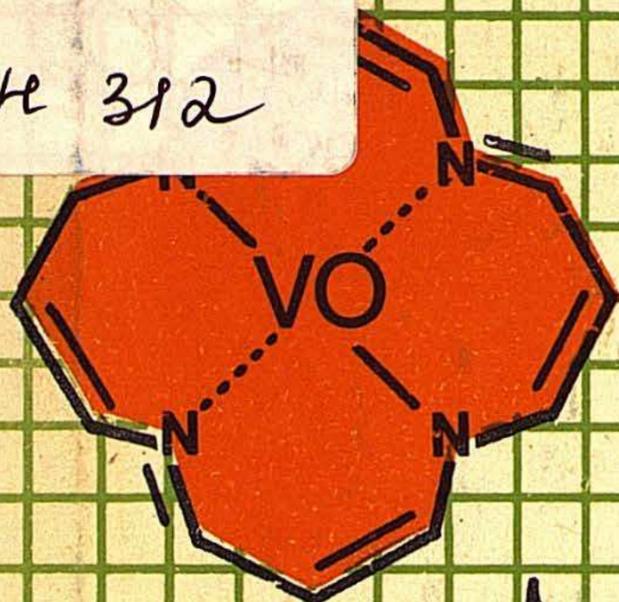


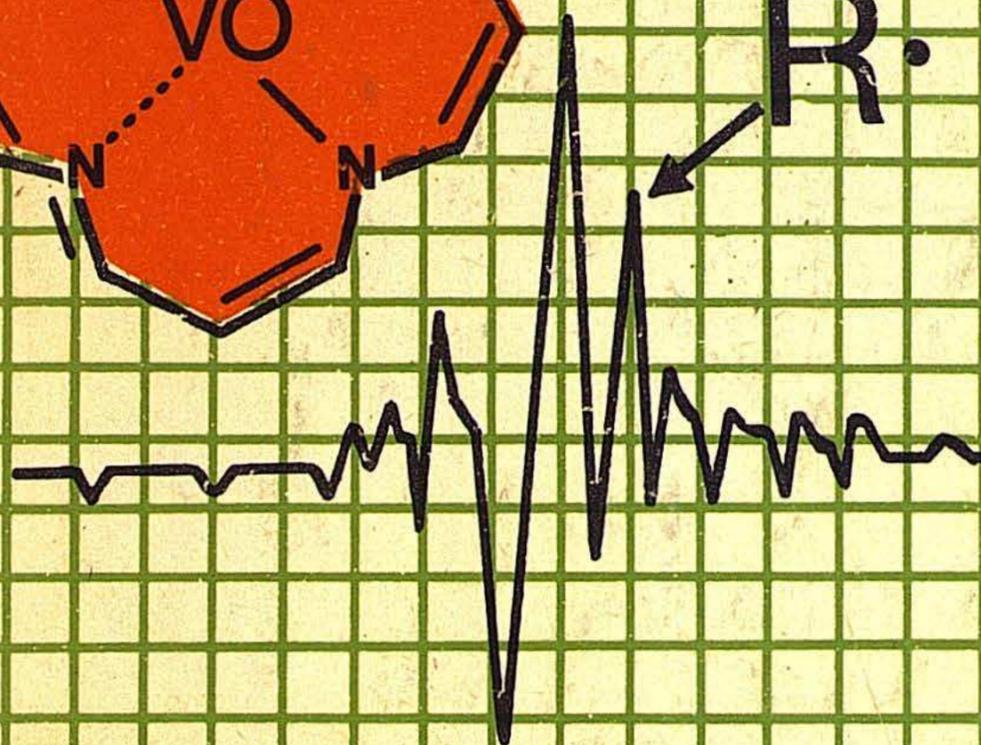
РГАСНТИ 52.47.17.

553,982.2К

№ 312



R.



ИНСТИТУТ  
ХИМИИ  
НЕФТИ  
И ПРИРОДНЫХ  
СОЛЕЙ  
АН КАЗССР

# Электронный парамагнитный резонанс нефтей месторождений КАЗАХСТАНА



МОСКВА ВНИИОЭНГ 1991



МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР

Институт химии нефти и природных солей АН Казахской ССР

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС НЕФТЕЙ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА

Москва

Всесоюзный научно-исследовательский институт организации,  
управления и экономики нефтегазовой промышленности

1991

УДК 665.61:665.7.033

Насиров Р.Н., Джексенов М.К. Электронный парамагнитный резонанс нефтей месторождений Казахстана. - М.: ВНИИОЭНГ, 1991.

Работа посвящена недостаточно изученной проблеме парамагнетизма нефтей Казахстана. Рассмотрена сущность электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) - современного физического метода определения ванадия и свободных радикалов в нефтях месторождений данного региона. Изложены результаты практического применения ЭПР для контроля за разработкой нефтяных месторождений.

Данная работа может быть полезна для научных и инженерно-технических работников нефтяной и нефтехимической промышленности, специалистов в области геологии и разработки нефтяных месторождений, преподавателей и студентов учебных заведений.

Ил. 22, табл. 22, библиогр. 25 назв.

## ВВЕДЕНИЕ

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), открытое в 1944 г. Е.К.Завойским, может эффективно использоваться для изучения магнитных свойств нефтей различных нефтегазоносных бассейнов СССР и зарубежных стран. Парамагнетизм нефтей в основном обуславливается наличием в них различных 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. Параллельно получен значительный материал по распределению парамагнитных центров в нефтях большинства нефтегазоносных территорий.

В последнее время интерес к соединениям ванадия и СР резко возрос в связи с уникальными свойствами таких соединений.

Среди всех металлов, содержащихся в нефтях, особое внимание уделяется ванадию и его соединениям, так как значительное присутствие соединений ванадия в нефтях отрицательно влияет на процессы их переработки, на эксплуатационные характеристики нефтепродуктов. С другой стороны, соединения ванадия с порфирином могут служить потенциальным источником получения порфиринов. Широкое применение порфиринов и металлопорфиринов в качестве лекарственных препаратов, полупроводников, сенсibilизаторов и создание на основе порфиринов катализаторов химических и ферментативных процессов, а также синтез их дорогостоящих производных обуславливают большой интерес к исследованиям порфиринов в нефтях.

Ванадий практически полностью сконцентрирован в смолисто-асфальтеновой части нефти, т.е. во фракциях, выкипающих при температурах выше 350 °С.

В последнее время нефти и природные битумы рассматривают как возможную сырьевую базу для производства ванадия.

Компания Canadian Petrofina с 1965 г. извлекает ванадий из нефтяных остатков тяжелых венесуэльских нефтей.

Процесс извлечения ванадия состоит из следующих технологических стадий: обессоливания нефти, атмосферной ее перегонки, коксования остатка, озоления кокса, извлечения ванадия из золы серной кислотой, окисления ванадия до пятивалентного состояния перхлоратом натрия, осаждения аммиаком. Затем гидратированный оксид ванадия плавят и отливают в гранулы. В этой связи нефти месторождения п-ва Бузачи (Западный Казахстан), отличающиеся высоким содержанием ванадия, представляют повышенный научный и практический интерес, как источники этого металла и порфиринов.

Недавнее решение Миннефтепрома СССР о создании комплексного предприятия по переработке нефтей Каражанбасского месторождения с целью получения ванадия и других редких металлов только способствует удовлетворению запросов различных отраслей промышленности в металлах, а также впервые в Советском Союзе предусматривает развитие нового направления в народном хозяйстве — нефтеметаллургии.

Как показано авторами данной работы, в нефтях Бузачинского свода ванадий и никель присутствуют в виде соединений с порфирином в концентрации до 1 кг на 1 т нефти и могут представлять интерес в качестве природного источника этих дорогих и малодоступных соединений. Цена 1 кг синтетических порфиринов на внутреннем рынке колеблется от 13...90 тыс.р. Одна тонна каражанбасской нефти содержит до 0,4 кг ванадилпорфиринов, а также около 0,06 кг никельпорфиринов. При годовой добыче этой нефти 1,4 млн т можно извлекать из нее до 490 т ванадилпорфиринов и 77 т никельпорфиринов. Выделение нефтяных порфиринов целесообразно также в связи с тем, что основная часть их, как отмечалось, находится в бузачинских нефтях в виде металлопорфиринов, которые оказываются нежелательными примесями при переработке нефти.

Свободные радикалы нефтей концентрируются в асфальтенах, свойства которых в известной степени определяются присутствием этого парамагнитного компонента.

Несмотря на большое число работ по изучению парамагнетизма нефтей различных нефтегазоносных бассейнов СССР и зарубежных стран, парамагнетизм нефтей Казахстана до сих пор остается малоизученным.

Цель данной работы – обобщение экспериментальных результатов по изучению парамагнитных особенностей нефтей Казахстана и анализ некоторых выявляющихся при этом тенденций.

В результате анализа большого числа измерений составлена карта распределения ванадия в нефтях Западного Казахстана. Из обзора также следует, что данные о парамагнитных свойствах нефтей можно использовать для решения ряда геолого-промысловых задач, а именно уточнения геологического строения и контроля за разработкой месторождений, определения продуктивности пластов, установления гидродинамической связи по толщине и площади залежей, определения межпластовых перетоков и источников поступления нефти в отдельные скважины, для контроля за перемещением водонефтяного контакта с целью оценки возможности разделения многопластовых месторождений на отдельные объекты разработки, для разделения по степени выработанности площади, на которой осуществляется совместная эксплуатация, и т.д.

## ОСНОВЫ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЭПР)

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

Это деление основано, с одной стороны, на учете направления силы магнитного поля, действующей на вещество (вне магнитного поля – диамагнетики, внутри – ферро- и парамагнетики), с другой – на учете величин силы (большая сила – ферро-, меньшая – пара- и диамагнетики).

Значение открытия Е.К.Завойского, помимо обнаружения нового явления, состоит также в том, что разработанный им метод позволил резко повысить чувствительность инструментального анализа и тем самым резко сократить количество парамагнетика, подвергающегося исследованию. Но не только в этом состоит отличие явления ЭПР от методов статического магнетизма – ЭПР может служить источником информации о природе и строении парамагнитного центра.

Явления пара-и ферромагнетизма объясняются наличием неспаренных электронов, обладающих элементарным магнитным моментом. В ферромагнитных материалах при отсутствии магнитного поля в определенных областях – доменах наблюдается упорядоченность направлений векторов магнитных моментов, т.е. имеется собственная намагниченность. В парамагнетиках же при отсутствии магнитного поля магнитные моменты ориентированы хаотично. При наложении внешнего магнитного поля появляется определенная намагниченность, связанная с тем, что число частиц с магнитным моментом, направленным по полю, несколько меньше числа частиц с моментом, направленным против поля. Такое разделение частиц происходит благодаря квантовой природе магнитного момента электрона. Существование магнитного момента связано с наличием у электрона собственного механического момента (спина), характеризующегося двумя квантовыми числами  $S_z = \pm 1/2$ , определяющими проекции механического момента на направление магнитного поля.

Электроны с магнитными моментами, направленными по полю и против поля, обладают определенной разностью энергии:

$$\Delta E = g\beta H,$$

где  $\beta$  – единица атомного магнетизма – магнетон Бора;  
 $g$  – фактор спектроскопического расщепления, определяющий величину эффективного магнитного момента парамагнитной частицы;  
 $H$  – напряженность магнитного поля.

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

Сущность ЭПР состоит в том, что при подаче на образец, помещенный в постоянное магнитное поле с напряженностью  $H$  высокочастотного поля с перпендикулярной  $H$  ориентацией переменного магнитного вектора при частоте

$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{g\beta H}{h}$   
 ( $h$  – постоянная Планка), происходит поглощение высокочастотной энергии.

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, к которому по волноводу подводятся электромагнитные колебания. На рис. 1 представлена простейшая схема прибора с так называемым проходным резонатором.

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, а в отдельных случаях и второй производных. На рис. 2 представлены графики кривой поглощения и ее первой производной в функции напряженности магнитного поля. В связи с этой особенностью определение содержания парамагнетика в образце требует двойного интегрирования, так как число 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 вышеописанной процедуре дает возможность оценивать искомую величину. По ряду причин точность абсолютных измерений невелика (40 %). Относительные же измерения в случае, когда эталоном служит то же самое вещество, достаточно точны.

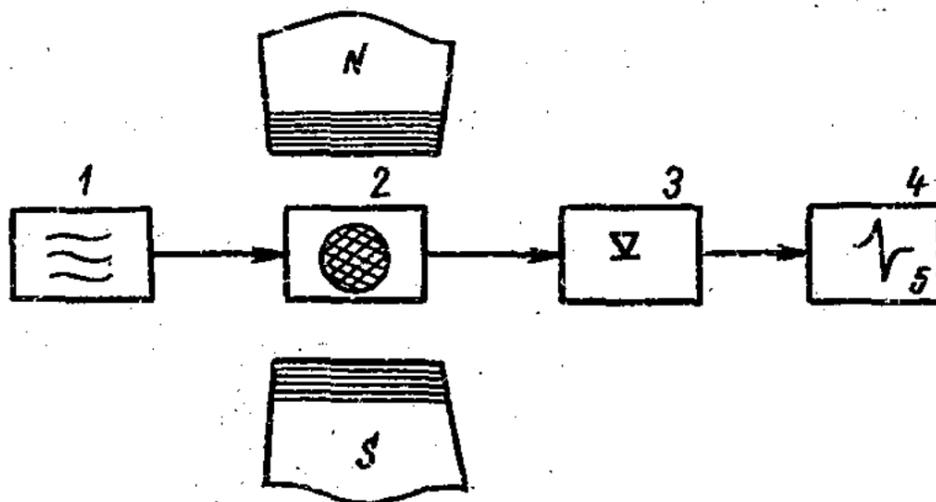


Рис. 1. Схема радиоспектрометра ЭПР с проходным резонатором: 1 - СВЧ-генератор; 2 - резонатор с веществом; 3 - СВЧ-детектор; 4 - самопишущий прибор; 5 - синглемный спектр ЭПР

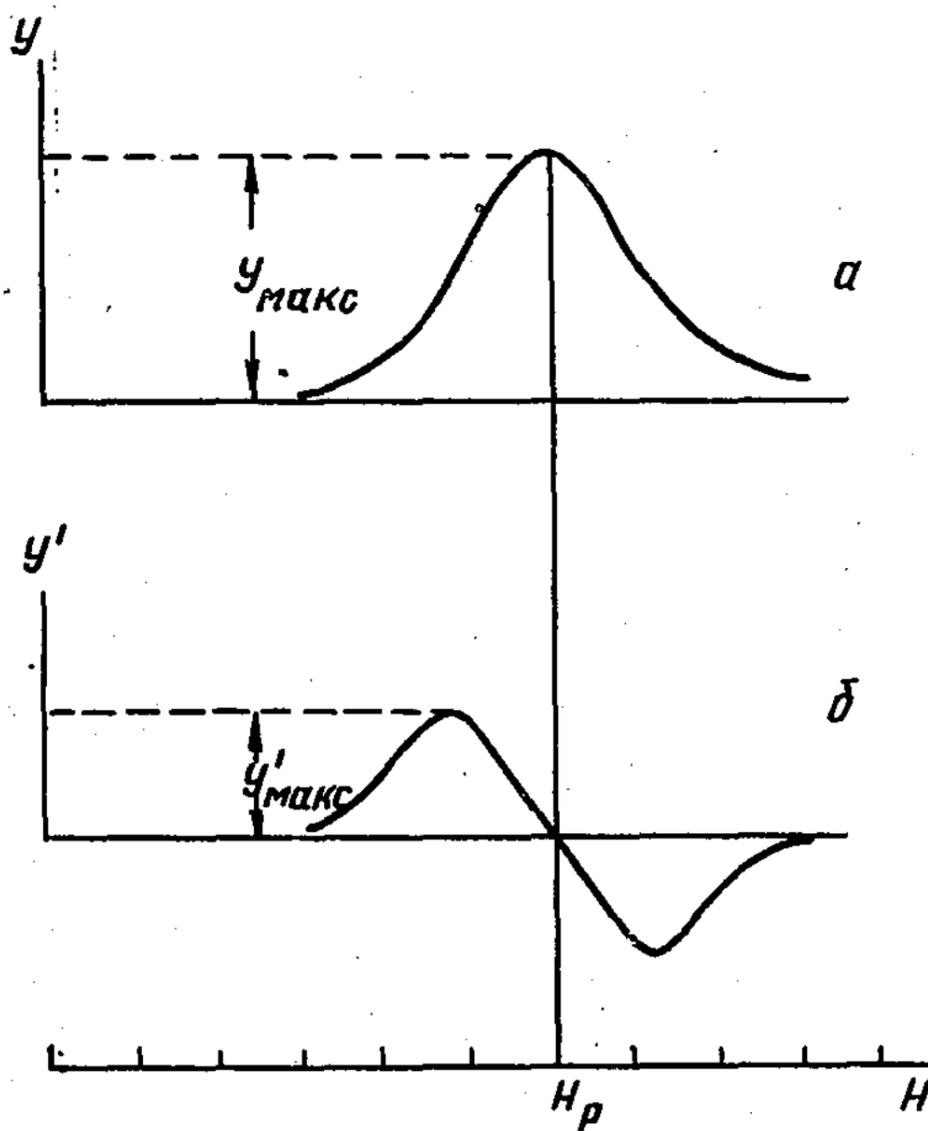


Рис. 2. Спектральные линии ЭПР:

а – кривая поглощения; б – первая производная от кривой поглощения

Интенсивность сигнала большинства парамагнетиков подчиняется закону Кюри ( $Y \sim 1/T$ ), т.е. понижение температуры повышает чувствительность метода. Однако при этом следует следить, чтобы между температурой и уровнем мощности, поступающей в резонатор, поддерживалось определенное соответствие. Эта необходимость связана с особой характеристикой парамагнитного объекта, так называемым временем спин-решеточной релаксации. Мы уже упоминали о том, что часть магнитных моментов частиц расположена против поля, а часть – по полю.

В соответствии с разностью энергии двух уровней осуществляется бoльцмановское распределение частиц на этих уровнях. Если время спин-решеточной релаксации достаточно мало и уровень мощности невелик, распределение сохраняется. При понижении температуры (а время релаксации в этих случаях растет) или при сильном увеличении мощности может наступить нарушение бoльцмановского распределения. Это происходит по той причине, что скорость перехода с нижнего уров-

ня на верхний растёт с увеличением мощности, а переход с верхнего уровня на нижний замедляется из-за увеличения времени релаксации.

Следствием нарушения больцмановского равновесия является так называемое насыщение сигнала: при увеличении мощности сигнал перестает возрастать, а в дальнейшем уменьшаться.

Вышеприведенные замечания имеют важное значение при изучении ЭПР нефтей, так как различные парамагнитные компоненты нефти весьма сильно отличаются по времени релаксации. Так, порфириновые комплексы ванадила имеют короткое время релаксации и не насыщаются при всех доступных уровнях мощности вплоть до 77 К. Так называемый "угольный" радикал асфальтенов насыщается уже при низких уровнях мощности при комнатной температуре.

Некоторые из парамагнетиков при определенных условиях вместо одной линии поглощения проявляют в спектре часто большое число линий со сложной закономерностью изменения их интенсивностей.

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 водорода (протона) равен  $1/2$ , дейтерона -  $1$ ;  $N^{14}$  -  $1$ ;  $Mn^{55}$  -  $5/2$ ;  $Cu$  -  $3/2$ ;  $V^{51}$  -  $7/2$ . Изотопы меди  $Cu^{63}$  и  $Cu^{65}$  имеют одинаковые спины и близкие магнитные моменты ядер, а протон и дейтерон - различные.

Магнитные моменты ядер, находясь во внешнем магнитном поле, подобно моменту электрона, располагаются вдоль и против поля. Однако в отличие от электрона ядра, обладающие спином, большим  $1/2$ , имеют и соответственно большее число проекций магнитного момента на направление внешнего поля. Это обстоятельство приводит к тому, что при наличии в парамагнитном центре одного ядра со спином  $I$  в случае взаимодействия между магнитными моментами неспаренного электрона и ядра одиночная линия расщепляется на  $(2I + 1)$  линию равной интенсивности.

В перечисленных выше примерах мы бы имели число линий у  $^1\text{H} = 2$ ;  $^2\text{D} = 3$ ;  $^{14}\text{N} = 3$ ;  $^{55}\text{Mn} = 6$ ;  $^{63,65}\text{Cu} = 4$ ;  $^{51}\text{V} = 8$ . В случае структурно эквивалентных атомов число линий увеличивается в соответствии с правилом  $2nI + 1$ . Если в случае одного ядра интенсивность линий одинакова, то в случае большего числа ядер соотношение интенсивностей усложняется.

Таким образом, число линий является определенной характеристикой парамагнитного центра. Эта характеристика становится более определенной, если в расчет принимается расстояние между так называемыми экзидистантными (в первом приближении), т.е. расположенными в шкале напряженности магнитного поля на равном друг от друга расстоянии, линиями. Это расстояние называется величиной сверхтонкого расщепления в соответствии с названием взаимодействия между ядром и электроном. На рис. 3 представлен спектр комплекса ванадила в нефти при  $120^\circ\text{C}$ . Как видно из спектра, наблюдается 8 линий. Амплитуды отдельных линий не равны между собой, что связано с различной их шириной. Интенсивность же в смысле значений второго интеграла, естественно, одинакова. Обсуждение причин различий в ширине отдельных линий выходит за рамки данной работы.

Приведенный выше спектр ванадилового комплекса, записанный в жидкой фазе, существенно усложняется при понижении температуры и затвердевании нефти. На рис. 4 представлен спектр в твердой фазе при температуре  $90^\circ\text{C}$ .

Имеются две главные причины существенного различия видов спектра 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

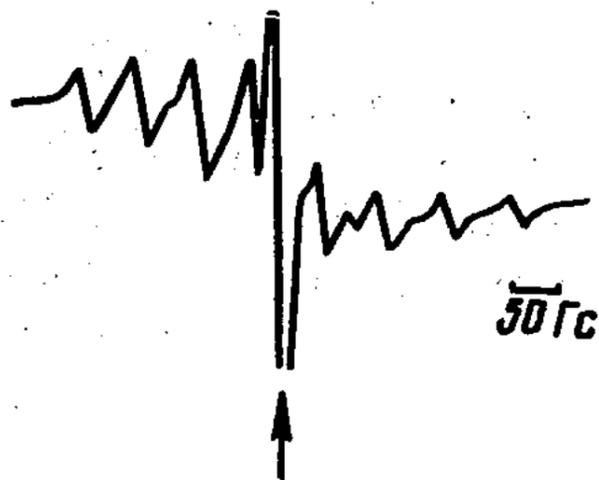


Рис. 3. Изотропный спектр ЭПР комплекса ванадила Каражанбасской нефти. Стрелкой обозначен сигнал свободного радикала

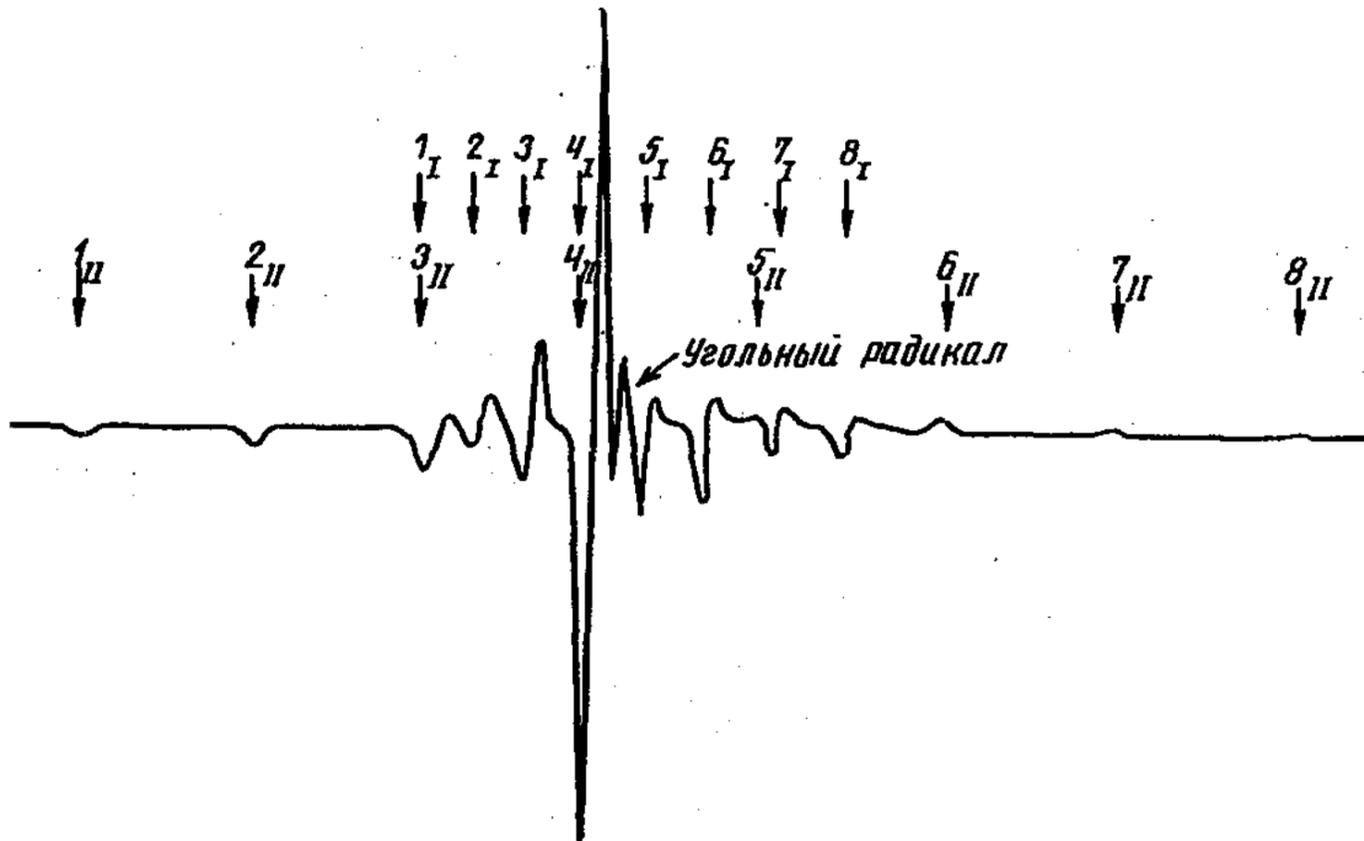


Рис. 4. Анизотропный спектр ЭПР комплекса ванадила Каражанбасской нефти

в уравнение, описывающее условие резонанса, зависит от направления некоторой молекулярной оси симметрии по отношению к направлению магнитного поля. У парамагнитных центров, характеризующихся аксиальной симметрией расположения атомов, имеются два значения  $g$ -фактора:  $g_{II}$  и  $g_I$ , соответствующие ориентации аксиальной оси параллельно и перпендикулярно направлению магнитного поля. Этим ориентациям соответствуют сигналы ЭПР, расположенные в различных крайних местах шкалы напряженности магнитного поля. Центры, чьи оси занимают промежуточное расположение, соответственно дают сигналы внутри интервала, ограниченного сигналами  $g_{II}$  и  $g_I$ .

Вторая причина состоит в том, что в твердой фазе проявляется анизотропный характер сверхтонкого взаимодействия, отсутствующий в жидкой фазе ввиду высокой скорости броуновского вращения молекул. Характер ориентации 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.

## ПРИРОДА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В НЕФТЯХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МЕТОДОМ ЭПР

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. Гутковский 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  $\sim 4,5$  Гс, а также линий сверхтонкой структуры. Последняя приписывалась парамагнитному ванадил-овому иону, а синглет был обусловлен свободными связями углерода в конденсированных ароматических структурах, находящихся в коллоидных частицах асфальтенов.

В 1958 г. 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 поглощения 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 также сигналы с  $g$ -фактором несколько менее двух (1,9995), которые могут быть вызваны парамагнитными ядрами  $Ti^{45}$ ,  $Co^{59}$  и  $Cu^{63,65}$ .

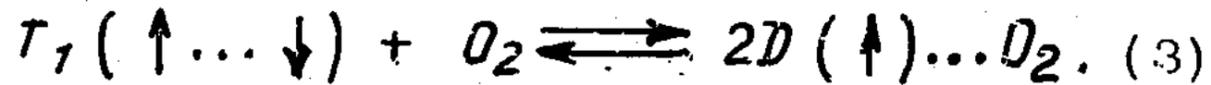
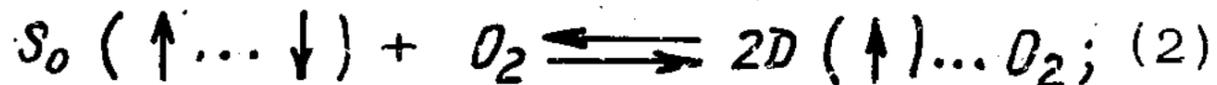
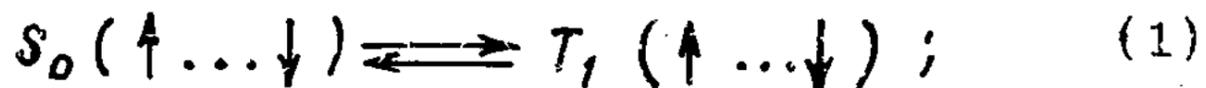
Содержание стабильных свободных радикалов в нефтях колеблется в широких пределах и составляет обычно  $10^{17}$  -  $10^{19}$  спинов в 1 г сырой нефти. В нефтях с повышенной ароматичностью концентрация свободных радикалов, как правило, выше, чем в нефтях с преобладанием метановых углеводородов.

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

Известно, что источником одиночной линии с  $g \approx 2$  являются не только СР с дублетным спиновым состоянием, но и

радикальные пары, находящиеся в триплетном состоянии (Ницума, 1976 г.; Малхотра и Грехем, 1982 г.).

О наличии триплетных состояний свидетельствует аномальный кислородный эффект, обнаруженный группой исследователей во главе с Ницумой. Эффект состоит в увеличении интенсивности сигнала ЭПР в 1,5...2,0 раза при вводе воздуха или кислорода в откачанные образцы асфальтенов. Этот эффект связан со смещением равновесия в сторону увеличения вклада дублетных состояний



Теми же авторами высказано предположение, 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 при вакуумировании ампулы.

Поскольку в работах упомянутых выше авторов не обсуждается возможная роль комплексов ванадила в смещении синглет-триплетного равновесия, мы выбрали четыре образца (два с малым и два с большим содержанием ванадильных комплексов). На рис. 5 показана зависимость интенсивности сигнала ЭПР двух образцов (с большим и малым содержанием комплексов ванадила) от корня квадратного из значения мощности СВЧ на воздухе и в вакууме. 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 ванадильных комплексов участие кислорода в обменном взаимодействии уменьшается, и его удаление снимает лишь эффект диполь-дипольного расширения.

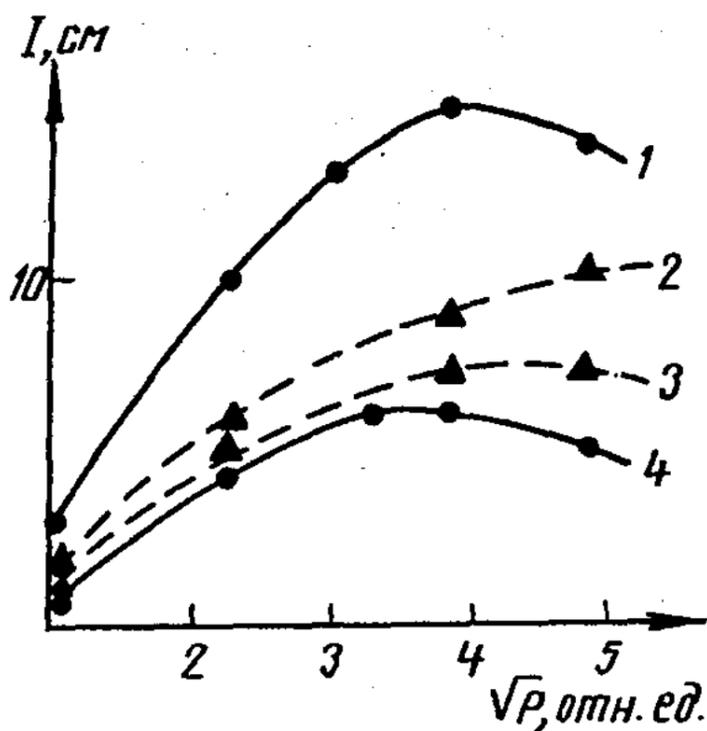


Рис. 5. Графики зависимости интенсивности спектра ЭПР  $CP$  от  $\sqrt{P}$  при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $P$  – мощность СВЧ в резонаторе спектрометра):

1, 4 – невакуумированный и вакуумированный образцы прорвинской нефти; 3, 2 – то же каламкасской нефти

Ионы ванадила при фракционировании нефти распределяются следующим образом – в асфальтенах концентрируется большая часть ванадия непорфириновой природы, и лишь небольшая его часть находится в смолах. Как правило, выделить из асфальтенов и смол фракции, обогащенные ванадием, не удастся вследствие большого разнообразия химических структур нефтяных соединений, связывающих непорфириновый ванадий. И напротив, ванадилпорфирины при достаточно тщательном фракционировании могут быть выделены из нефти в аналитическом чистом состоянии.

Оценены возможности использования метода ЭПР для количественного определения ванадия в нефтях и нефтепродуктах. Приняв этиопорфириновый комплекс за стандарт, применяли метод ЭПР для количественного определения ванадия, существующего для большинства нефтей в четырехвалентном состоянии. Указано, что для анализа ванадия в сырых нефтях необходимо охладить пробу нефти до температуры  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при которой интенсивность отдельных линий уже не зависит от температуры, а следовательно, и вязкости нефти.

Большими преимуществами метода ЭПР по сравнению с другими методами являются его высокая чувствительность ( $0,01\text{ мг}/100\text{ г}$ ) и быстрота количественного определения ванадия в нефти и нефтепродуктах при небольших количествах анализируемого продукта.

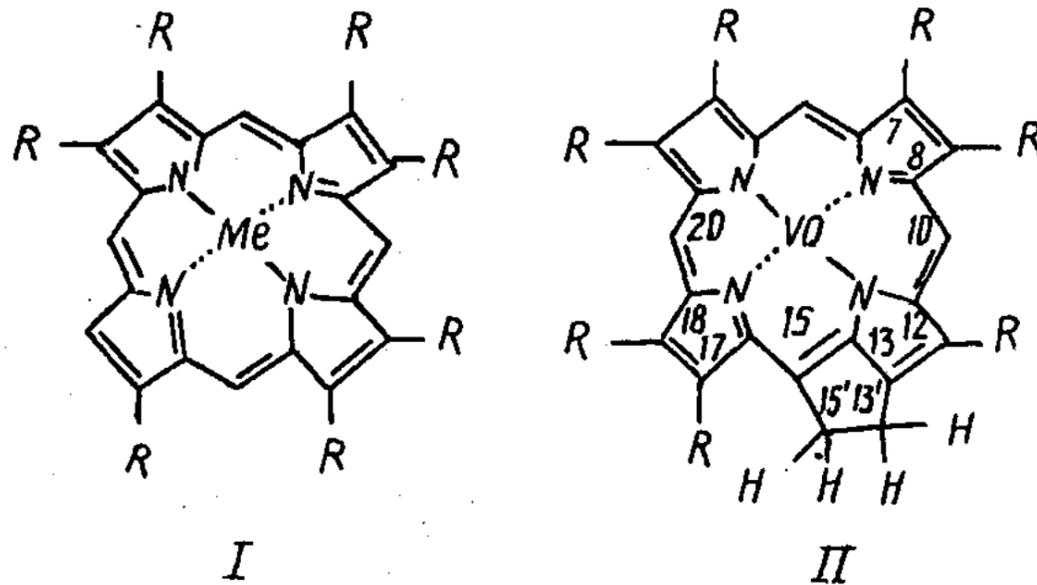
Робертсом и др. предложен простой способ, позволяющий повысить точность определения малых концентраций ванадия в нефти методом ЭПР и характеризующийся погрешностью не

более 6 %. На основании этого фирмами Gulf Research and Development Varian Associates (США) был разработан регулирующий автоматический прибор для определения ванадия в потоке нефти и тяжелом газойле методом ЭПР. Прибор успешно прошел производственные испытания на нефтеперерабатывающих предприятиях.

Впервые в 1934 г. С.Трейбс установил связь ванадия с порфирином в нефтях, в дальнейшем появился ряд работ, подтверждающих существование ванадия и в виде других форм.

Были получены данные, которые наиболее естественно объясняются наличием разных форм четырехвалентного ванадия в нефтях и асфальтенах. Данные определения четырехвалентного ванадия в порфириновой и непорфириновой частях нефтей Башкирии и Пермской области показали, что в выделенных по методике ВНИГРИ порфиринах содержится от 25 до 50 % ванадия от его общего содержания в указанных нефтях.

Структуры порфириновых молекул, образующих комплексы с ванадилем, многообразны, однако в нефтях их основная часть приходится на два ряда - алкилпорфирины (I) и порфирины, содержащие изоциклическое кольцо (циклоалканопорфирины II).

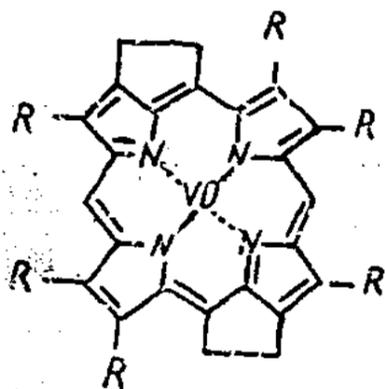


Здесь  $R$  - атом водорода или алкильный заместитель с длиной углеродной цепи от  $C_1$  до  $C_{12-15}$ .

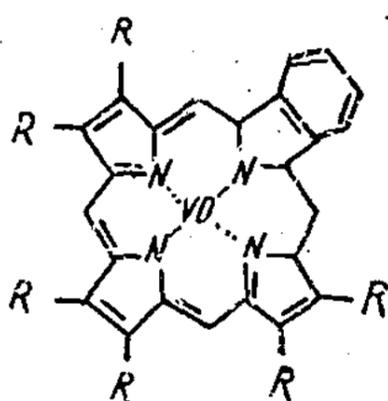
Порфирины, содержащие изоциклическое кольцо (дезоксофиллоэритроэтиопорфирины - ДФЭП), образуются согласно схеме А.Трейбса из  $\alpha$ -хлорофилла при восстановлении 3-ви-

нильного и 1,3<sup>1</sup>-карбонильного заместителей, дегидрировании хлориновой системы в порфириновую, гидролизе сложноэфирных группировок и декарбоксилировании. Схема предусматривает также удаление магния и превращение в комплекс порфирина с ванадилем. Переход отДФЭП-ряда к этиоряду происходит через раскрытие изоциклического кольца в кислой среде.

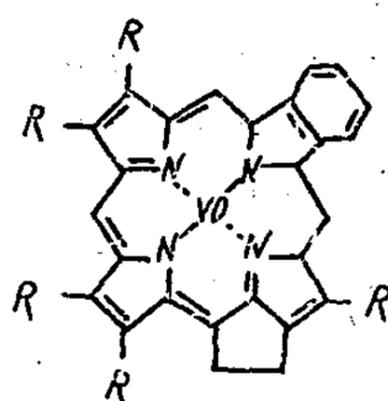
С появлением масс-спектрометрического анализа нефтяных порфиринов в их составе было обнаружено небольшое количество более конденсированных порфириновых соединений — так называемых второстепенных (minor) гомологических рядов с дефицитом в 4, 6 и 8 единиц массы по отношению к алкилпорфиринам (I). Этим соединениям на основании ряда прямых и косвенных признаков приписаны структуры бициклоалканопорфиринов (II), бензопорфиринов (IV), циклоалканомнобензопорфиринов (V).



III



IV



V

В нефтях Западно-Сургутского месторождения (Западная Сибирь) и месторождения Кокайты (Южный Узбекистан) были обнаружены соединения рядов М-10 и М-12 с дефицитом массы 10 и 12 единиц по сравнению с ванадиловыми комплексами алкилзамещенных порфиринов (I).

Ванадилпорфирины с различной степенью водородной ненасыщенности представлены в нефтях непрерывным рядом гомологов, содержащих от 5...7 до 25...30 углеродных атомов в алкильных заместителях порфиринового цикла. Для рядов М и М-2 распределение гомологов в рядах, как правило, унимодальное, с максимумом содержания соединений, имеющих 10...13 углеродных атомов в алкильном обрамлении. Встречающаяся в некоторых нефтях бимодальность распределения гомологов

порфиринов в этих рядах связывают с повышенной ролью гипергенных процессов в формировании нефти.

В гомологических рядах с более высокой степенью ненасыщенности унимодальность в распределении гомологов не наблюдается.

В качестве алкильных заместителей в наибольшей степени представлены метильные и этильные группировки. Однако у высокомолекулярных гомологов существуют заместители с 10...12 атомами углерода, причем среди них могут быть и разветвленные алкилы.

Информация о составе и особенностях структуры нефтяных ванадилпорфиринов с успехом используется при изучении геохимической истории нефти — источников образования, путей миграции, палеотемпературных условий, степени окислительного воздействия.

Соединения непорфиринового характера предложено разделить на несколько групп в зависимости от типа связывания металлов:

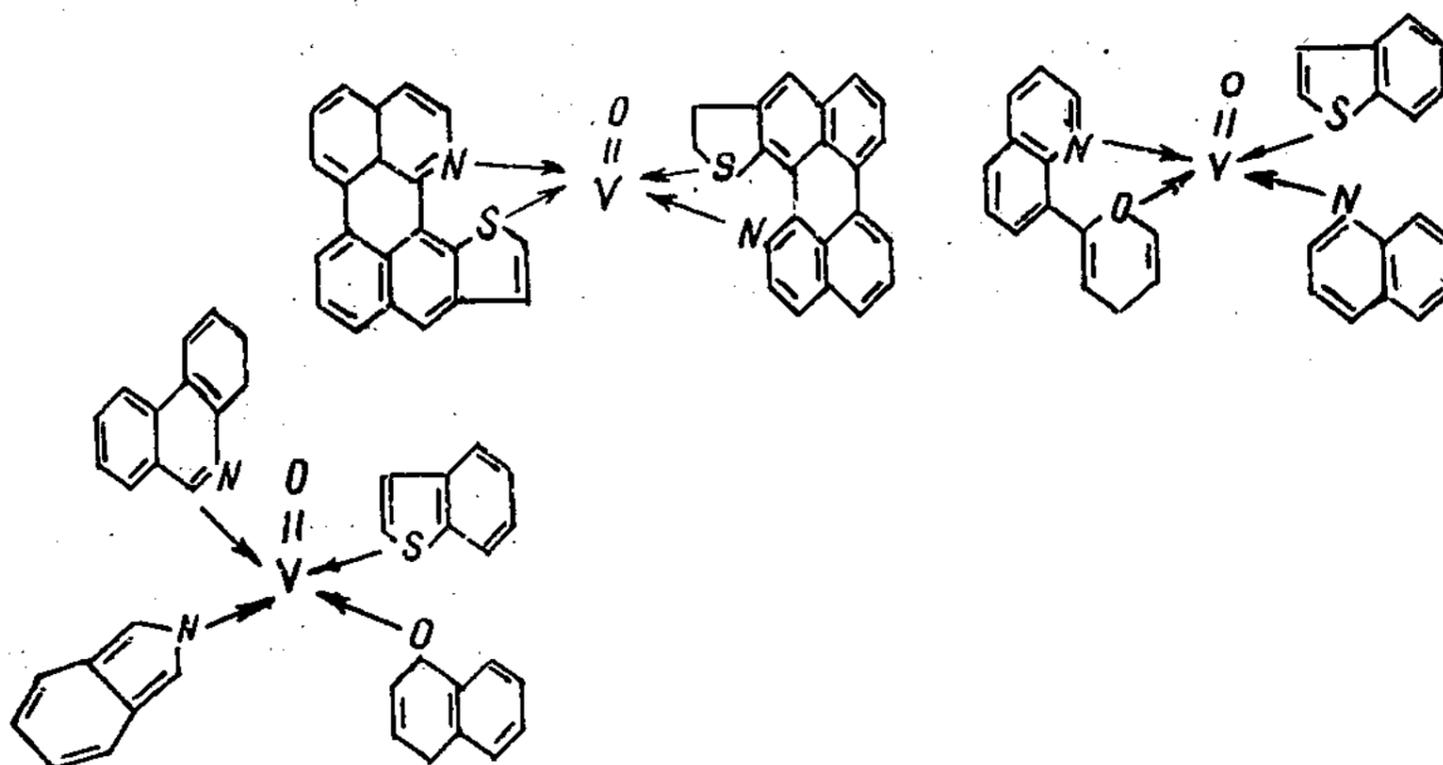
1. Комплексы ванадила с лигандами псевдопорфириновой структуры, т.е. содержащие в координирующем центре четыре атома азота. Сюда относятся, в частности, хлорины, арил- и бензолпорфирины, псевдопорфириновые лиганды в молекулах асфальтенов, а также нециклические тетрапиррольные соединения типа желчных пигментов.

Отличительной особенностью таких соединений является координационное донорно-акцепторное связывание ванадила внутри одной полидентатной молекулы с четырьмя атомами азота с нарушенным, по сравнению с порфириновой системой,  $\pi$ -электронным сопряжением по макроциклу. В молекулах асфальтенов такие структуры являются частью высокомолекулярных полиароматических компонентов, и спектр ЭПР асфальтеновых фракций свидетельствует о более высокой степени делокализации электронов четырехвалентного ванадия, чем в нефтяных ванадилпорфиринах.

2. Комплексы ванадила с однородными или различными тетрадентными лигандами, имеющие смешанные донорные атомы. Примерами являются  $\beta$ -кетоимины,  $\beta$ -дикетоны,  $\theta$ -меркаптоанилы и  $\beta$ -дитионы. В смолах обнаружены молекулы, содержащие различные сочетания гетероатомов  $4N$ ,  $2N + 2O, 3O + 1S$ ,  $4S$ ,  $3S + 1N$ ,  $2S + 2N$ . Отличи-

ями первых являются повышенная ароматичность или отсутствие сопряжения в макроцикле, высокая устойчивость к деме-таллированию под действием кислот. Отличие вторых – полное отсутствие ароматичности и легкость кислотного деме-таллирования.

Возможность существования обеих групп подтверждается экстракцией асфальтенами ионов  $VO^2+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Среди мно-жества ванадийсодержащих соединений не исключена воз-можность присутствия и таких, в которых ион ванадия коор-динирует вокруг себя несколько моно- и бидентатных лиган-дов с образованием простых комплексов:



3. Элементоорганические соединения и соли металлов, замещающие протон в кислотных функциональных группах неф-тяных компонентов. Достоверных сведений об идентификации в нефтях металлоорганических соединений, т.е. соединений с ковалентной связью углерод – металл, в литературе не содержится. Высказываются лишь предположения о возмож-ности их присутствия на основании косвенных признаков – летучести микроэлементов при перегонке нефти, потери ме-талла в процессе озоления, присутствии металлов в низко-молекулярных фракциях нефтяных компонентов.

Более вероятно наличие в нефти солей нефтяных кислот. При этом в качестве кислотных функций могут выступать не только сравнительно низкомолекулярные монокарбоновые кислоты, но и сложные молекулы смол и асфальтенов,

имеющие кислотные, фенольные, тиофенольные группировки и способные, кроме того, дополнительно координировать связываемый металл.

В целом следует отметить недостаточную изученность нефтяных микроэлементных соединений. До сих пор остается открытым вопрос о причинах преобладания в нефтях такого редкого и сильно рассеянного в литосфере элемента, как ванадий. Однако уже сейчас через информацию о ванадийсодержащих соединениях удастся решать многие геохимические, нефтепоисковые и промысловые задачи. Вполне оправдан также интерес к нефтям и битумам как к потенциальному источнику ванадия и его соединений для народнохозяйственных нужд.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ И СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В НЕФТЯХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА

### Региональное распределение ванадия и свободных радикалов

С точки зрения переработки и рациональной добычи нефти большой интерес представляет сравнительное изучение содержания ванадия в нефтях в пределах одного региона и даже одного месторождения, но добытых с различных глубин. Количество ванадия в исследованных пробах нефтей непосредственно определяли методом электронного парамагнитного резонанса из спектров со сверхтонкой структурой комплексов четырехвалентного ванадия (см. рис. 4). Линии СТС  $1_{II} - 8_{II}$  и  $1_I - 8_I$  принадлежат к оксованадиловым катионам  $VO^{2+}$ . Из двух интенсивных центральных линий, низкополевая относится к наибольшему пику  $4_I$  СТС  $V^{2+}$ , а одиночная линия в высоком поле - к угольному свободному радикалу.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре E-12 фирмы Varian. Содержание ванадия в исследованных нефтях устанавливали по методике, разработанной Р.Н. Насировым и др. Эталонной концентрации служила нефть месторождения Прорва (скв. 169) с известным содержанием ванадия (11 г/т). Исходя из спектров ЭПР, можно считать, что ванадий находится в изученных нефтях в форме оксокомплексов и его со-

держание в различных частях региона колеблется от 0,03 до 230 г/т нефти, что объясняется, вероятно, генезисом, миграцией и составом вмещающих пород. Региональное распределение ванадия в нефтях показано в табл. 1.

Как следует из экспериментальных данных, намечается общая тенденция к увеличению в нефтях количества ванадия с повышением содержания в них серы, смол и асфальтенов. Однако корреляционные зависимости между этими параметрами нефтей в конкретных регионах проявляются по-разному.

Как было отмечено выше, в природных нефтях и битумах Казахстана, кроме линий электронного парамагнитного резонанса соединений четырехвалентного ванадия, наблюдается одиночная линия ЭПР с фактором  $g = 2,003$  и шириной 4,5...7,0 Э, принадлежащая свободному радикалу, связанному с конденсированной ароматической структурой асфальтенов.

При определении концентрации свободных радикалов учитывалась возможность насыщения сигнала ЭПР при высоких уровнях СВЧ-мощности. Чтобы избежать влияния насыщения на точность определения концентрации, проводилась запись спектров ЭПР комплексов ванадила и свободного радикала в широком интервале мощности СВЧ в резонаторе спектрометра. Известно, что сигналы ЭПР комплексов ванадила при комнатной температуре не насыщаются. При малых уровнях мощности отношение интенсивности сигнала СР к интенсивности сигнала комплексов ванадила является постоянной величиной, что свидетельствует об отсутствии насыщения сигнала СР. При повышении уровня мощности это отношение резко уменьшается вследствие эффекта насыщения.

Концентрацию СР определяли по эталону стабильного радикала (2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил).

Концентрацию оценивали по соотношению  $S = \Delta N^2 \cdot I$ , где  $N$  — ширина линии между точками максимального наклона;  $I$  — высота сигнала.

Как следует из экспериментальных данных, имеется общая тенденция к увеличению в нефтях СР с увеличением плотности и содержания в них асфальтенов. Однако при рассмотрении корреляционных зависимостей между этими параметрами нефтей в конкретных регионах возможны определенные отклонения от этой тенденции.

Таблица 1

Месторождение	Номер скважины	Глубина залегания продуктивного пласта, м	Плотность нефти, г/см <sup>3</sup>	Доля, %			Концентрация ванадия, г/т
				серы	смола	асфальтенов	

## Междуречье Волга-Урал

Юго-Восточное Камышитовое	1	374...377	0,891	0,57	9,90	0,37	27,50
		417...424	0,891	0,57	9,90	0,37	27,50
		498...508	0,891	0,57	9,90	0,37	27,50
Юго-Западное Камышитовое	38	210...218	0,919	0,43	6,80	2,60	6,90
	22	498...501	0,844	0,57	2,52	Следы	1,02
	47	522...530	0,846	0,13	3,10	-	0,51
	188	600...608	0,816	0,09	1,90	-	0,09
	130	626...640	0,803	0,13	1,20	-	-
Грядовое	1	332...339	0,899	0,57	Не определено	4,10	40,28
Мартыши Забурунье Жанаталап	17	633...636	0,889	0,27	11,50	0,20	5,50
	11	904...940	0,893	0,59	10,60	0,81	4,61
	64	578...585	0,866	0,19	3,63	0,40	1,83
		588...598	0,866	0,19	3,63	0,40	1,83
		610...614	0,866	0,19	3,63	0,40	1,83
Ровное	7	620...650	0,820	0,16	2,00	0,16	1,10

Продолжение табл. 1

Месторождение	Номер скважины	Глубина залегания продуктивного пласта, м	Плотность нефти, г/см <sup>3</sup>	Доля, %			Концентрация ванадия, г/т
				серы	смол	асфальтенов	
Южная Эмба							
Прорва	62	2205...2212	0,861	0,78	8,0	1,96	11,0
Тенгиз	38	4147...5001	0,791	0,7	0,70	-	0,8
Западно-Тепловское	7	2972...2984	0,844	1,30	8,69	0,51	8,0
Кеккик	90	3937...3978	0,820	0,39	4,80	0,30	6,6
Кара-Арна	87	1040...1047	0,939	2,86	16,50	3,50	108
Равнинное	8	3241...3244	0,898	1,00	10,10	3,80	117
Бузачинский свод							
Каламкас	3	847...855	0,912	1,62	13,40	1,40	110
Северное Бузачи	175	447...454	0,921	1,78	20,90	2,85	160
Каражанбас	108	362...376	0,936	2,51	25,80	4,10	196
	105	414...435	0,942	2,30	17,00	5,80	216
	136	245...254	0,957	2,44	17,40	6,50	233

1  
2  
1

Неплохая корреляционная связь между количественным содержанием СР и асфальтенов наблюдается для нефтей междуречья Волга-Урал, Эмбинского региона и Бузачинского свода (см. табл. 1). Повышенным содержанием СР при небольшом содержании асфальтенов (до 3 %) обладает юрская нефть месторождения Тасым, расположенного на юге Эмбинского региона. Возможно, что связано с большой глубиной залегания пласта и высокой температурой нефти.

Ф.Г. Унгер с соавтором использовали линию синглета от СР и наиболее интенсивную линию октуплета СТС от оксокомплексов ванадия в спектре ЭПР для оценки возраста нефти, исходя из того, что отношение этих двух устойчивых величин ( $L$ ) должно характеризовать среду, в которой образовалась нефть и сформировалась залежь.

Изучение ЭПР-спектров нефтей южной части Эмбинского региона (табл. 2) показало, что все подсолевые нефти имеют близкие показатели  $L$ , равные 10...20. Это можно рассматривать как один из признаков их генетического родства. Часть нефтей надсолевого комплекса этого региона резко отличаются по величине отношений  $L$  (до 4), например юрские нефти бузачинского свода, что может свидетельствовать о схожести генезиса нефтей п-ова Бузачи и верхних ярусов надсолевых нефтей Эмбинского региона. Нижние ярусы надсолевых нефтей сходны по этому генетическому признаку с подсолевыми нефтями.

Как установлено нами, самое большое содержание ванадия (более 100 г/т нефти) наблюдается в высоковязких нефтях Бузачинского свода. Повышенным содержанием ванадия характеризуется также мезозойская нефть месторождения Кара-Арна и позднепалеозойская нефть месторождения Равнинное, расположенных на юге Прикаспийской впадины.

Нефти месторождения Кара-Арна относятся к категории высоковязких, тяжелых, содержащих значительное количество смол, асфальтенов, почти лишенных легкой фракции. Подобная характеристика подтверждает ранее выявленную приуроченность повышенных содержаний ванадия к плотным, высоковязким и относительно высокосернистым нефтям.

Нефти междуречья Волга-Урал и Эмбинского региона в отличие от бузачинских нефтей, как правило, содержат до 100 г/т ванадия. Очень малым содержанием ванадия (до