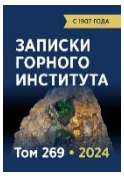
ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья

Потенциальные микроэлементные маркеры процессов нафтогенеза: моделирование и эксперимент

Т.Н.Александрова, В.В.Кузнецов✉, Н.В.Николаева
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия

Как цитировать эту статью: Александрова Т.Н., Кузнецов В.В., Николаева Н.В. Потенциальные микроэлементные маркеры процессов нафтогенеза: моделирование и эксперимент // Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 687-699. EDN OXGNYL

Аннотация. Со стабильным ростом спроса на углеводородные энергоносители возникает необходимость вовлечения в переработку месторождений нефти на более глубоких горизонтах и повышения рентабельности их разработки. Сокращение затрат на поисковые работы возможно при выявлении и обосновании физико-химических маркеров комплекса процессов нафтогенеза. Одним из ключевых маркеров является содержание переходных металлов, которые являются как критерием возраста нефти, так и маркерами потенциальных попутных процессов при миграции и образовании углеводородов в земной толще. Исследован элементный состав проб образцов нефти и пород-коллекторов месторождения Тимано-Печорской провинции. На основании результатов термодинамического моделирования предложены вероятные процессы трансформации минералов контактных пород. По результатам молекулярного моделирования предложена вероятная структура молекул-носителей ванадия и никеля в тяжелой фракции нефтей. Экспериментально установлены соотношения содержаний переходных металлов и серы, а также сделаны предположения о возможных механизмах формирования глубинных резервуаров углеводородов. Анализ полученных соотношений содержаний переходных металлов в породах-коллекторах и пробах нефти позволил предположить возможные процессы контакта мантийных флюидов с вмещающей породой и последующим накоплением углеводородов на сорбционно активных породах. По совокупным результатам экспериментальных и теоретических исследований установлено, что полимеры тяжелой фракции более селективно захватывают ванадий, что указывает на преобладание в нефтеносных породах содержания ванадия по отношению к содержанию никеля. При этом нефть выступает в качестве транспорта переходных металлов, вымывая их из материнских пород.

Ключевые слова: микроэлементы; нафтогенез; термодинамическое моделирование; молекулярное моделирование; глубинная нефть

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания «Исследование термодинамических процессов Земли с позиции генезиса углеводородов на больших глубинах» FSRW-2024-0008.

Поступила: 13.05.2024 ***Принята: 05.09.2024*** ***Онлайн: 26.09.2024*** ***Опубликована: 12.11.2024***

Введение. Постепенное восстановление мировой экономики в 2021 г. привело к значительному росту потребления жидких углеводородов. По данным BP Statistical Review of World Energy, в 2021 г. рост по отношению к 2020 г. составил 6 % – с 88,7 до 94,1 млн баррелей/сут. Крупнейшими потребителями углеродного сырья остались США (18,7 млн баррелей/сут.) и Китай (15,4 млн баррелей/сут.), совместное потребление которых составило 36,2 % от мирового. В число крупнейших потребителей также вошли Индия (4,9 млн баррелей/сут.), Саудовская Аравия (3,6 млн баррелей/сут.), Россия (3,4 млн баррелей/сут.), Япония (3,3 млн баррелей/сут.), Южная Корея (2,8 млн баррелей/сут.) и Бразилия (2,3 млн баррелей/сут.); суммарная доля этих шести стран в мировом показателе составила 21,6 %[1].

Растущий спрос на природные энергоносители требует вовлечения в переработку месторождений углеводородов более глубоких горизонтов и новых технологий их поиска и извлечения [1-3]. Для каждого месторождения характерны уникальные химический и фракционный составы

[1] Государственный доклад 2021. URL: https://www.rosnedra.gov.ru/article/15043.html (дата обращения 13.05.2024).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

углеводородов и примесей, обусловленные генезисом данных месторождений [4, 5]. Особенности формирования резервуаров многих обнаруженных глубинных месторождений можно использовать для выявления маркеров расположения резервуаров углеводородного сырья [5-7].

Исходя из совокупности существующих теорий образования нефти в толще Земли, нафтогенез – суммарный результат множества геологических событий: седиментационных и постседиментационных диагенетических процессов, метаморфических и метасоматических преобразований пород, а также процессов миграции углеводородов как абиогенного, так и биогенного происхождения [8, 9]. Все эти геологические события отражаются на минералого-геохимических и петрохимических свойствах пород и формирующихся в них нефтеносных объектов [10-12]. Первичные этапы прогнозирования и оценки нефтеносного потенциала таких месторождений возможны на основании анализа особенностей элементного, фазового и минералогического составов как неорганической части нефтей, так и пород-коллекторов, что позволит проектировать технологии их извлечения, транспорта и дальнейшей переработки [13-15].

К таким особенностям можно отнести значительное присутствие, как в самой нефти, так и в породах-коллекторах, частиц самородных металлов, интерметаллидов природных сплавов, сульфидов, карбидов и силицидов, что может свидетельствовать об участии в нефтеобразовании мантийных процессов [16-18]. Одной из потенциальных возможностей нафтогенеза является взаимодействие мантийных флюидных потоков газа и углеводородов с уже сформированной осадочной оболочкой. Повышенная температура на глубоких горизонтах обуславливает наличие в составе нефтей значительного количества метана, который будет мигрировать на более высокие горизонты. В температурном диапазоне от 200 до 400 °С метан обладает высокой химической активностью, что способствует процессам восстановления соединений металлов с переменной валентностью (Fe, Mn, Cu, V, Ni, Co, Cr, Mo и т.д.) [19]. При миграции мантийных углеводородных газов они будут контактировать с горными породами, что, в свою очередь, приведет, к изменению химической формы минеральных образований этих металлов [20, 21]. В процессе миграции насыщенные углеводороды могут сталкиваться с пластами сорбционно-активных пород, которые способны абсорбировать и накапливать соединения переходных металлов, что влияет на их технологические свойства с позиции технологий переработки [22-24]. Контакт с данными породами может являться как барьером для дальнейшей миграции углеводородных флюидов, так и маркером их потенциального нахождения.

При прогнозировании мест подобных накоплений углеводородов важным аспектом является приблизительная оценка возраста образования углеводородов и миграции форм минералов-спутников потенциального абиогенного образования. Для оценки возможности осадочных пород-коллекторов выступать накопителем мигрирующей абиогенной нефти возможно использование петрохимических модулей – ряда отношений содержаний химических элементов, являющихся прямыми либо косвенными маркерами протекающих процессов [25].

Целью данной работы являлось установление возможных микроэлементных маркеров процессов глубинного нафтогенеза на основании результатов молекулярного и термодинамического моделирования, а также исследования свойств пород-коллекторов.

Материалы и методы. Эксперимент проходил в два этапа. Первый – моделирование сопутствующих нафтогенезу процессов преобразования минералов контактных пород и моделирование устойчивости потенциальных соединений носителей переходных металлов. На втором этапе исследовался элементный состав образцов пород-коллекторов.

Для моделирования возможных процессов генезиса нефти использовался модуль расчета свободной энергии Гиббса программы HSC Chemistry 6.0[2]. Основное назначение модуля состоит в определении изменения термодинамических функции в ходе химической реакции. Сущность подхода состоит в оценке общей вероятности протекания потенциальной реакции образования углеводорода на основании значения изменения энергии Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH – значение изменения энтальпии, кДж/моль; ΔS – изменение энтропии, кДж/(моль·К); T – абсолютная температура, К.

[2] HSC Version 6.0. URL: https://www.scientific-computing.com/press-releases/hsc-version-60 (дата обращения 13.05.2024).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 687-699
© Т.Н.Александрова, В.В.Кузнецов, Н.В.Николаева, 2024

Отрицательное значение изменения энергии Гиббса означает высокую вероятность протекания реакции в прямом направлении, а положительное – предельно низкую возможность осуществления реакции. Чем ниже значение изменения энергии Гиббса, тем более вероятна реакция. Вычисление термодинамических функций в модуле расчета свободной энергии Гиббса проводилось на основании базы данных стандартных значений энтальпии, энтропии.

Оценка устойчивости молекулярной структуры соединений-носителей производилась с применением программного пакета Avogadro – редактора и визуализатора молекул, основное предназначение которого состоит в кроссплатформенном использовании в вычислительной химии. В программе использовался метод минимизации потенциальной энергии связей UFF для поиска наиболее устойчивой структуры молекулы. Метод UFF относится к классу методов молекулярной механики, которые ориентированы на поиск оптимальных геометрических характеристик и энергий многоатомных систем на основании уравнений механики. Полная энергия исследуемой молекулы представляет собой сумму энергий: химического взаимодействия, валентных углов, торсионного взаимодействия, ван-дер-ваальсового взаимодействия и электростатического взаимодействия[3].

Алгоритм оценки:

• потенциал энергии связи

$$U_b = 0{,}5K_r\left(l - l_{\text{р}}\right)^2,$$

где K_r – постоянная силового поля для расчета потенциала энергии связи, K_r = 12,5 кДж·моль$^{-1}$/Å^2; $l_{\text{р}}$ – принятое равновесное расстояние между частицами, $l_{\text{р}}$ = 4,7 Å; l – расстояние между частицами, Å;

• потенциал валентных углов

$$U_a = 0{,}5K_a\left(\cos Q - \cos Q_{\text{р}}\right)^2,$$

где K_a – постоянная силового поля для расчета потенциала валентных углов, K_a = 25 кДж·моль$^{-1}$/рад^2; $Q_{\text{р}}$ – принятый равновесный угол, $Q_{\text{р}}$ = 120 рад; Q – валентный угол между частицами, рад;

• потенциал взаимодействия заряженных частиц

$$U_c = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_l l},$$

где q_i, q_j – приведенный заряд частиц, Кл/моль; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м; ε_l – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

• потенциал ван-дер-ваальсовых взаимодействий, через потенциал Леннарда – Джонса,

$$U_W = 4\varepsilon_W\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right),$$

где ε_W – минимум энергетического барьера (потенциальной ямы); σ – расстояние, на котором взаимодействие минимально.

Объектами исследования являлись пробы тяжелой нефти Тимано-Печорской провинции, а также образцы ее пород-коллекторов.

Состав образцов нефти анализировался в два этапа. На первом этапе тяжелый компонент нефти отделялся по различию в растворимости методом SARA-анализа. Название метода составляют первые буквы фракций, выделяемых в процессе анализа – saturates (алифатические углеводороды), aromatic (ароматические соединения), resin (резины), asphaltene (асфальтены). В основе метода лежит сольвентный способ разделения соединений по их полярности с применением экстрагентов. Тяжелая фракция нефти, состоящая преимущественно из асфальтеновой фракции, отделяется от мальтеновой фракции экстракции с применением н-гептана. Разделение проводилось в центробежном поле для интенсификации экстракции [26, 27]. Нерастворенную фракцию отмывали в толуоле, после чего выпаривали остатки растворителя при температуре 110 °С.

[3] Auto Optimize Tool. URL: https://avogadro.cc/docs/tools/auto-optimize-tool/ (дата обращения 13.05.2024).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

На втором этапе проводился рентгенофлуоресцентный анализ нерастворенной фракции после отмывки толуолом. Микрофотографии частиц пород были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN – Vega3.

Дополнительно были проведены опыты концентрации минералов с низкой магнитной восприимчивостью с применением высокоградиентного магнитного сепаратора Slon 100. Для опыта были подготовлены навески проб пород-коллекторов крупностью –0,2 мм и массой 100 г. Все опыты с применением высокоградиентного магнитного сепаратора проводились при одинаковой магнитной индукции 1,1 Тл, размер диаметра стержней матрицы составлял 3 мм. Химический состав проб вмещающих пород, тяжелой фракции нефти и продуктов магнитного обогащения анализировались с применением аппарата для рентгенофлуоресцентного анализа EDX – 7000. Данный метод относится к группе спектроскопических неразрушающих методов элементного анализа, основанных на воздействии на исследуемый образец рентгеновским излучением и регистрации спектра обратного излучения от образца. Он основан на корреляции интенсивности, наведенной облучением флуоресценции, с содержанием определенного элемента в образце. Каждое значение интенсивности излучений соотносится со стандартным излучением, полученным в результате выброса фотона с определенного энергетического уровня (K, L, M). Результаты интерпретируются по значениям интенсивности для альфа-, бета- и гамма-излучений для каждого элемента.

Обсуждение результатов. *Результаты моделирования потенциальных сопутствующих процессов глубинного нафтогенеза и молекул-носителей переходных металлов для обоснования потенциальных элементных маркеров.* В работах [28, 29] представлена корреляция состава глубинных нефтей с соотношением содержаний ванадия и никеля, а также потенциальное участие мантийных газов в процессе аккумуляции углеводородов. Корреляция состава нефтей с соотношением содержаний никеля и ванадия связана с условиями формирования и преобразования их минеральных форм при контакте с восходящими мантийными газами, которые могут участвовать в потенциальном механизме образования низкомолекулярных углеводородов, вследствие резкого охлаждения газовой массы и образования конденсата. Первичный синтез протекает при взаимодействии флюидных соединений H_2, CO_2 и H_2S. Наиболее вероятен механизм по реакции Фишера – Тропша, катализаторами могут выступать соединения переходных металлов – ванадия и никеля. Серосодержащие компоненты мантийных газов могут участвовать в химических реакциях с минеральными соединениями ванадия и никеля. Потенциальные реакции преобразования соединений ванадия и никеля в качестве попутных процессов нафтогенеза представлены в табл.1.

Таблица 1

Потенциальные превращения ванадий- и никельсодержащих соединений

Номер реакции	Потенциальные реакции преобразования соединений ванадия	ΔG реакции, кДж/моль	Потенциальные реакции преобразования соединений никеля	ΔG реакции, кДж/моль
1	$VO + 0{,}5O_2 \rightarrow VO_2$	–13,357	$NiS + SO_2 \rightarrow O_2 + NiS_2$	15,461
2	$2VO + 0{,}5O_2 \rightarrow V_2O_3$	–17,555	$3NiS + O_2 \rightarrow SO_2 + Ni_3S_2$	–14,671
3	$2VO + 1{,}5O_2 \rightarrow V_2O_5$	–30,553	$3NiS + SO_2 \rightarrow O_2 + Ni_3S_4$	15,423
4	$VO + O_2 + SO_2 \rightarrow VOSO_4$	–19,953	$NiS + 2O_2 \rightarrow NiSO_4$	–32,221
5	$2VO_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow V_2O_5$	–3,838	$3NiS_2 + 4O_2 \rightarrow 4SO_2 + Ni_3S_2$	–61,054
6	$VO_2 + 0{,}5O_2 + SO_2 \rightarrow VOSO_4$	–6,596	$3NiS_2 + 2O_2 \rightarrow 2SO_2 + Ni_3S_4$	–30,960
7	$VO_2 + SO_2 \rightarrow 2O_2 + VS$	42,108	$NiS_2 + 3O_2 \rightarrow SO_2 + NiSO_4$	–47,682
8	$2VO_2 + 3SO_2 \rightarrow 5O_2 + V_2S_3$	93,050	$Ni_3S_2 + 2SO_2 \rightarrow 2O_2 + Ni_3S_4$	30,095
9	$V_2O_3 + O_2 \rightarrow V_2O_5$	–12,997	$0{,}333Ni_3S_2 + 0{,}333SO_2 + 1{,}667O_2 \rightarrow NiSO_4$	–27,330
10	$0{,}5V_2O_3 + 0{,}75O_2 + SO_2 \rightarrow VOSO_4$	–11,176	$0{,}333Ni_3S_4 + 2{,}333O_2 \rightarrow 0{,}333SO_2 + NiSO_4$	–37,362
11	$0{,}5V_2O_3 + SO_2 \rightarrow 1{,}75O_2 + VS$	37,529	$0{,}111Ni_9S_8 + 0{,}111SO_2 + 1{,}889O_2 \rightarrow NiSO_4$	–31,294
12	$V_2O_3 + 3SO_2 \rightarrow 4{,}5O_2 + V_2S_3$	83,891	$NiS + H_2S(g) \rightarrow H_2(г) + NiS_2$	1,007
13	$0{,}5V_2O_5 + 0{,}25O_2 + SO_2 \rightarrow VOSO_4$	–4,677	$3NiS + H_2(г) \rightarrow H_2S(г) + Ni_3S_2$	–0,217
14	$0{,}5V_2O_5 + SO_2 \rightarrow 2{,}25O_2 + VS$	44,027	$3NiS + H_2S(г) \rightarrow H_2(г) + Ni_3S_4$	0,969

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 687-699
© Т.Н.Александрова, В.В.Кузнецов, Н.В.Николаева, 2024

Окончание табл.1

Номер реакции	Потенциальные реакции преобразования соединений ванадия	ΔG реакции, кДж/моль	Потенциальные реакции преобразования соединений никеля	ΔG реакции, кДж/моль
15	$V_2O_5 + 3SO_2 \rightarrow 5{,}5O_2 + V_2S_3$	96,889	$3NiS_2 + 4H_2(г) \rightarrow 4H_2S(г) + Ni_3S_2$	–3,237
16	$VOSO_4 \rightarrow 2{,}5O_2 + VS$	48,704	$3NiS_2 + 2\,H_2(г) \rightarrow 2H_2S(г) + Ni_3S_4$	–2,051
17	$2VOSO_4 + SO_2 \rightarrow 6O_2 + V_2S_3$	106,243	$Ni_3S_2 + 2H_2S(г) \rightarrow 2H_2(г) + Ni_3S_4$	1,186
18	$VS + 3SO_2 \rightarrow 3O_2 + VS_4$	48,718	–	–
19	$2VS + SO_2 \rightarrow O_2 + V_2S_3$	8,834	–	–

На основании анализа значений изменения энергии Гиббса установлено, что в рассматриваемой системе для соединений ванадия наиболее вероятны реакции окисления до своего высшего оксида с последующим переходом в сульфат ванадила (реакции 1-6, 9, 10, 13). Для соединений никеля более характерно образование сульфидов и сульфатов никеля (реакции 2, 4-7, 9-11, 13, 15, 16).

Основными полимерными структурами тяжелой фракции нефтей являются различные конфигурации керогена [30]. Гетероциклические соединения азота в них представлены различными формами пиррольных соединений. Таким образом, после трансформации парафинов в ненасыщенные углеводороды и азот- и серосодержащие соединения изменяющиеся условия должны способствовать формированию комплексных соединений на основе порфинов [31, 32].

Для более устойчивого существования молекул тяжелой фракции нефти происходит формирование сульфидных мостиков за счет контакта с серными соединениями мантийных флюидов. Формирование полимерных структур происходит за счет взаимодействия порфинов с серосодержащими соединениями в мантийных газах. Образование сульфидных мостов объединяет молекулы и позволяет значительно сокращать требуемую энергию для образования связей.

Так как наиболее устойчивой формой соединения ванадия по результатам термодинамического моделирования являются сульфаты ванадила, наиболее вероятно, что ванадил-ион VO^{2+} за счет донорно-акцепторных взаимодействий встроится в гетероциклическую молекулу порфина. В работе [28] проанализирована термодинамическая возможность существования различных соединений порфина и переходных металлов. Установлено, что потенциальная энергия двух молекул комплекса ванадил-порфирина на 211,25 кДж/моль больше, чем у конденсированной формы с одним сульфидным мостом, на 68,16 кДж/моль больше, чем у конденсированной формы с двумя сульфидными мостами, и на 184,40 кДж/моль меньше, чем у конденсированной формы с тремя сульфидными мостами. Следовательно, существование формы с одним и двумя сульфидными мостами, соединяющими две разные молекулы металлопорфирина, более вероятно, чем существование двух отдельных комплексов. Существование формы с тремя сульфидными мостами термодинамически не выгодно.

Проведено моделирование потенциальных соединений-носителей ванадия на основе порфинов ванадила за счет образования одного и двух сульфидных мостов. Для прогноза термодинамической возможности существования полимерных соединений использован критерий, характеризующий отношение энергии образования молекулы U к ее молекулярной массе M:

$$E_M = U/M.$$

Переход из одной конфигурации к другой наиболее вероятен при уменьшении значения данного критерия. Результаты анализа структуры предполагаемых полимерных молекул-носителей ванадия представлены на рис.1, энергетические характеристики предполагаемых соединений приведены в табл.2.

На основании анализа полученных результатов установлено, что термодинамически возможен потенциальный механизм конденсации полимерных молекул на основе порфиринов ванадила. Формирование сульфидных мостов между молекулами приводит к снижению критерия E_M. Наименьшее значение критерия получено для молекулы, где центром выступает молекула ванадилпорфирина, которая за счет четырех сульфидных мостов формирует внутренний из молекул порфиринов, связанных между собой двумя сульфидными мостами. Внешний контур соединен с внутренним одним сульфидным мостом, приходящимся на две молекулы. Соотношение содержания ванадия к сере для данной конфигурации составляет 0,066.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

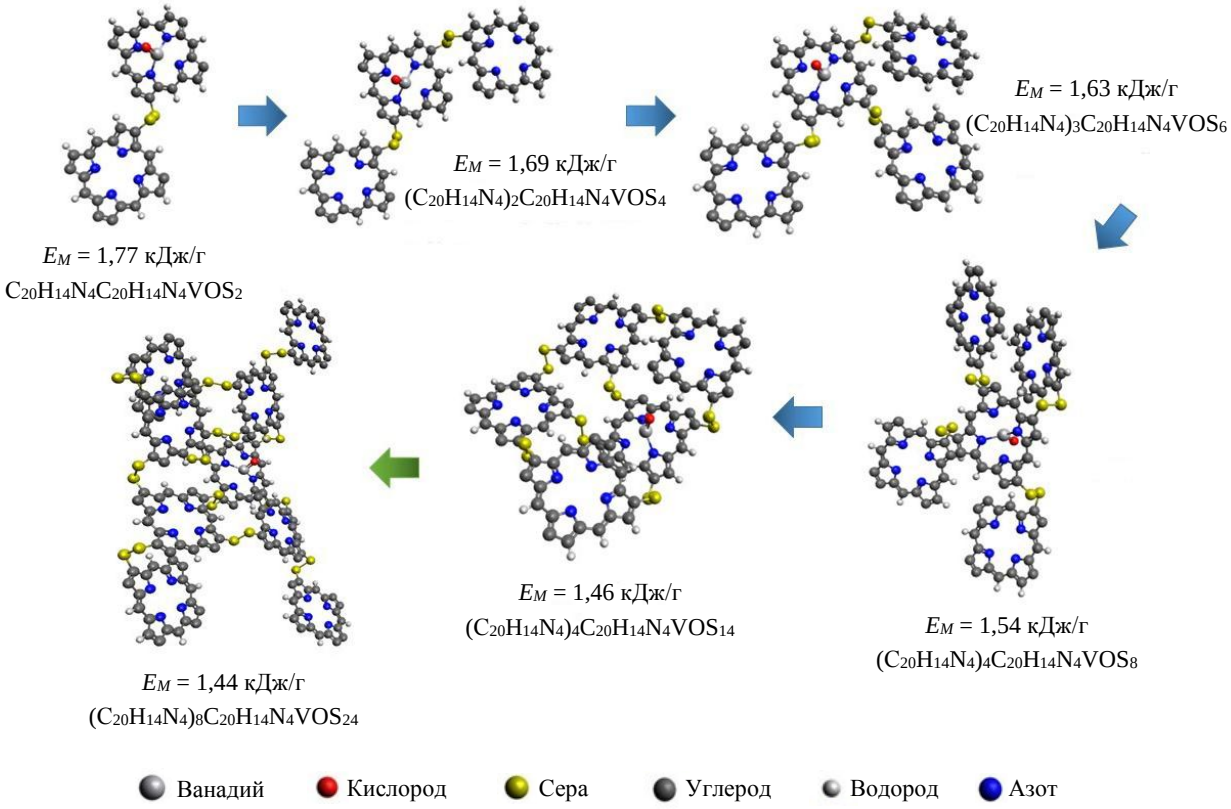


Рис.1. Потенциальные структуры полимерных молекул-носителей ванадия в тяжелой фракции нефти и их переходы в термодинамически более выгодные состояния

Таблица 2

Энергетические характеристики предполагаемых соединений ванадия

Молекулярная формула полимера	Энергия образования, кДж/моль	E_M, кДж/г
$C_{20}H_{14}N_4C_{20}H_{14}N_4VOS_2$	921,34	1,77
$(C_{20}H_{14}N_4)_2C_{20}H_{14}N_4VOS_4$	1903,23	1,69
$(C_{20}H_{14}N_4)_3C_{20}H_{14}N_4VOS_6$	2440,75	1,63
$(C_{20}H_{14}N_4)_4C_{20}H_{14}N_4VOS_8$	2882,55	1,54
$(C_{20}H_{14}N_4)_4C_{20}H_{14}N_4VOS_{14}$	3009,15	1,46
$(C_{20}H_{14}N_4)_8C_{20}H_{14}N_4VOS_{24}$	5215,57	1,44

Наиболее устойчивой формой соединения никеля по результатам термодинамического моделирования являются сульфиды и сульфаты; порфины за счет донорно-акцепторных взаимодействий образуют бидентантные комплексные соединения с атомом никеля в сульфидах. Межмолекулярное сцепление должно происходить за счет формирования сульфидных мостов как экстралигандов [32]. Вероятная молекулярная структура молекул-носителей никеля в тяжелой фракции нефтей приведена на рис.2, энергетические характеристики предполагаемых соединений представлены в табл.3.

На основании анализа полученных результатов установлено, что термодинамическая возможность конденсации достаточно низкая ввиду повышения значения E_M для более массивных полимеров. Для конфигурации молекулы-носителя никеля с наименьшим значением E_M соотношение содержания никеля к сере составляет 0,92.

Результаты исследований образцов пород-коллекторов и образцов нефтей Тимано-Печорской провинции. Результаты серии экспериментов центробежной экстракции образцов нефти Тимано-Печорской провинции в н-гептане приведены в табл.4.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 687-699
© Т.Н.Александрова, В.В.Кузнецов, Н.В.Николаева, 2024

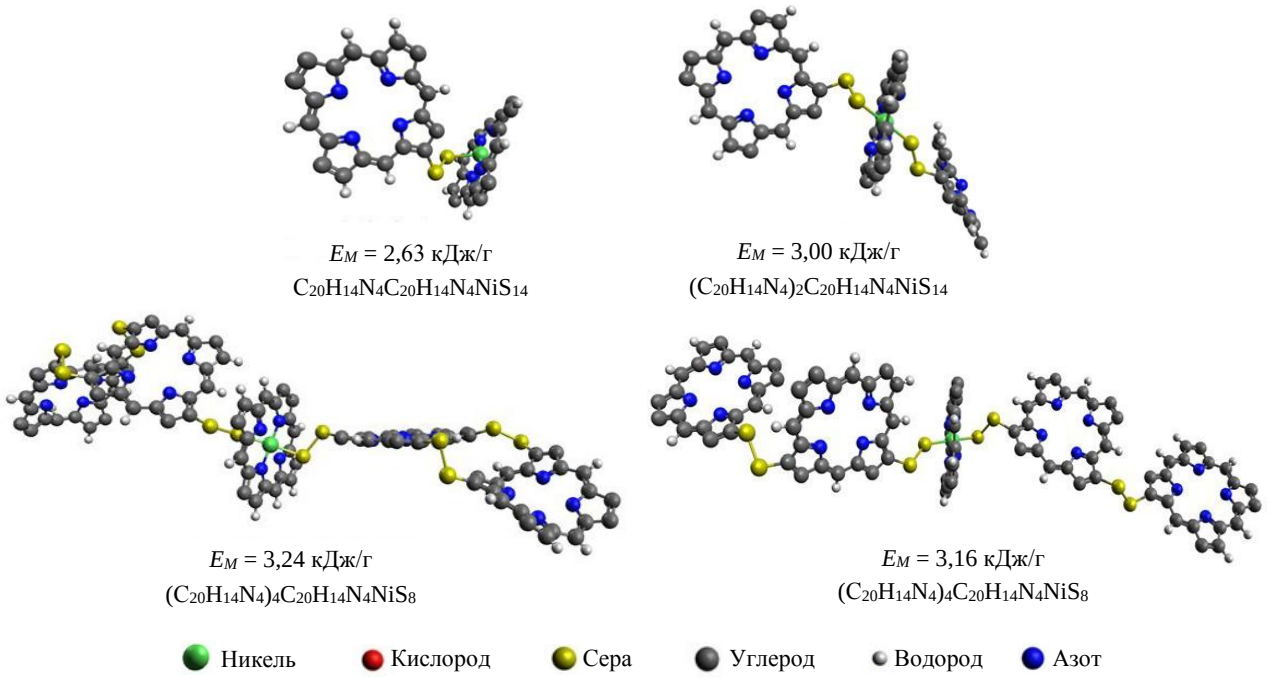


Рис.2. Потенциальная структура полимерных молекул-носителей никеля в тяжелой фракции нефти

Таблица 3

Энергетические характеристики предполагаемых соединений никеля

Молекулярная формула полимера	Энергия образования, кДж/моль	E_M, кДж/г
$C_{20}H_{14}N_4C_{20}H_{14}N_4NiS_2$	1957,53	2,63
$(C_{20}H_{14}N_4)_2C_{20}H_{14}N_4$ NiS_4	3354,05	3,00
$(C_{20}H_{14}N_4)_4C_{20}H_{14}N_4$ NiS_8	4712,27	3,16
$(C_{20}H_{14}N_4)_4C_{20}H_{14}N_4$ NiS_8	6050,23	3,24

Таблица 4

Выход и содержание продуктов центробежной экстракции в н-гептане, %

Номер эксперимента	Выход мальтенов	Выход нерастворимой в н-гептане фракции	Содержание неорганической части
1	84,7	15,3	0,4
2	81,4	18,6	0,9
3	82,8	17,2	1,1
4	82,1	17,9	1,2
5	81,9	18,1	0,5
Среднее	82,58	17,42	0,82

На основании анализа данных (табл.4) установлено, что усредненное значение выхода мальтенов в исследуемых образцах нефти составляет 82,58 %, выход тяжелой фракции 17,42 %, а содержание неорганической части в тяжелой фракции 0,82 %. Исследуемые пробы нефти характеризуются относительно высоким содержанием нерастворимой в н-гептане фракции.

По результатам элементного анализа неорганической части тяжелой фракции нефти установлено, что доминирующим элементом неорганической части нефти является сера – 70,38 %; содержание остальных элементов в пробе: Cl – 10,81, Si – 5,81, Ca – 4,85, Fe – 2,09, K – 1,96, V – 1,62, Ti – 0,77, Cu – 0,43, Cr – 0,43, Ni – 0,40, Zn – 0,32, Mn – 0,15 %. Высокое содержание серы обусловлено присутствием в нефти тонкодисперсной взвеси сульфидов, оставшихся там после контакта

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© Т.Н.Александрова, В.В.Кузнецов, Н.В.Николаева, 2024

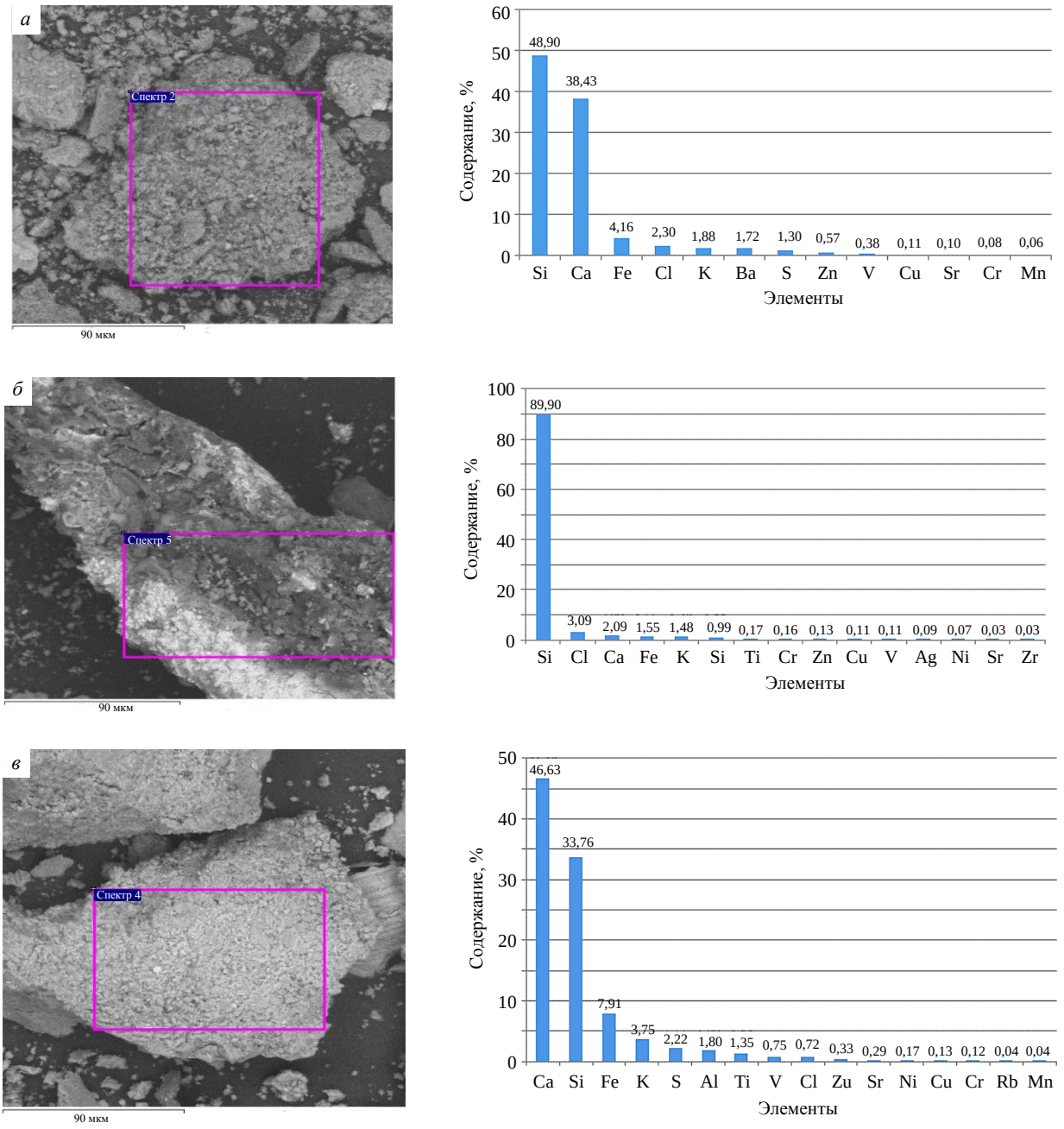


Рис.3. Образцы кварцевых песчаников и известняков пород-коллекторов пробы тяжелой нефти Тимано-Печорской провинции:
а, *б* – кварцевые песчаники; *в* – известняки

нефти с породами-коллекторами, а также остатками высокомолекулярных гетероциклических соединений. Присутствие хлора, кремния и кальция также связано с вымыванием силикатных минералов вмещающей породы таких как кварц, серицит и хлорит. Также зафиксировано присутствие переходных металлов: ванадия, титана, меди, хрома, никеля.

В представленных на анализ образцах вмещающей породы образцов нефти Тимано-Печорской провинции выделено три характеристические группы: кварцевые песчаники (рис.3 *а*, *б*), известняки (рис.3, *в*) и тонкослоистые сланцы (рис.4).

На основании анализа данных (см. рис.3) установлено, что основные минералы кварцевых песчаников, слагающих коллекторные породы, представлены кварцем, серицитами и хлоритами. Отмечается присутствие серы, что обусловлено наличием сульфидной минерализации (сфалерит, халькопирит). Наибольшее содержание в образце соответствует кремнию. Вторым по содержанию элементом является кальций, что связано с высоким содержанием кальцита. Щелочноземельные

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 687-699
© Т.Н.Александрова, В.В.Кузнецов, Н.В.Николаева, 2024

металлы находятся в виде изоморфных примесей в кальците. В образце также присутствует ванадий (рис.3, *а*). Анализ данных рис.3, *б* показал, что в данной пробе кварцевых песчаников доминируют кремнийсодержащие минералы. Присутствие титана, хрома, цинка, меди, ванадия и никеля связано с вымыванием их минеральных ассоциаций из пород магматического генезиса и переносом в песчаники. Переходные металлы преимущественно ассоциированы с сульфидами.

На основании интерпретации результатов анализа элементного состава установлено доминирующее содержание кальция в образце известняков пород-коллекторов (рис.3, *в*). Присутствие железа в образце связано с наличием железосодержащих силикатов и сидерита. Присутствие алюминия и хлора указывает на наличие в пробе хлорита, как минерала вмещающей породы. Присутствие титана обусловлено наличием тонких зерен рутила и лейкоксена. Из исследованных образцов пород-коллекторов известняки содержат наибольшее количество ванадия.

Исследованные пробы сланцев характеризуются наличием углеродистого вещества в виде битумоидов и керогенов. Зафиксированы тонкослоистая структура сланцев и множественные поры с потенциальной возможностью абсорбции нефтяного материала (рис.4). В образцах сланцев также обнаружено присутствие переходных металлов с высоким содержанием серы, что обусловлено вымыванием нефтью сульфидов из материнской породы и ее накоплением в адсорбционно-активных углистых породах.

Анализ данных табл.5 показал, что высокоградиентная магнитная сепарация обеспечила извлечение ванадий- и никельсодержащих минеральных ассоциаций в магнитную фракцию выше 95 %, при этом извлечение серы с данными формами составило только 16,47 %. Результаты исследования магнитной фракции с применением сканирующей электронной микроскопией приведены на рис.5.

Проведена высокоградиентная магнитная сепарация для извлечения минеральных ассоциаций переходных металлов, обладающих низкой магнитной восприимчивостью, из проб вмещающих пород, усредненные результаты магнитной сепарации по ванадию, никелю и сере представлены в табл.5.

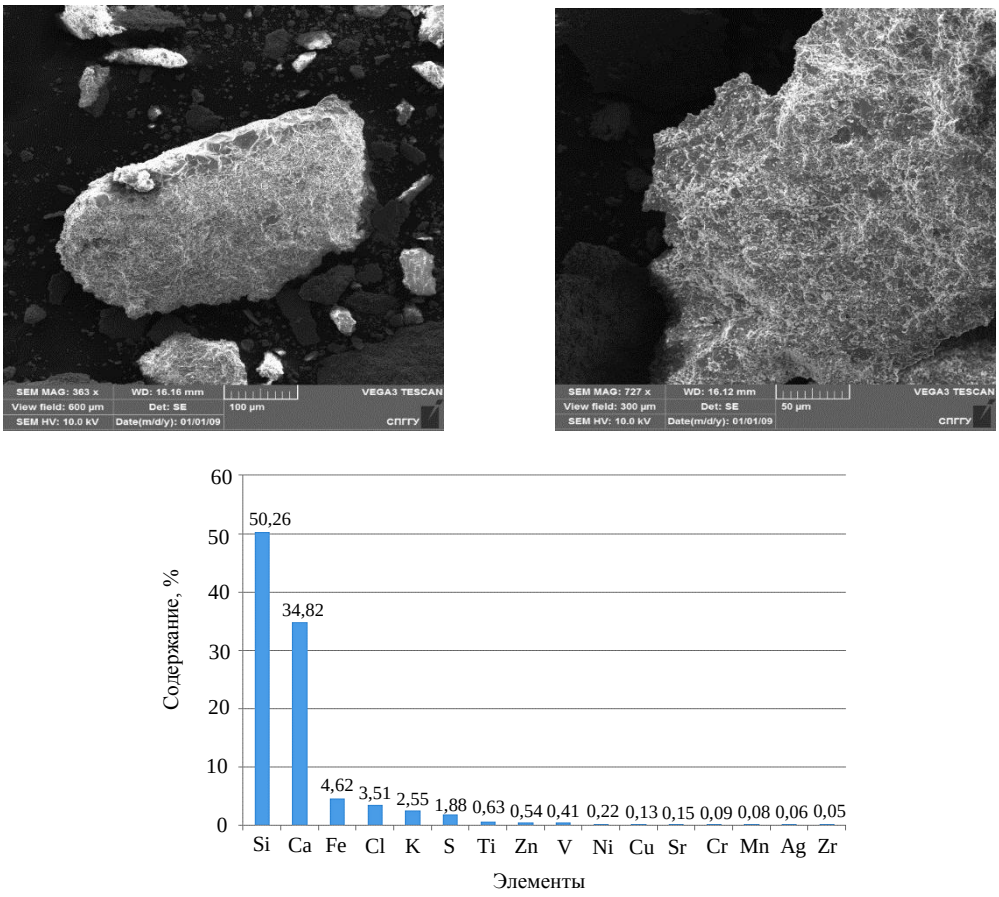


Рис.4. Образцы сланцев пород-коллекторов пробы тяжелой нефти Тимано-Печорской провинции

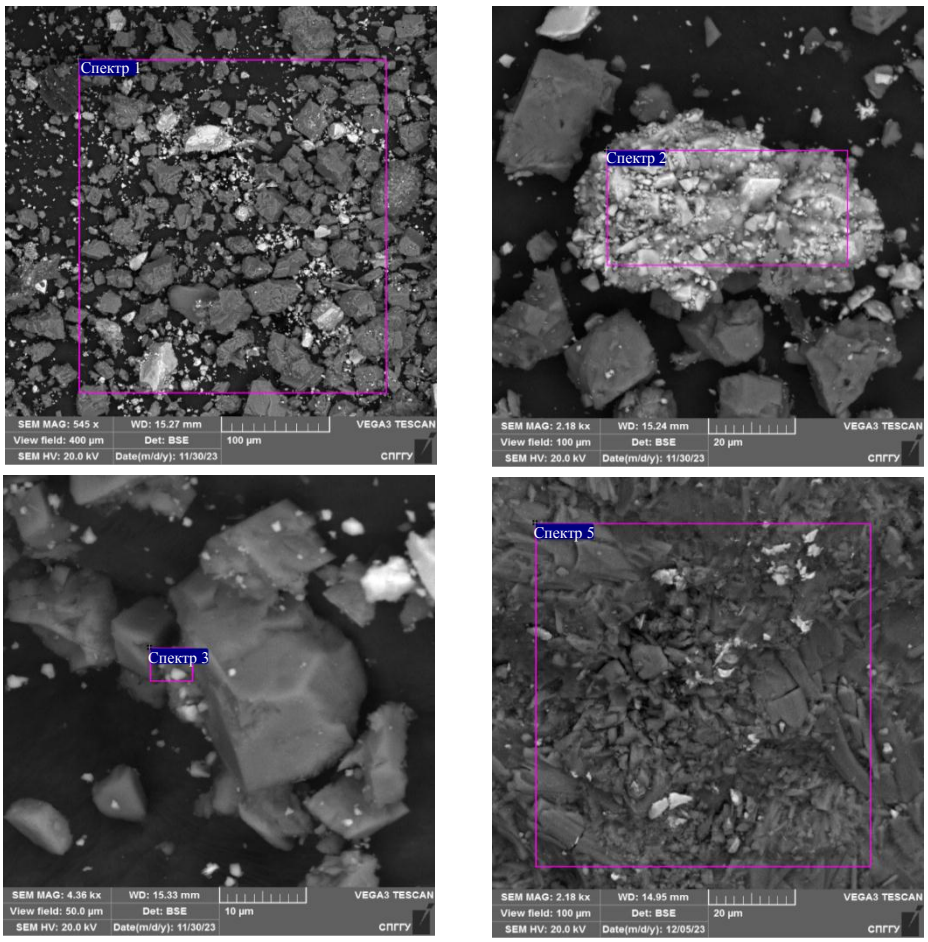
Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Таблица 5

Результаты экспериментальных исследований магнитной сепарации пород-коллекторов

Продукт	Выход, %	Содержание			Извлечение, %		
		S, %	V, ppm	Ni, ppm	S	V	Ni
Магнитная фракция	1,89	2,59	303,0	51,0	16,32	95,45	96,39
Немагнитная фракция	98,11	0,26	0,28*	0,04*	83,68	4,55	3,61
Исходный материал	100	0,30	6,0	1,0	100	100	100

* Значения, установленные по результатам уравнений масс-баланса.



Номер спектра	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Cr	Zn	V	As	Sb
Спектр 1	42,21	0,33	1,02	7,12	10,74	19,34	2,39	0,41	0,45	15,78		0,12		0,08		
Спектр 2	19,53		1,48	1,04	1,82	16,88		2,39		53,98					0,96	1,92
Спектр 3	63,85		13,01	0,46	0,92	0,36	0,15	19,92		1,32						
Спектр 5	65,29		4,96	3,90	7,46	2,62	1,55	10,36	0,46	3,31	0,08					

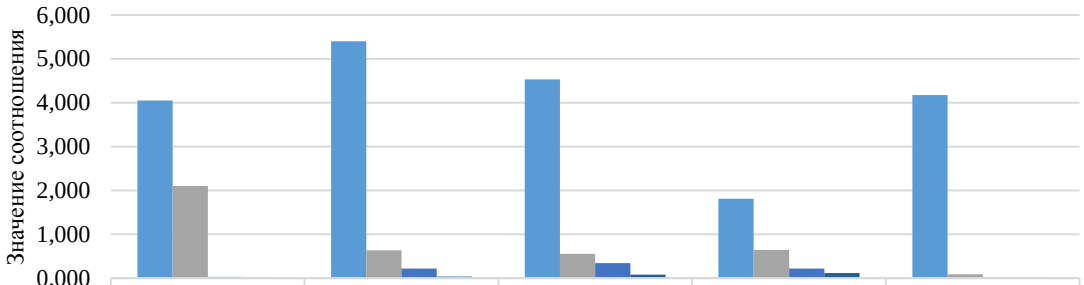
Рис.5. Магнитная фракция пород-коллекторов пробы тяжелой нефти Тимано-Печорской провинции

Установлено, что в магнитном продукте концентрируются частицы сульфидных и железосодержащих минералов размерами от 2 до 54 мкм. Они могут встречаться в виде тонких вкраплений, либо формировать агломерат. Отмечается наличие ванадия и никеля в рассеянном виде. Низкая крупность данных минеральных ассоциаций обуславливает возможность их вымывания и миграции вместе с нефтяными флюидами.

Интерпретация результатов анализа соотношений ванадия, никеля и серы с позиции потенциальных маркеров попутных процессов нафтогенеза. Результаты анализа соотношений содержаний переходных металлов и серы представлены на рис.6.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 687-699
© Т.Н.Александрова, В.В.Кузнецов, Н.В.Николаева, 2024



	Неорганический остаток нефти	Песчаники	Известняки	Сланцы	Магнитная фракция пород-коллекторов
V/Ni	4,050	5,400	4,530	1,810	4,174
V/Ti	2,100	0,630	0,550	0,640	0,081
V/S	0,023	0,214	0,338	0,218	0,012
Ni/S	0,006	0,031	0,077	0,117	0,003

Рис.6. Соотношения содержаний ванадия, никеля и титана
в пробах нефти и пород-коллекторов

Установлено, что наибольшее значение V/Ni соответствует пробам кварцевым песчаников, а наибольшее значение V/Ti – неорганическому остатку нефти (рис.6). Установлено общее повышение содержания ванадия, никеля и титана в неорганическом остатке нефти по сравнению с образцами вмещающей породы, связанное с взаимодействием соединений нефти с носителями переходных металлов в породах-коллекторах и образованием новых соединений (металлопорфиринов) и вымыванием тонких частиц носителей переходных металлов в нефтяную суспензию.

Можно предположить, что снижение соотношения V/Ni обусловлено свойством соединений нефти, способных образовать комплексные соединения с ванадием и никелем, формировать преимущественно соединения с ванадием. Это подтверждается результатами молекулярного моделирования – полимерные молекулы-носители ванадия более термодинамически устойчивы, чем предполагаемые носители никеля. При этом соотношение V/S в потенциальной полимерной молекуле ванадилпорфирина на 0,043 ед. больше, чем в неорганическом остатке тяжелой фракции нефти, что обусловлено присутствием тонких сульфидных минеральных частиц в нефтяной суспензии.

Увеличение соотношения V/Ti в пробах нефти с учетом меньшей реакционной способности рутила и лейкоксена по сравнению с сульфидами обусловлено транспортом тонких частиц носителей титана в нефтяную суспензию. Более низкое значение V/Ni для сланцев связано с тем, что абсорбция комплексных соединений ванадия и никеля в порах сланцев происходит менее селективно. Близкое значение V/Ti к значениям для проб кварцевых песчаников и известняков также подтверждает преимущественный характер вымывания тонких частиц титансодержащих минералов и невозможность их абсорбции сланцами.

Исходя из выдвинутых гипотез и исследований элементного состава проб нефтей и пород-коллекторов, можно предположить, что основную роль в накоплении углеводородов играют процессы миграции флюидов мантийных газов, претерпевающих изменения своего состава при контакте с вмещающими породами.

На основе совокупности представленных результатов исследований маркерами поиска глубинных залежей углеводородов могут являться следующие свойства:

• развитая система трещин и наличие в системе пород с естественными катализаторами процессов трансформации углеводородов в виде сульфидов переходных металлов;

• наличие в системе трещин пород с естественными абсорбентами углеводородов (сланцы);

• особенности элементного состава – наличие переходных металлов и определенные их соотношения.

Заключение. Необходимость вовлечения в переработку глубинных месторождений углеводородов требует совершенствования методов поиска на основании комплексных представлений о процессах образования нефтяных скоплений.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

На основании термодинамического и молекулярного моделирования обоснованы вероятные процессы преобразования минеральных форм переходных металлов, сопутствующие нафтогенезу. На основании молекулярного моделирования предложены потенциальные структуры молекул – носителей ванадия и никеля на основе порфина, являющиеся основным компонентом тяжелых нефтей.

Исследованы элементные составы проб тяжелой нефти и их пород-коллекторов Тимано-Печорской провинции. На основе установленных соотношений содержаний переходных металлов сделано предположение о возможных процессах контакта мантийных флюидов с вмещающей породой и последующим накоплением углеводородов на углеродных породах. В результате экспериментальных и теоретических исследований установлено, что полимеры тяжелой фракции более селективно захватывают ванадий, таким образом потенциальным маркером будет преобладание в нефтеносных породах содержания ванадия по отношению к содержанию никеля.

Показано, что нефть потенциально выступает в качестве транспорта переходных металлов, вымывая их из материнских пород. Увеличение их содержания в породах меньшего возраста свидетельствует о вероятной миграции нефти по системе трещин к верхним горизонтам и накоплении на сорбционно-активных породах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Radoushinsky D., Gogolinskiy K., Dellal Y. et al.* Actual Quality Changes in Natural Resource and Gas Grid Use in Prospective Hydrogen Technology Roll-Out in the World and Russia // Sustainability. 2023. Vol. 15. Iss. 20. № 15059. DOI: 10.3390/su152015059

2. *Litvinenko V.S., Leitchenkov G.L., Vasiliev N.I.* Anticipated sub-bottom geology of Lake Vostok and technological approaches considered for sampling // Geochemistry. 2020. Vol. 80. Iss. 3. N 125556. DOI:10.1016/j.chemer.2019.125556

3. *Мингалева Т., Горелик Г., Егоров А., Гулин В.* Коррекция глубинно-скоростных моделей методом гравиметрической разведки для труднодоступных участков шельфовой зоны // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2022. № 10-1. С. 77-86. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_101_0_77

4. *Jianzhong Li, Xiaowan Tao, Bin Bai et al.* Geological conditions, reservoir evolution and favorable exploration directions of marine ultra-deep oil and gas in China // Petroleum Exploration and Development. 2021. Vol. 48. Iss. 1. P. 60-79. DOI: 10.1016/S1876-3804(21)60005-8

5. *Haige Wang, Hongchun Huang, Wenxin Bi et al.* Deep and ultra-deep oil and gas well drilling technologies: Progress and prospect // Natural Gas Industry B. 2022. Vol. 9. Iss. 2. P. 141-157. DOI: 10.1016/j.ngib.2021.08.019

6. *Филимонова И.В., Немов В.Ю., Проворная И.В., Мишенин М.В.* Региональные особенности добычи и переработки нефти в России // Бурение и нефть. 2020. № 10. С. 3-10.

7. *Adeola A.O., Akingboye A.S., Ore O.T. et al.* Crude oil exploration in Africa: socio-economic implications, environmental impacts, and mitigation strategies // Environment Systems and Decisions. 2022. Vol. 42. Iss. 1. P. 26-50. DOI: 10.1007/s10669-021-09827-x

8. *Тимурзиев А.И.* Миф «энергетического голода» от Хабберта и пути воспроизводства ресурсной базы России на основе реализации проекта «Глубинная нефть» // Бурение и нефть. 2019. № 1. С. 12-21.

9. *Chengzao Jia, Xiongqi Pang, Yan Song.* The mechanism of unconventional hydrocarbon formation: Hydrocarbon self-sealing and intermolecular forces // Petroleum Exploration and Development. 2021. Vol. 48. Iss. 3. P. 507-526.

10. *Синица Н.В., Прищепа О.М.* Концептуальная модель формирования зоны нефтегазонакопления в пределах палеозойского основания юго-востока Западно-Сибирского бассейна // Актуальные проблемы нефти и газа. 2023. Вып. 1 (40). С. 14-26. DOI: 10.29222/ipng.2078-5712.2023-40.art2

11. *Ильинов М.Д., Петров Д.Н., Карманский Д.А., Селихов А.А.* Аспекты физического моделирования процессов структурных изменений образцов горных пород при термобарических условиях больших глубин // Горные науки и технологии. 2023. Т. 8. № 4. С. 290-302. DOI: 10.17073/2500-0632-2023-09-150

12. *Zhijun Jin, Rukai Zhu, Xinping Liang, Yunqi Shen.* Several issues worthy of attention in current lacustrine shale oil exploration and development // Petroleum Exploration and Development. 2021. Vol. 48. Iss. 6. P. 1471-1484. DOI: 10.1016/S1876-3804(21)60303-8

13. *Леушева Е.Л., Алиханов Н.Т., Бровкина Н.Н.* Исследование реологических свойств безбаритного бурового раствора повышенной плотности // Записки Горного института. 2022. Т. 258. С. 976-985. DOI: 10.31897/PMI.2022.38

14. *Palaev A.G., Shammazov I.A., Dzhemilev E.R.* Research of the impact of ultrasonic and thermal effects on oil to reduce its viscosity // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1679. № 052073. DOI: 10.1088/1742-6596/1679/5/052073

15. *Черданцев Г.А., Жарков А.М.* Перспективы нефтегазоносности верхнепермских отложений юго-западной части Вилюйской синеклизы на основе анализа обстановок осадконакопления и геохимических условий нефтегазоносности // Записки Горного института. 2021. Т. 251. С. 698-711. DOI: 10.31897/PMI.2021.5.9

16. *Nyakairu G.W.A., Kasule J., Ouma O., Bahati G.* Origin and hydrogeochemical formation processes of geothermal fluids from the Kibiro area, Western Uganda // Applied Geochemistry. 2023. Vol. 152. № 105648. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2023.105648

17. *Xiaofeng Wang, Quanyou Liu, Wenhui Liu et al.* Accumulation mechanism of mantle-derived helium resources in petroliferous basins, eastern China // Science China Earth Sciences. 2022. Vol. 65. Iss. 12. P. 2322-2334. DOI: 10.1007/s11430-022-9977-8

18. *Serovaiskii A., Kutcherov V.* Formation of complex hydrocarbon systems from methane at the upper mantle thermobaric conditions // Scientific Reports. 2020. Vol. 10. № 4559. DOI: 10.1038/s41598-020-61644-5

19. *Лурье М.А.* Свойства и состав глубинных флюидов – источников углеводородов, гетерокомпонентов и микроэлементов абиогенных нефтей // Геология нефти и газа. 2020. № 3. С. 43-49. DOI: 10.31087/0016-7894-2020-3-43-49

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

20. *Chacón-Patiño M.L., Nelson J., Rogel E. et al.* Vanadium and nickel distributions in Pentane, In-between C5-C7 Asphaltenes, and heptane asphaltenes of heavy crude oils // Fuel. 2021. Vol. 292. № 120259. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120259

21. *Chacón-Patiño M.L., Nelson J., Rogel E. et al.* Vanadium and nickel distributions in selective-separated *n*-heptane asphaltenes of heavy crude oils // Fuel. 2022. Vol. 312. № 122939. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122939

22. *Aleksandrova T., Nikolaeva N., Afanasova A. et al.* Extraction of Low-Dimensional Structures of Noble and Rare Metals from Carbonaceous Ores Using Low-Temperature and Energy Impacts at Succeeding Stages of Raw Material Transformation // Minerals. 2023. Vol. 13. Iss. 1. № 84. DOI: 10.3390/min13010084

23. *Афанасова А.В., Абурова В.А.* Укрупнение низкоразмерных благородных металлов из углеродистых материалов с применением микроволновой обработки // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2024. № 1. С. 20-35. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_1_0_20

24. *Canhimbue L., Talovina I.* Geochemical Distribution of Platinum Metals, Gold and Silver in Intrusive Rocks of the Norilsk Region // Minerals. Vol. 13. Iss. 6. № 719. DOI: 10.3390/min13060719

25. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Основы литохимии. СПб: Наука, 2000. 479 с.

26. *Ruiying Xiong, Jixiang Guo, Kiyingi W. et al.* Method for Judging the Stability of Asphaltenes in Crude Oil // ACS Omega. 2020. Vol. 5. Iss. 34. P. 21420-21427. DOI: 10.1021/acsomega.0c01779

27. *El Nagy H.A., El Sayed H. El Tamany, Abbas O.A. et al.* Rapid and Simple Method for Measuring Petroleum Asphaltenes by the Centrifugation Technique // ACS Omega. 2022. Vol. 7. Iss. 50. P. 47078-47083. DOI: 10.1021/acsomega.2c06225

28. *Aleksandrova T., Nikolaeva N., Kuznetsov V.* Thermodynamic and Experimental Substantiation of the Possibility of Formation and Extraction of Organometallic Compounds as Indicators of Deep Naphthogenesis // Energies. 2023. Vol. 16. Iss. 9. № 3862. DOI: 10.3390/en16093862

29. *Пунанова С.А.* Микроэлементный состав каустобиолитов и процессы нефтегенерации – от гипотезы Д.И.Менделеева до наших дней // Георесурсы. 2020. Т. 22. № 2. С. 45-55. DOI: 10.18599/grs.2020.2.45-55

30. *Prischepa O.M., Kireev S.B., Nefedov Yu.V. et al.* Theoretical and methodological approaches to identifying deep accumulations of oil and gas in oil and gas basins of the Russian Federation // Frontiers in Earth Science. 2023. Vol. 11. № 1192051. DOI: 10.3389/feart.2023.1192051

31. *Якубова С.Г., Абилова Г.Р., Тазеева Э.Г. и др.* Сопоставительный анализ ванадилпорфиринов, выделенных из асфальтенов тяжелых нефтей с высоким и низким содержанием ванадия // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 1. С. 99-110. DOI: 10.31857/S002824212201004X

32. *Иванова Ю.Б., Семейкин А.С., Пуховская С.Г., Мамардашвили Н.Ж.* Синтез, спектральные и координационные свойства мезо-тетраарилпорфиринов // Журнал органической химии. 2019. Т. 55. № 12. С. 1888-1894. DOI: 10.1134/S0514749219120115

Авторы: **Т.Н.Александрова,** *д-р техн. наук, член-корреспондент РАН, профессор, https://orcid.org/0000-0002-3069-0001 (Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия)*, **В.В.Кузнецов,** *канд. техн. наук, ассистент, Kuznetsov_VV@pers.spmi.ru, https://orcid.org/0000-0001-6159-316X (Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия)*, **Н.В.Николаева,** *канд. техн. наук, доцент, https://orcid.org/0000-0001-7492-1847 (Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия)*.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0