ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Пономарева Г.А., Пономарев А.А.

Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия, galy.ponomareva@mail.ru

Классические работы Гарифьянова и Козырева (1956) положили начало исследованиям парамагнитных свойств углеводородов. Так был открыт парамагнетизм нефтей [Гарифьянов, Козырев, 1956]. В 1958 г. Г.С. Гутовский с соавторами [Gutowsky et al., 1958] сообщили, что парамагнетизм нефтей концентрируется в асфальтеновой фракции. В настоящее время применение электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для исследования нефти, битумов, асфальтенов и других видов углеводородного сырья обусловлены возможностями метода для решения ряда геологических задач [Методы…, 1985; Володин, 2015 и др.].

Наибольший интерес, по мнению авторов, представляет изучение данным методом смолисто-асфальтеновых компонентов и металлов (микрокомпонентов). Концентрация смолисто-асфальтеновых веществ в нефти невелика, но именно они во многом определяют свойства нефти. При этом подавляющая часть металлов присутствует именно в смолах и асфальтенах. Исследования содержания металлов в нефти месторождений Оренбургской области показали прямую зависимость содержания ряда металлов от плотности нефти [Пономарева, 2013, 2019; Москалев, Пономарева 2022], а плотность нефти определяется, как правило, содержанием именно смол и асфальтенов.

Интенсивная добыча углеводородного сырья приводит к уменьшению доли запасов легких и средних нефтей в общем балансе углеводородного сырья. Особенно это характерно для развитых нефтедобывающих регионов, каким и является Оренбургская область. В связи с этим на повестку дня поставлен вопрос о возможности добычи трудно извлекаемых и тяжелых, высоковязких нефтей [Грачев, 2014], которые являются таковыми вследствие обогащенности высокомолекулярной конденсированной органикой, то есть смолисто-асфальтеновыми компонентами. Вопросы происхождения таких нефтей не совсем ясны. Также как не ясен и генезис металлов в этих компонентах. Эти вопросы в настоящее время являются остро дискуссионными.

Количественные определения металлов в нефти и битумах выполнены атомно-абсорбционным (АА) анализом на АА спектрометре МГА-915 на кафедре геологии. ААС метод позволяет определять более 70 элементов и, именно, в концентрациях, типичных для металлов в нефти [Пономарева, 2019; Пономарева, Комаров, 2022; Москалев, Пономарева 2022]. Но для исследования форм нахождения металлов, органических структур, тонких особенностей их строения и состава может помочь применение ЭПР спектроскопии.

Эффективность применения комплекса методов исследования для решения задач нефтяной геологии можно иллюстрировать таким примером. Анализировались образцы нефти с ряда месторождений Бузулукской впадины, в том числе и Тананыкского месторождения. Промышленная нефтеносность месторождения выявлена в пластах $Б_2$ бобриковского горизонта и др. Основным нефтевмещающим пластом является пласт $Б_2$, представленный терригенными отложениями с залежью пластового типа, поэтому анализировался образец нефти этого пласта. Характеристика физико-химических свойств нефти пласта $Б_2$ Тананыкского месторождения приведена в таблице 1 [Геологическое…, 1997].

Физико-химические свойства нефти пласта $Б_2$ по своим характеристикам близки к высоковязким нефтям. Содержание платины в образце этой нефти, самое высокое из всех изученных – 102 мг/т. А содержание ванадия достигает 150 г/т и это в сырой нефти!

Таблица 1. Общая характеристика физико-химических свойств нефтяной пробы Тананыкского месторождения Оренбургской области, Россия

№ скв	Продуктивный горизонт, свита, возраст	Глубина, м	Плотность, г/см^3	S, %	С–А*, %	Парафины,%
Тананыкское Скв № 1538	$С_{1v}$,бобриковские, $Б_2$,терригенные	2789	0.931	2.89	27.03	4.98

Примечание. * – смолисто-асфальтеновые вещества

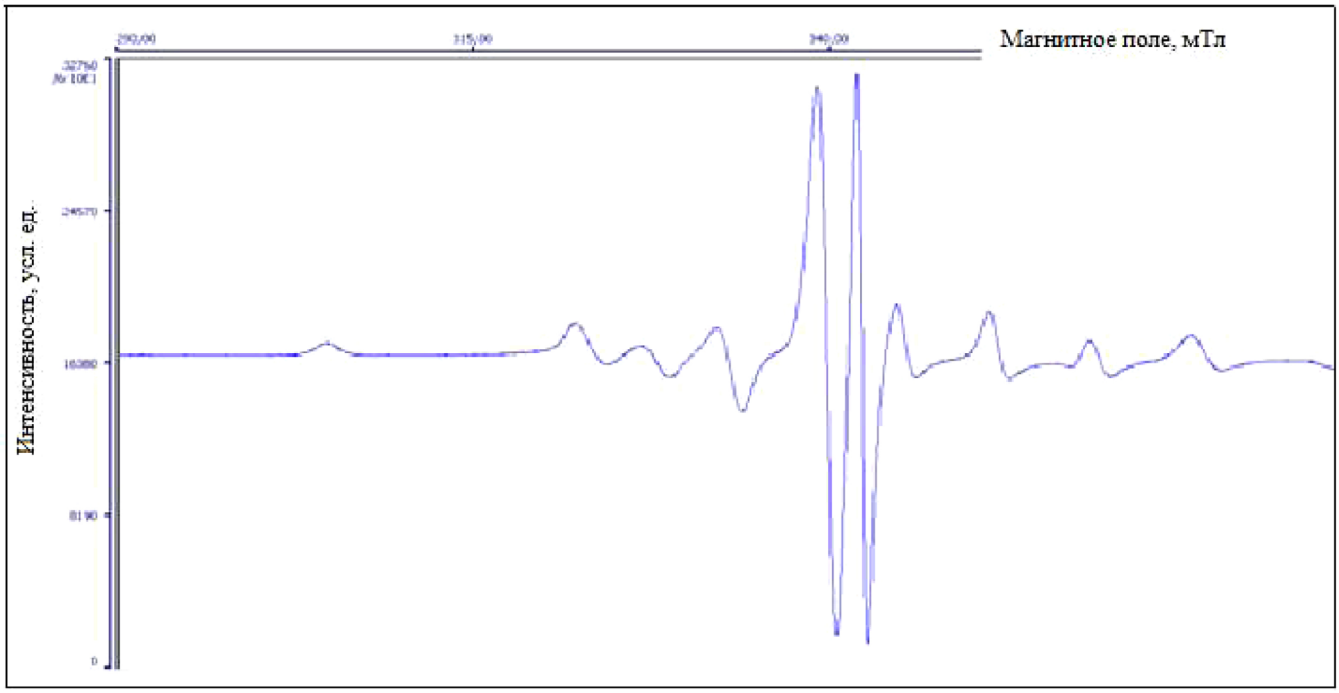

Рис. 1. ЭПР спектр образца нефти Тананыкского месторождения пласта $Б_2$. По обе стороны от сигнала свободного радикала (показан красной стрелкой) расположены сигналы от комплекса ванадила (VO^{2+})

Для разработки способов извлечения металлов необходимо, как известно, знать формы нахождения их в исходном сырье. ЭПР спектроскопия и дает ответ на этот вопрос. На рисунке 1 приведен ЭПР спектр того же образца нефти Тананыкского месторождения.

Исследование нефти выполнено на ЭПР спектрометре CMS-8400. ЭПР спектр, полученный от образца нефти Тананыкского месторождения пласта $Б_2$, состоит из линий сверхтонкой структуры ванадилов и одиночной линии свободных радикалов, характерных для асфальтенов (в центре). В случае неупорядоченного спектра ЭПР ванадилов (VO^{2+}) фиксируются 8 линий ЭПР параллельной ориентации и 8 линий ЭПР, соответственно, перпендикулярной ориентации комплекса ванадила относительно направления внешнего магнитного поля (до сигнала свободного радикала в центре и после него).

Таким образом, для указанного образца нефти решается вопрос не только количественного обнаружения ванадия (ААС), но и формы его нахождения в виде ванадил порфиринов (ЭПР). Известно, что нефть и битумы месторождений Оренбургской области обогащены ванадием, за некоторым исключением [Пономарева, Петрищев, 2023]. Большую часть ванадия во всем мире получают именно из углеводородного сырья. Его присутствие в нефти сильно осложняет процессы переработки (отравляет катализаторы и проч.), отрицательно сказывается на экологии нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих районов наряду с другими факторами [Даньшина, 2022], в то время как потребление этого металла постоянно растет. Несмотря на обилие и разнообразие месторождений металлов на Урале [Горбатенко, 2022; Комаров, Пономарева, 2022 и др.], проблема получения ванадия требуемой чистоты актуальна.

Асфальтены представляют собой высокомолекулярные соединения нефти, и от их количественного содержания зависят многие свойства нефти, в том числе и вязкость [Yen, Chilingarian ,1994]. Вязкость нефти является одной из самых главных характеристик и имеет определяющее значение при ее добыче, транспортировке и переработке. Строение асфальтенов до конца не изучено [Mullins et al., 2012]. Изучая структуру этих веществ, можно приблизиться к пониманию путей формирования конденсированной органики, способов превращения ее в более низкомолекулярные соединения, что, в свою очередь, приведет к понижению плотности и вязкости, в том числе, и трудно извлекаемой и тяжелой, высоковязкой нефти, и поможет справиться с проблемами извлечения такого сырья и переработкой тяжелых нефтяных остатков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Володин М.А. Исследование динамики сложных углеводородных систем методами высокочастотного ЭПР. Дисс… канд. физ-мат. наук. Казань, 2015. 124 с.

2. Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М. Парамагнитный резонанс в антраците и других содержащих углерод веществах // ЖЭТФ. 1956. Т. 30 № 2. С. 272–276.
3. Геологическое строение и нефтегазоносность Оренбургской области. Баранов В.К. и др. Оренбург: Оренбург. кн. изд-во, 1997. 272 с.
4. Горбатенко А.В. Геологическое строение Ащебутакского рудного района. Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Региональные проблемы геологии, географии, техносферной и экологической безопасности». Оренбург: ОГУ, 2022. С. 321–326.
5. Грачев И.Д. Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений // Экологический вестник России. 2014. № 6. С. 22–27.
6. Даньшина А.П. Пути рационального использования попутного нефтяного газа Вахитовского месторождения Оренбургской области. Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Региональные проблемы геологии, географии, техносферной и экологической безопасности». Оренбург: ОГУ, 2022. С. 331–337.
7. Комаров А.С., Пономарева Г.А., Геологическое строение Халиловского месторождения магнезита Южного Урала. Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Региональные проблемы геологии, географии, техносферной и экологической безопасности». Оренбург: ОГУ, 2022. С. 344–348.
8. Методы минералогических исследований: справочник. Ред. А.И. Гинзбург. М.: Недра, 1985. 480 с.
9. Москалев В.А., Пономарева Г.А. Применение геоинформационных технологий при решении геологических задач на примере месторождений Оренбургской области. Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Региональные проблемы геологии, географии, техносферной и экологической безопасности». Оренбург: ОГУ, 2022. С. 384–388.
10. Пономарева Г.А. Металлы в нефти месторождений Оренбургской области // Известия Уральского государственного горного университета. 2019. № 2(54). С. 56–62.
11. Пономарева Г.А., Петрищев В.П. Вещественный состав битума Оренбургского Приуралья // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2023. № 1. С. 80–88.
12. Gutowsky H.S. Carbonateous free radicals in crude petroleum // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 744–745.
13. Mullins O.C. et al. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model // Energy Fuels. 2012. V. 26(7). P. 3986–4003.
14. Yen T.F., Chilingarian G.V. Asphaltenes and asphalts. Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 1994. 458 p.