и два с большим содержанием ванадилных комплексов). Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от корня квадратного из значения мощности СВЧ на воздухе и в вакууме для двух образцов месторождений Прорва и Каламкас приведена на рис. 5 (образец с большим содержанием комплексов ванадия — кривые 2, 3, с малым — кривые 1, 4). Для второй пары нефтей (месторождение Каламкас, скв. 48 и месторождение Кожасай, скв. 89) наблюдается аналогичная картина. Таким образом, можно считать, что участие комплексов ванадила в обменном взаимодействии в радикальных парах получило определенное подтверждение.

При высокой концентрации ванадилных комплексов участие кислорода в обменном взаимодействии уменьшается, и его удаление снимает лишь эффект диполь-дипольного уширения.

Исследование аномального кислородного эффекта не позволяет определить долю высокомультиплетных частиц. Мы попытались подойти к решению этой задачи, исследуя кривые насыщения сигналов ЭПР свободных радикалов и V^{4+} — основных парамагнитных компонентов нефтей — при различных температурах.

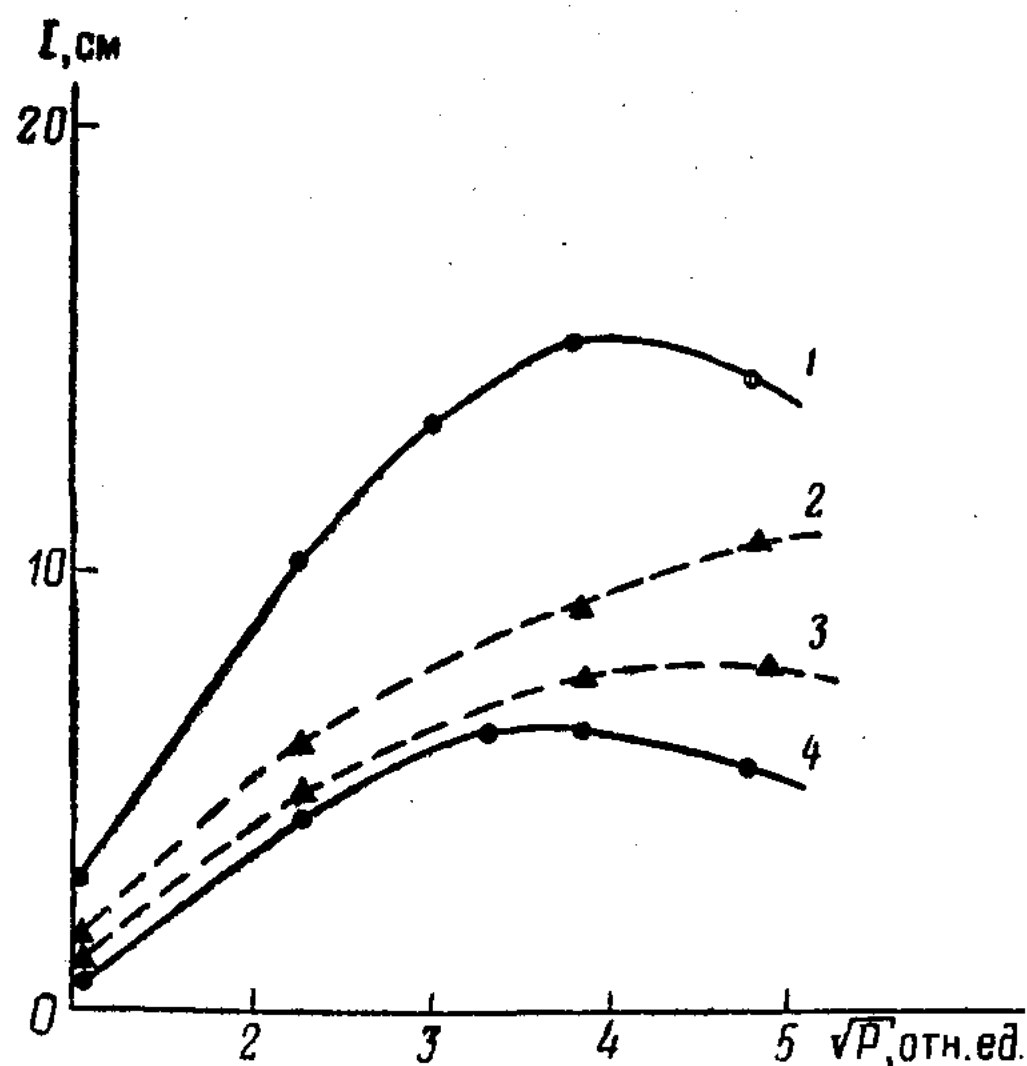


Рис. 5. Зависимости интенсивности I спектров ЭПР V^{4+} от \sqrt{P} (P — мощность колебаний в резонаторе спектрометра):

1, 4 — невакумированный и вакуумированный образцы провинской нефти; 3, 2 — то же, каламкаской нефти

Для корректного проведения измерений был использован двойной резонатор. В первом резонаторе находился сосуд Дьюара, во втором — эталон «Strong pitch» спектрометра E-12 фирмы «Varian», который использовался нами для контроля мощности P сверхвысокочастотных колебаний. Сначала все измерения проводились при комнатной температуре, причем образец помещался в сосуд Дьюара, чтобы максимально соблюдалось постоянство настройки прибора. После этого сосуд Дьюара был заполнен жидким азотом и все измерения были повторены при -196°C . Как показывают записи сигналов эталона, существенной расстройкой резонатора при этом не происходит.

Результаты измерений представлены в виде графиков и таблицы. Если при комнатной температуре сигналы V^{4+} не насыщаются практически во всем диапазоне изменений мощности СВЧ, то сигналы ЭПР СР легко насыщаются при средних значениях мощности. Как следует из рис. 6, 7, при переходе к -196°C при малых мощностях СВЧ сигналы ЭПР V^{4+} возрастают в соответствии с законом Кюри (теоретическая величина возрастания 3,9 раза), а сигналы ЭПР СР нефтей разных месторождений либо незначительно возрастают, либо существенно уменьшаются.

Анализ данных показывает, что коэффициент возрастания интенсивности сигналов ЭПР V^{4+} в большинстве случаев мало отличается от величины 3,9. Это означает, что переход от комнатной температуры к -196°C мало влияет на ширину линии анизотропных спектров V^{4+} вследствие высокой вязкости исследуемых нефтей. На этом основании можно предположить, что

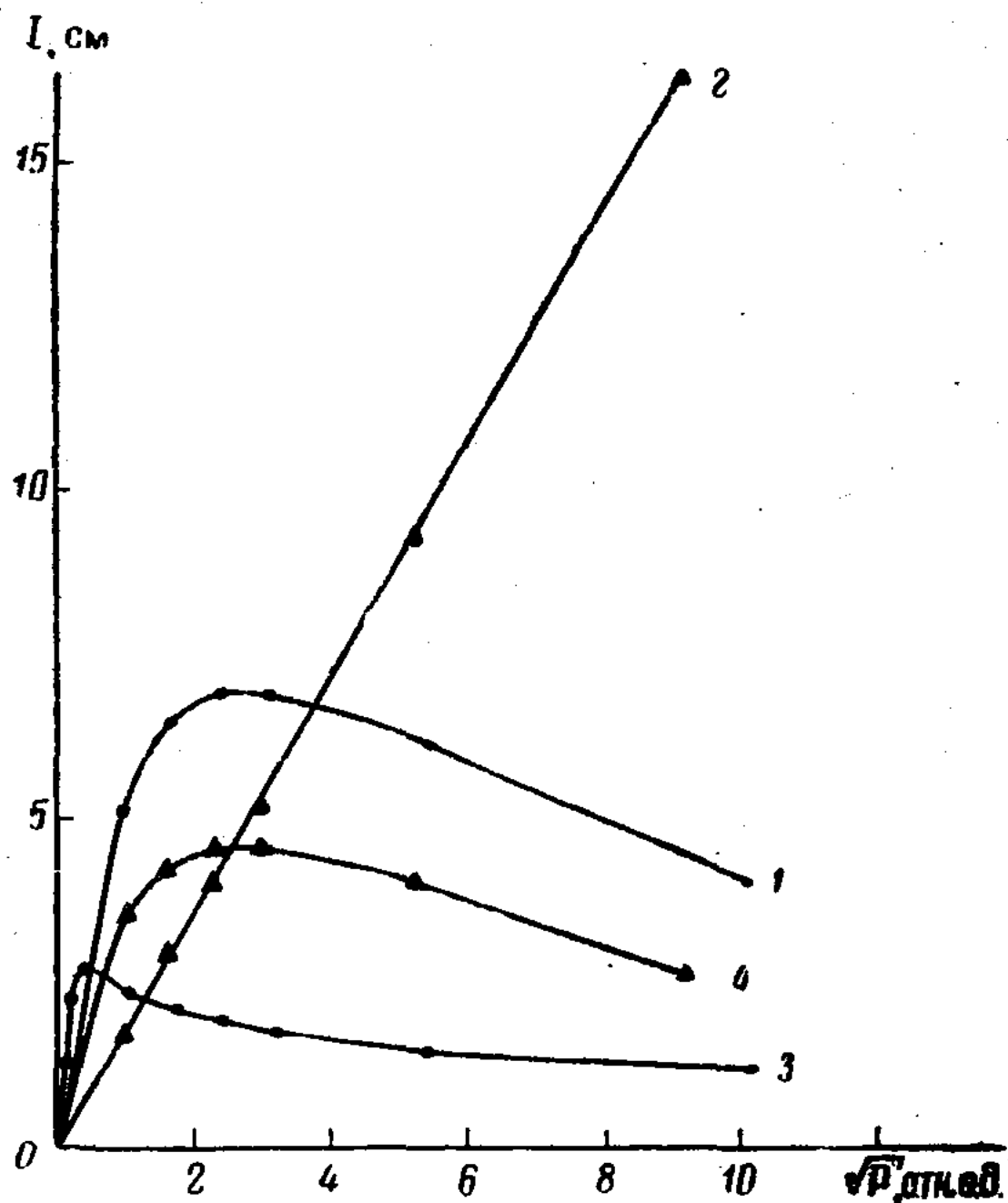


Рис. 6. Зависимости интенсивности I сигналов ЭПР V^{4+} (кривые 1, 2) и СР (кривые 3, 4) нефти месторождения Каламкас (скв. 52) от \sqrt{P} :
1, 3 — при -196°C ; 2, 4 — при 20°C

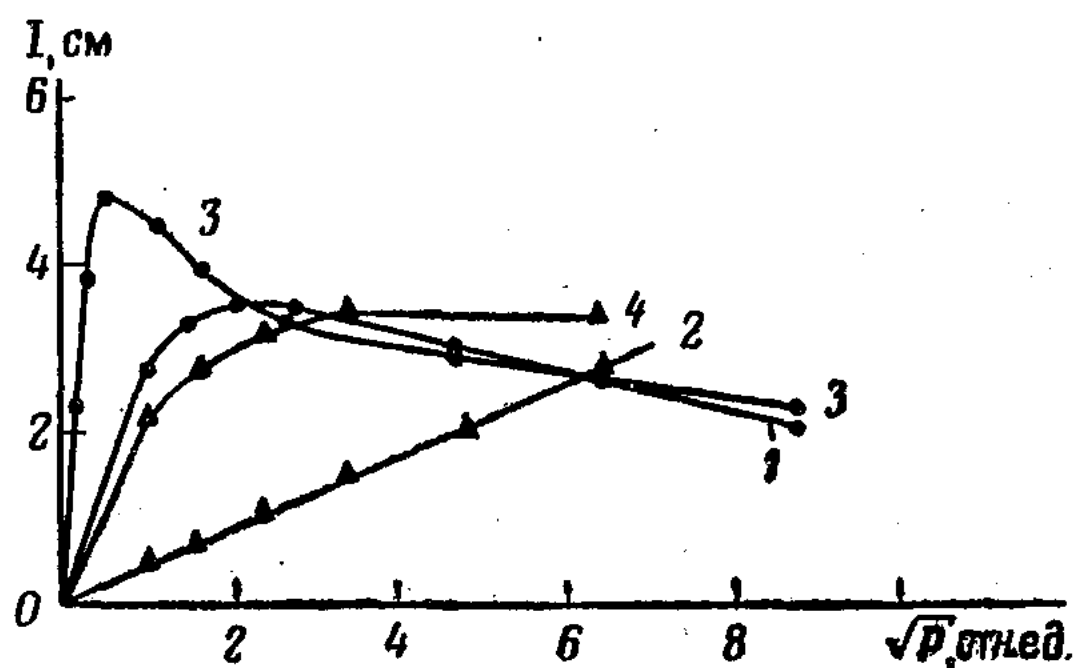


Рис. 7. Зависимости интенсивности I сигналов ЭПР V^{4+} (кривые 1, 2) и СР (кривые 3, 4) нефти месторождения Кемерколь-Кожя (скв. 9) от \sqrt{P} :
1, 3 — при -196°C ; 2, 4 — при 20°C

наблюдаемые в случае свободных радикалов большие вариации изменения интенсивности сигналов ЭПР при переходе к -196°C связаны с существенным различием эффективных времен спин-решеточной релаксации T_1 .

Сопоставление полученных данных с содержанием ионов V^{4+} и Ni^{2+} не обнаруживает никаких корреляций, что связано с его малой в магнитном отношении величиной. С точки зрения теории ЭПР нефти могут рассматриваться как магниторазбавленные системы.

Попытки обнаружить влияние температуры на синглет-триплетное равновесие электронных состояний также не дали положительных результатов. Измерение при малых мощностях СВЧ амплитуд сигналов ЭПР свободных радикалов в интервале температур от 20 до -90°C не показало резкого их уменьшения.

Отмечено, что радикалы со спином больше $1/2$ часто характеризуются короткими временами релаксации. Можно предположить, что главная причина вариации температурных эффектов в спектрах ЭПР СР связана с различной долей полирадикалов в асфальтенах. В соответствии с этой гипотезой следует принять, что в точке насыщения сигнал ЭПР при -196°C обусловлен в основном полирадикалами. Для определения их доли в общей массе с монорадикалами при комнатной температуре необходимо величину сигнала ЭПР при -196°C разделить на 3,9. Как видно из табл. 1, эта величина различна для разных месторождений нефти. Можно проследить общую тенденцию ее повышения в нефтях глубокого залегания.

Таблица 1

Сопоставление доли полирадикалов (в общей массе с монорадикалами) с некоторыми характеристиками исследованных нефтей

Месторождение, номер скважины	Интервал отбора нефти, м	Доля поли- ради- калов, %	Содержание в нефти, %		Содержание в нефти, г/т	
			асфальте- нов	серы	V^{4+}	Ni^{2+}
Камышитовое Юго- Восточное, 1	414—417	14	0,37	0,57	25,0	18
16	576—583	23	2,46	0,99	71,0	Не опр.
Кырыкмылтык, 11	286—295	22	11,6	0,34	34,7	То же
Каражанбас, 851	314	17	4,1	2,3	259,3	67
Каламкас, 52	778—784	17	3,0	1,6	148,8	46
Кемерколь-Кожа, 9	1347—1355	47	10,5	0,47	105,7	Не опр.
Тасым, 11	2923—2929	32	3,4	0,53	117,0	32
Уртатау-Сарыбу- лак, 9	2834—2876	27	1,4	0,41	37,5	Не опр.
Узень, 3314	1379—1382	24	0,7	0,2	2,9	То же

Можно предположить, что в условиях высоких температур и давлений в процессе эволюции нефти на большой глубине образуются асфальтены повышенной молекулярной массы. Увеличение системы сопряжения двойных связей в ароматических свободных радикалах приводит к повышению их стабильности и, возможно, служит причиной указанной тенденции.

Полученные данные согласуются с результатами Ф. Г. Унгера (1986 г.), который определил, что в асфальтенах, содержащих около 10^{21} спин/г СР, при средней молекулярной массе 2000 на одну молекулу приходится до 10 неспаренных электронов. Очевидно, в таких асфальтенах должна быть велика доля полирадикалов с высокой мультиплетностью.

Ниже рассматривается новый способ оценки доли полирадикалов в массе молекул асфальтенов.

При растворении в тетрагидрофуране сигнал ЭПР «угольного» радикала сохраняется практически полностью. Это дает возможность провести восстановление ароматических молекул асфальтена металлическим калием и, сравнив интенсивность сигнала ЭПР до и после восстановления, оценить искомую долю «радикализованных» молекул. При этом предполагается, что полиароматические молекулы практически нацело восстанавливаются металлическим калием. В процессе восстановления зеркалом калия в вакууме установлен монотонный рост интенсивности сигнала ЭПР, который заканчивается быстрым выходом на определенный стационарный уровень. Это означает, что одноэлектронное восстановление является основным процессом, а образование диамагнитных дианионов, видимо, мало существенно. Сопоставление интенсивности сигнала до и после восстановления показывает, что доля «радикализованных» молекул асфальтена составляет 2%.

Полученная величина позволяет вычислить среднюю молекулярную массу асфальтена. Так, при концентрации «угольного» радикала 10^{19} спин/г и определенной выше его доле 2% число молекул асфальтена в 1 г составит $5 \cdot 10^{20}$. Сопоставление с числом Авогадро даст величину молекулярной массы порядка 10^3 .

Существует представление, что в процессе выделения асфальтены испытывают определенное деструктивное воздействие, что может изменять содержание «угольного» радикала.

Как видно из табл. 2, содержание «угольного» радикала в нефтях соответствует содержанию в них асфальтенов. Расчетные величины содержания СР в 1 г асфальтенов трех месторождений практически одинаковы, а вычисленные после операций выделения асфальтенов резко различные.

При стандартности условий выделения различное изменение содержания радикалов, видимо, можно объяснить особенностями химического строения и свойств асфальтенов.

Таблица 2

Месторождение, номер скважины	Содержание в нефти асфальтенов, %	СР.10—17, спин/г	СР.10—19, спин/г	
			расчетное	вычисленные после выделения асфальтенов
Каражанбас, 105	4,8	24,0	5	0,20
Кара-Арна, 87	3,5	14,2	4	1,1
Урихтау, 8	1,34	7,8	5,8	0,7

В заключение этого раздела следует высказать некоторые соображения относительно химической природы стабильных свободных радикалов в нефтях. Исходя из полиароматической структуры асфальтенов — основного источника СР, можно предположить следующие типы стабильных парамагнитных центров: углеродцентрированные радикалы (типа трифенилметила), анион-радикалы, катион-радикалы, радикалы феноксильного типа и т. д. В настоящий момент можно говорить только об определенной вероятности того или иного типа. На наш взгляд, вероятность первых двух типов меньше вследствие их отношения к кислороду. Можно предположить, что более реальными моделями СР являются окисленные формы асфальтенов. В качестве окислителей могут выступать ионы тяжелых металлов и кислород.

Для проверки этой гипотезы кристаллический асфальтен, извлеченный из нефти месторождения Кара-Арна, подвергался действию окислителей: концентрированной серной кислоты и диоксида свинца. В обоих случаях наблюдалось увеличение интенсивности сигнала ЭПР: при действии H_2SO_4 в 2,5 раза, при действии PbO_2 в толуоле в 1,3 раза. В обоих случаях наблюдаемый эффект, видимо, определяется больше кинетикой, чем смещением термодинамического равновесия. Тем не менее этот результат может рассматриваться как довод в пользу обсуждаемой гипотезы.

2.2. СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ В НЕФТЯХ

По имеющимся представлениям ванадий в нефтях может находиться в различной степени окисления. Если о четырехвалентном ванадии можно однозначно судить по спектрам ЭПР, то для определения других окисленных его форм необходимы иные физико-химические методы.

2.2.1. Методика определения четырехвалентного ванадия и СР

Пробы нефти, предназначенные для анализа, на центрифуге Т-22 при частоте вращения 4000 об/мин освобождались от во-

ды и механических примесей. Подготовленные таким образом образцы нефти заливались в стеклянные ампулы диаметром 0,2 см и длиной 10—15 см, которые запаивались во избежание испарения бензиновых фракций.

2.2.2. Запись спектров ЭПР

Спектры ЭПР снимались на спектрометре E-12 фирмы «Varian» на частоте 9000 МГц при напряженности магнитного поля $2,6 \cdot 10^5$ А/м. В качестве стандарта использовалась урихтауская нефть Эмбинского района с содержанием ванадия 28 г/т. Для измерений применялся двойной резонатор, позволяющий контролировать условия записи каждого спектра с помощью эталонного образца «Strong pitch», входящего в комплект прибора. Количество ванадия в исследованных пробах нефтей определяли непосредственно из спектров ЭПР со сверхтонкой структурой комплексов четырехвалентного ванадия (см. рис. 4). Линии СТС $1_{II}—8_{II}$ и $1_I—8_I$ принадлежит к оксованадиловым катионам VO^{2+} . Из двух интенсивных центральных линий линия в низком поле относится к наибольшему пику 4_I СТС VO^{2+} , а одиночная линия в высоком поле — к «угольному» свободному радикалу. Для определения содержания V^{4+} измеряли амплитуду наиболее интенсивной линии спектра, находящейся в соседстве с одиночной линией свободного радикала в области более слабого магнитного поля (см. рис. 4).

Содержание V^{4+} определяли сопоставлением спектральных амплитуд исследуемого образца I_V и стандарта $I_{ст}$ по формуле: $C_V = I_V I_{э.ст} / I_{ст} I_{э}$, где $I_{э.ст}$ — амплитуда линии эталонного образца при записи спектра стандарта; $I_{э}$ — амплитуда той же линии при записи спектра образца. При этом предполагалось, что ширины спектральных линий образца и стандарта одинаковы.

По рекомендации американских авторов (А. Саракено, 1961 г.) спектры ЭПР V^{4+} принято измерять при температуре $-90^\circ C$, при которой нефть затвердевает и амплитуда измеряемого сигнала не зависит от ее вязкости. Термостатирование образца осуществлялось обдувом газообразным азотом, нагретым до заданной температуры. Концентрация свободных радикалов в исследуемых образцах измерялась при комнатной температуре и малых уровнях СВЧ-мощности (до 30 мВ), когда отсутствует насыщение сигнала. В качестве стандарта использовалась нефть того же месторождения, содержащая свободные радикалы в количестве $7,8 \cdot 10^{17}$ спин/г.

2.2.3. Сравнительное определение ванадия в нефтях методом ЭПР при -90° и $-196^\circ C$

Для успешного решения вопросов по переработке нефтей с высоким содержанием ванадия, а также для решения некото-

рых геохимических и нефтепромысловых задач необходимо экспрессное определение ванадия.

В заводских лабораториях для определения содержания ванадия в нефтях и нефтепродуктах в основном используется колориметрический метод анализа, сущность которого заключается в измерении оптической плотности растворов, содержащих окрашенные продукты взаимодействия ванадия с органическими и неорганическими реагентами.

В последние годы в научно-исследовательских лабораториях все более широко используются современные физико-химические методы анализа, такие, как нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный, рентгено-флуоресцентный, а также ЭПР. Для массовых анализов нефтей и нефтепродуктов по определению в них ванадия наиболее доступным и экспрессным является последний метод.

В предлагаемой работе развита методика определения ванадия в нефтях методом ЭПР. На примере нефтей месторождения Камышитовое Юго-Восточное проведено сравнение результатов определения ванадия при различных температурах.

Особый интерес представляло влияние на точность определения ванадия в нефтях, добываемых из различных скважин, использования температуры жидкого азота (-196°C), что существенно расширяет возможности лабораторного определения ванадия и повышает экономичность метода.

Прежде чем использовать жидкий азот в качестве хладагента при определении ванадия, необходимо было исследовать характер кривых насыщения сигналов ЭПР V^{4+} в зависимости от мощности P сверхвысокочастотных колебаний, поскольку такая зависимость существует.

На рис. 8 представлены кривые насыщения сигнала ЭПР V^{4+} в зависимости от корня квадратного из мощности СВЧ, сня-

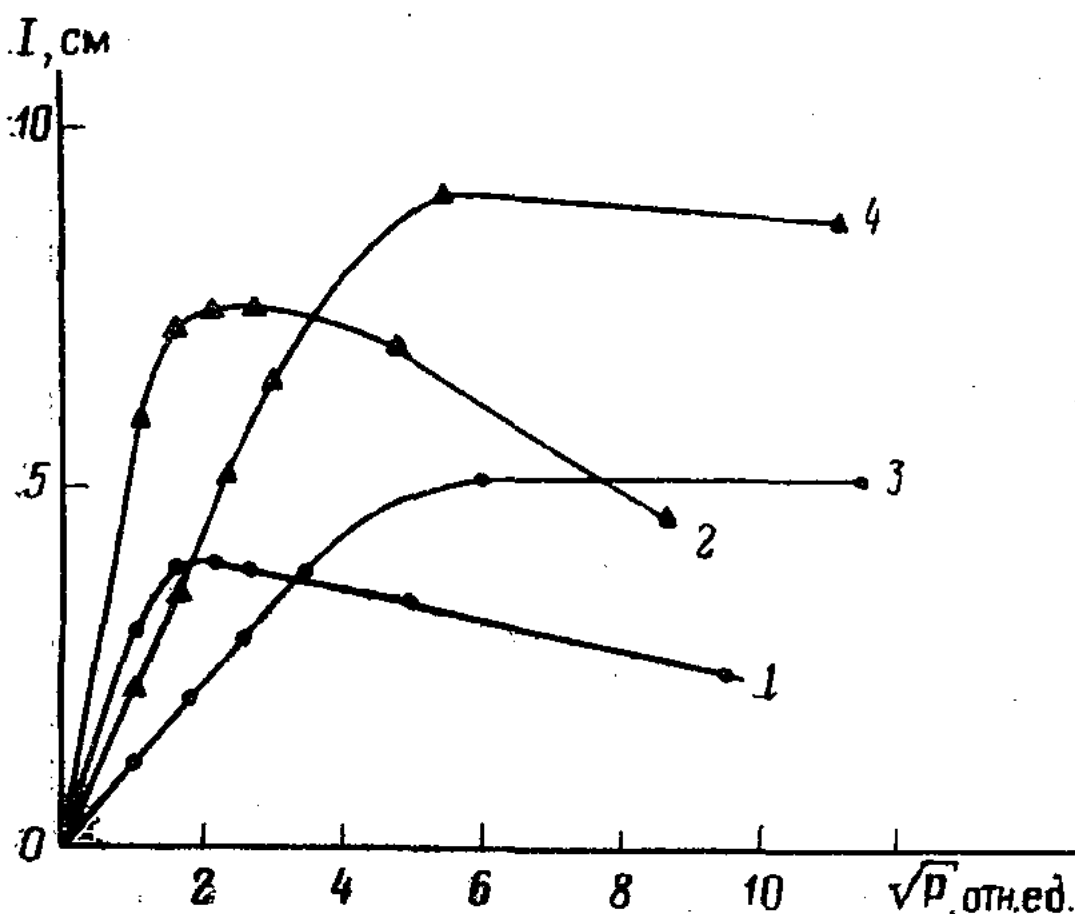


Рис. 8. Зависимости изменения интенсивности I ЭПР V^{4+} нефти месторождения Урихтау от \sqrt{P} .

Скв. 1: 1 — при -196°C , 3 — при -90°C ; скв. 16: 2 — при -196°C , 4 — при -90°C .

Рис. 9. Система для измерения спектров ЭПР нефтей при температуре жидкого азота:

1 — сосуд Дьюара; 2 — ампула с нефтью; 3 — жидкий азот

тые в специальном двойном резонаторе, при различных температурах.

В первом случае в одном резонаторе находился кварцевый сосуд Дьюара (рис. 9), содержащий ампулу с нефтью в жидком азоте, во втором резонаторе находился эталон «Strong pitch» спектрометра E-12 фирмы «Varian», использованный для контроля мощности СВЧ.

Во втором случае при определении ванадия при -90°C в одном резонаторе находилась кварцевая вакуумированная трубка с образцом нефти, через которую продувались пары азота соответствующей температуры, во втором резонаторе — эталон.

Так как при отсутствии насыщения интенсивность сигнала ЭПР $I \approx \sqrt{P}$, то интенсивность эталона служила относительной мерой \sqrt{P} , использованной в качестве шкалы абсцисс на рис. 8.

Как видно из рис. 10, существует значительная область линейной зависимости I от \sqrt{P} , в которой возможно корректное определение содержания V^{4+} как при -90°C , так и при -196°C . Независимо от концентрации ванадия (см. скв. 1 и 16 в табл. 3) области линейной зависимости для одной и той же:

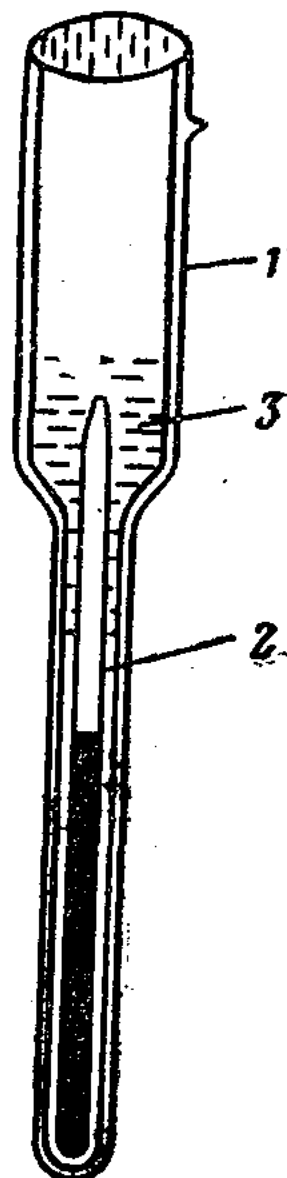


Таблица 3

Результаты определения V^{4+} в области линейной зависимости I от \sqrt{P} на месторождении Урихтау

Номер скважины	V^{4+} , г/г	
	-90°C	-196°C
1	25,0	25,0
2	68,6	40,0
3	10,3	10,6
4	16,8	16,5
5	15,5	15,7
14	36,7	34,7
16	71,0	68,3
19	24,6	24,1
21	11,2	10,5
110	71,1	70,8
111	34,3	35,0
115	14,5	14,1
117	10,9	10,2
123	10,2	10,3
120	11,6	10,6

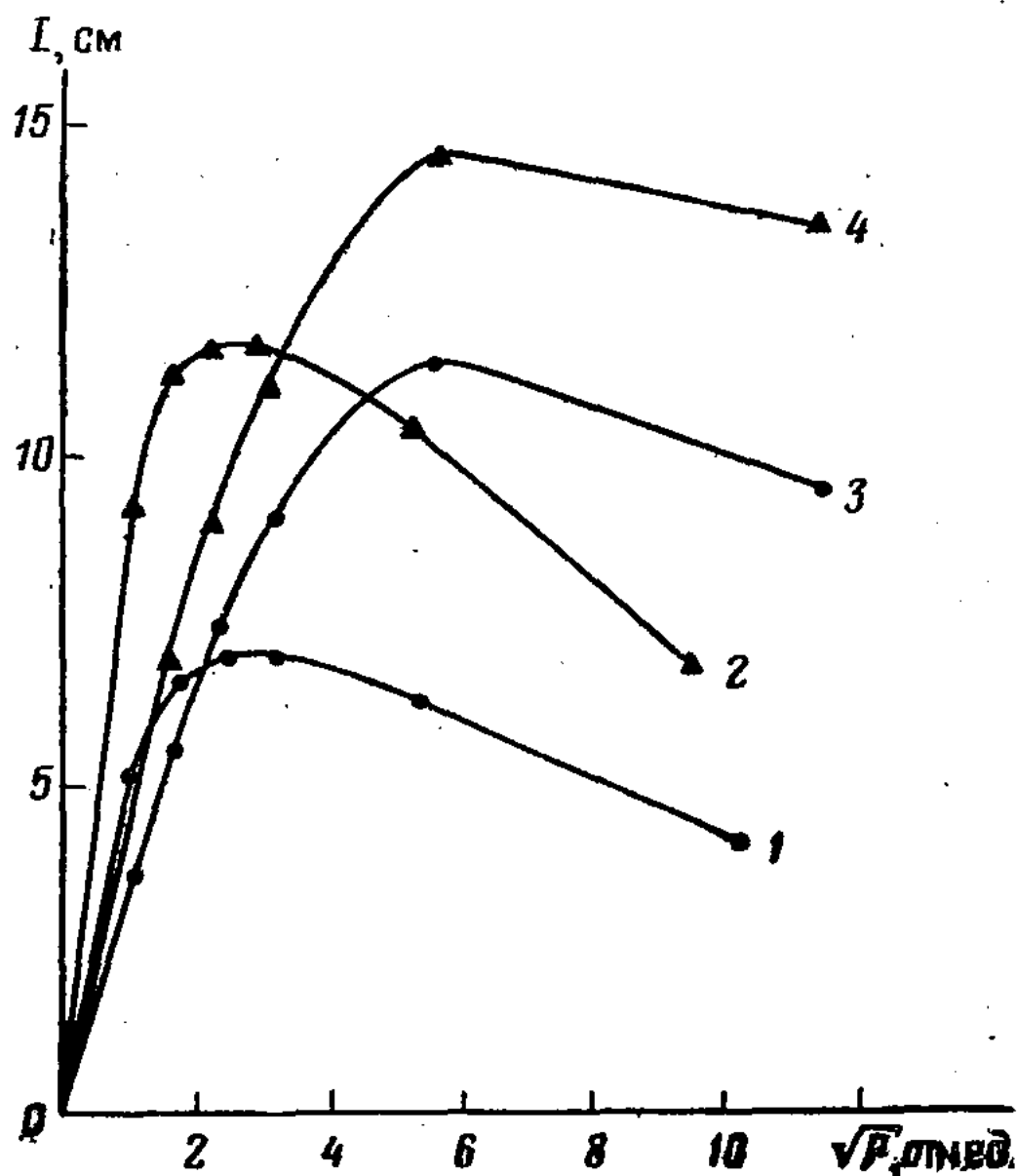


Рис. 10. Зависимости изменения интенсивности I сигнала ЭПР V^{4+} нефтей от \sqrt{P} .

Месторождение Каламкас, скв. 52: 1 — при -196°C , 3 — при -90°C ; месторождение Каражанбас, скв. 851: 2 — при -196°C , 4 — при -90°C

температуры примерно одинаковы, а при разных температурах существенно различаются: при -196°C линейный участок примерно в 3 раза короче, чем при -90°C .

Как видно из табл. 3, наблюдается хорошее соответствие данных, что позволяет рекомендовать использование жидкого азота в качестве хладоагента при массовых лабораторных определениях ванадия.

Таблица 4

Месторождение, номер скважины	V^{4+} , г/т	
	-90°C	-196°C
Каражанбас,	135	312,5
	851	259,3
Каламкас,	1454	248,5
	52	148,8
	1490	109,2
	4325	216,4
	3403	156,1
	4355	139,0
	4353	232,7
	1340	254,5
4391	133,4	

Кривые насыщения сигналов ЭПР V^{4+} в зависимости от мощности \sqrt{P} СВЧ были получены для высокованадиевых нефтей Бузачинского свода (рис. 10; табл. 4) и высоко- и низкованадиевых нефтей Эмбинского района (табл. 5). При этом показано, что более экономично и технологично проводить измерения при температуре жидкого азота (-196°C) в специальном сосуде Дьюара.

Таблица 5

Месторождение, номер скважины	V^{4+} , г/т	
	-90°C	-196°C
Ботакан, 68	21,9	16,5
Кырыкмылтык, 11	34,7	34,7
16	17,9	20,5
Таган, 1	11,8	12,6
Кемерколь, 9	131,9	126,8
Матин, 1	1,4	1,4
Молдабек, 9	2,6	2,5
5	1,4	1,7
Котыртас Восточное, 28	1,6	1,6
Онгар Восточное, 6	74,5	74,9
Прорва, 314	9,0	7,3
Нсановское, 52	24,1	23,0
Урихтау, 8	27,6	27,6
Уртатау-Сарыбулак, 9	39,8	40,4
Тасым, 11	117,0	109,4

2.2.4. Результаты определения содержания ванадия в нефтях надсолевых отложений, выполненных разными методами

Определение содержания ванадия в нефтях месторождения Камышитовое Юго-Восточное проводилось двумя методами — рентгеноспектральным флуоресцентным анализом (РСФА) и ЭПР с выборочной проверкой ряда проб методом атомно-абсорбционного анализа (ААС) с графитовой кюветой (табл. 6).

Таблица 6

Номер скважины	Содержание ванадия, г/т	
	по РСФА	по ЭПР
2	75	68,6
16	67 (по ААС — 76)	70,0
19		24,6
110	65	71,1
112	22	16,2
113	63	42,0
115	30	14,1
117	10	11,0

Как видно из табл. 6, валовое содержание ванадия (метод РСФА) в основном незначительно превышает содержание четырехвалентного ванадия, что свидетельствует о нахождении ванадия в нефти данного месторождения главным образом в четырехвалентной форме.

Для проверки такой закономерности для нефтей между-речья Волга — Урал нами выполнены аналогичные сопоставления для других нефтей этого региона, в частности месторождения Мартыши (табл. 7).

Таблица 7

Номер скважины	Содержание ванадия, г/т	
	по РСФА	по ЭПР
28	7,7	5,9
41	7,5	8,3
44	6,0	5,9
49	7,5	6,2
82	5,3	6,3
132	6,8 (по ААС — 7,2)	

Аналогичные результаты получены и на месторождениях Жанаталап, Восточный Жанаталап, Ровное, т. е. на основных разведанных месторождениях этого региона, что подтверждает наличие данной закономерности по району в целом.

Сходные исследования были проведены и по другим нефтегазоносным районам Западного Казахстана — Эмбинскому (табл. 8) и Бузачинскому (табл. 9 и 10).

Таблица 8

Месторождение, номер скважины	Содержание ванадия, г/т	
	по РСФА	по ЭПР
Кырыкмылтык, 9	14,3*	14,3
Кожа, 6	1,0*	1,7
Кемерколь, 4	24,1	24,4
9	100,3	126,4
Нсановское, 52	43,1	24,1
Тасым, 11	110,1	109,4
Прорва, 314	27,0	9,0
Кенкияк, 96	7,0**	6,5
Западно-Тепловское	7,5**	8,0

* Данные ААС.

** Данные химического анализа.

Полученные методом ЭПР на большом количестве проб нефтей месторождения Каламкас (по шести юрским продуктивным горизонтам) данные содержания V^{4+} сравнивались с ре-

результатами определения общего ванадия методом флуоресцентно-рентгенорадиометрического анализа (ФРРА) (табл. 9).

Таблица 9

Результаты определений ванадия в нефтях месторождения Каламкас

Горизонт	Содержание ванадия, г/т	
	по ФРРА	по ЭПР
Ю-I	128,8	143,3
Ю-II	147,4	136,4
Ю-III	139,2	134,8
Ю-IV	126,2	139,8
Ю-V	101,3	139,6
Ю-VI	113,7	141,6
Ю-VII	119,6	—

Примечание. Данные по ФРРА получены во ВНИГРИ.

Полученные данные подтверждают сделанный нами вывод о том, что основная форма нахождения ванадия в нефтях Западного Казахстана — четырехвалентная, в виде ванадил-иона. Это позволяет широко использовать в исследуемом регионе для экспрессных исследований метод ЭПР.

Таблица 10

Месторождение, номер скважины	Интервал отбора нефти, м	Возраст отложений	Содержание ванадия, г/т	
			по ЭПР	по ФРРА
Каражанбас, 106 105 851	296—301	K ₁	130	158
	350—359	K ₁	216 (200*)	—
	317	K ₁	260	—
Северные Бузачи, 175	448—455	J ₂	160 (155*)	181
Северные Бузачи, 149	440—450	J ₂	210	192
Каламкас, 60 72 70 54 54 18	833—837	Ю-I	151	154
	839—850	Ю-II	121	120
	774—789	Ю-II	85	90 (86**)
	846—851	Ю-IV	105	110
	860—866	Ю-V	128	130
	829—850	Ю-II	149	139 (135**)

* Данные химического анализа.

** Данные спектрального метода (ВНИГРИ).

В то же время данные по Западной Сибири (И. В. Гончаров, 1987 г.) свидетельствуют о том, что в ряде нефтей ванадий содержится в иных формах. Большое различие между содержа-