

УДК 553.98

## ЭНДОГЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ВАНАДИЕВЫХ РУД И НАФТИДОВ

Симолян Г.С.

*Ереванский государственный университет, Ереван,*

*e-mail: Sim-gev@mail.ru*

Исходя из концепции о мантийном происхождении нефти, присутствие ванадия и других металлов в нефти объясняется наряду с метаном, аммиаком, сероводородом, серой и азотом в мантийных флюидах. Показано, что пары ванадий-сера и никель – азот по своим каталитическим свойствам являются своего рода антагонистами и уже на ранних стадиях образования абиогенной нефти соединения ванадия, никеля, серы и азота выполняют системообразующую функцию.

**Ключевые слова:** ванадий, руды, образование нефти, нафтиды

## ENDOGENOUS PRODUCTION VANADIUM ORES AND NAPHTHIDES

Simonian G.S.

*Yerevan State University, Yerevan,*

*e-mail: Sim-gev@mail.ru*

Basis on conception of oil mantle genesis the presence of vanadium and other metals in oil explained along with methane, ammonia, hydrogen sulfide, sulfur, and nitrogen in the mantle fluids. It is shown that vanadium-sulfur and nickel-nitrogen vapors are antagonists according to their catalytic properties and at the early stages of production of abiogenist oil the compounds of vanadium, nickel, sulfur and nitrogen carry out of system-formation function.

**Keywords:** vanadium, ore oil formation, naphthides

Ванадий относится к рассеянным элементам и в природе в свободном виде не встречается. Содержание ванадия в земной коре  $1,6 \cdot 10^{-2} \%$  по массе, в воде океанов  $3 \cdot 10^{-7} \%$ . Наиболее высокие средние содержания ванадия в магматических породах отмечаются в габбро и базальтах (230–290 г/т). Известно около 90 минералов ванадия. Важнейшие минералы сульфиды: патронит  $VS_4$ , или  $VS_2$ ,  $V_2S_7$ . Ванединит  $Pb_5Cl(VO_4)_5$ , деклаузид –  $Pb(Zn, Cu)VO_4$ , моттрамит- $Pb(Zn, Cu)VO_4(OH)$ , карнотит  $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot H_2O$ , тюямунит- $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 8H_2O$  [9].

Ванадий занимает первое место среди присутствующих в нефти металлов. Вместе с Ni он находится в количестве до  $10^{-10} \%$ , за ними на третьем месте находится Fe ( $10^{-20} \%$ ) [2,15]. В нефтях и твердых битумах ванадий находится в следующих формах: образует истинные растворы и коллоидные растворы, адсорбированные на активной поверхности нефти/вода, в виде металлоорганических соединений и металлопорфириновых комплексов. В природных нефтях ванадилпорфирины в основном – гомологи двух рядов: алкилзамещенных порфиринов (с различным суммарным числом атомов углерода в боковых заместителях порфиринового цикла) и порфиринов с дополнительным

циклопентеновым кольцом. Их концентрации одного порядка. Установлено, что 40% ванадилпорфиринов сосредоточено в дисперсных частицах, а оставшаяся их часть содержится в дисперсной среде. Кстати, оба вида металлопорфиринов в составе асфальтенов вносят значительный вклад в поверхностную активность нефтей [2].

В нефти в свите Офисина в пределах Восточно-Венесуэльского бассейна среднее содержание ванадия составляет 335 г/т. В девонских нефтях Альберты в Канаде ванадий содержится в среднем количестве 13,6 г/т. В нефтях Иллинойса ванадия  $0,35 \div 1,5$  г/т, а в арабских –  $9,52 \div 51$  г/т. Зольный остаток нефтей из месторождений на западе США содержит  $5 \div 50 \%$  ванадия. Максимальное содержание ванадия в нефти – 6 кг/т. Обогащенные V тяжелые нефти Венесуэльской провинции тяготеют на севере к рудному поясу Анд, где развиты гидротермальные месторождения ванадиевых и никелевых руд. В пределах Уральского рудного пояса нефти содержат до 569 г/т ванадия, а твердые битумы содержат ванадий до 1230 г/т [17,18]. Ванадий присутствует почти во всех месторождениях нефти Западного Казахстана (таблица).

Таблица 1

Содержание ванадия в нефти месторождений России и Западного Казахстана

Месторождение	Нефтегазоносный бассейн	Содержание ванадия, г/т
Ромашкинское	Волго-Уральский	329
Приобское	Западно-Сибирский	360
Усинское	Тимано-Печорский	111
Юсуповское	Волго-Уральский	140
Новоелховское	Волго-Уральский	569
Володарское	Прикаспийская впадина	14
Сев. Бузачи	Западный Казахстан	100÷300
Каражанбас	Западный Казахстан	70÷300
Каламкас	Западный Казахстан	60÷300
Жалгызтобе	Западный Казахстан	60÷200
Бозоба	Западный Казахстан	50÷120
Акбулак	Западный Казахстан	50÷400
Тюбеджик	Западный Казахстан	10÷70
Иманкара	Западный Казахстан	20÷80

В Бузачинской нефти содержится ванадия до 300 г/т, а в Акбулакской нефти до 400 г/т [8,12]. Основная форма нахождения ванадия в нефтях Западного Казахстана – четырехвалентная, в виде ванадил иона [8,14]. Соотношение концентраций V и Ni в нефтях Западного Казахстана близко к таковому Волго-Уральской провинции, а также Ирана, Кувейта, Анголы, Колумбии, Эквадора и Калифорнии. Закономерная связь V и Ni в нефтях из районов, удаленных друг от друга на тысячи километров и находящиеся в различных географических и климатических условиях, говорит о том, что эти металлы, метан и другие углеводороды имеют мантийное происхождение. Ванадиевые нефти являются тяжелыми, высокосмолистыми, сернистыми и низкоазотистыми. на основании данных работы [14], нами показано, что для нефти полуострова Бузачи и Мангышлак количество ванадия прямо пропорционально с количеством серы, асфaltenов и плотностью нефти.

$$V = -(10.65949 \pm 15.94072) + (88.30873 \pm 9.36228) \cdot S, R=0.95786, N=10.$$

$$V = (6.25439 \pm 19.04095) + (38.15992 + -5.3853) \cdot \text{Асф.}, R=0.92875, N=10.$$

$$V = -(1802.823 \pm 204.109) + (2131.963 \pm 226.343) \cdot \text{Плот.}, R=0.95776, N=10.$$

Для нефти Бузачи и Мангышлак с ростом глубины ее залегания содержание ванадия уменьшается.

$$V = (274.12778 \pm 20.85384) - (28.125 \pm 3.193) \cdot \text{Глуб.}, R=0.95774, N=10.$$

Однако для нефти месторождения Кара-Арна с ростом глубины ее залегания количество ванадия увеличивается:

$$V = (43.09 \pm 15.6775) + (21.18 \pm 7.257) \cdot \text{Глуб.}, R=0.94601, N=3.$$

Такая же закономерность – увеличение с глубиной содержания ванадия установлена для изученной части многопластового месторождения нефти Сазанкурак. Такое распределение нефтей с разными свойствами внутри пластов подчиняется принципу гравитационной дифференциации, в соответствии с которыми ванадий со смолами и асфальтенами скапливается в нижних частях пласта.

Основные теории о происхождении нефти делятся на две группы – биогенного и абиогенного происхождения [4,16]. Мы придерживаемся абиогенной теории образования нефтей глубинными мантийными флюидами. В работе [11] нами подробно анализирована несостоятельность биогенной теории образования нефти.

Нефти – сложные гетерогенные коллоидно-дисперсные системы, которые помимо углерода и водорода, содержат также гетероэлементы и прежде всего N, S, O, Ni, V и более 60 микроэлементов. [4,13].

Почти все абиогенные концепции образования нефтей хорошо описывают пути и механизмы образования углеводородной

составляющей нефтей, но окончательно не объясняют, являются ли гетероэлементы «спутниками», и в какой из стадии генезиса нефти они внедряются в том или ином количестве в углеводородную систему и как участвуют в процессе нефтеобразования. Представляют интерес механизмы интегрирования всех компонентов нефти, в частности N, S, Ni и V в единую систему.

Следует отметить, что ванадий участвует в эндогенном образовании нефти. Так, по количеству степеней окисления ванадий напоминает азот. Известны соединения ванадия с +2, +3, +4 и +5 степенях окисления. Ванадий обладает способностью растворять водород, при этом образовать гидрид с -3 степенью окисления. Соединения ванадия в степенях окисления +2 и +3 – сильные восстановители, в степени окисления +5 проявляют свойства окислителей [9]. В работе [7] было показано, что  $V_2O_5$ , нанесенный на непористый стекловолнистый носитель, обладает высокой каталитической активностью в температурном интервале 170÷200°C, при окислении сероводорода до серы. Активность ванадиевых катализаторов растет с ростом содержания  $V_2O_5$ . Этим можно объяснить, что ванадиевые нефти являются тяжелыми и сернистыми [10]. Нефтяные металлпорфирины являются эффективными катализаторами окисгенирования и эпокси-дирования олефинов [1]. Никелопорфирин участвует в образовании метана и других углеродов, а также они играют определенную роль в реакциях диспропорционирования водорода в процессе генезиса нефти.

Таким образом показано, что пары V–S и Ni–N по своим каталитическим свойствам являются своего рода антагонистами и уже на ранних стадиях образования абиогенной нефти пары N – Ni и S – V выполняют системообразующую функцию. Параллельно с образованием нефти образуются также руды ванадия, что объясняется тем, что наряду с метаном, аммиаком, сероводородом, серой и азотом ванадий также присутствует в мантийных флюидах.

#### Список литературы

1. Агугусейнова, М.М., Абдуллаева Г.Н. Каталитическое окисгенирование олефинов нефтяными металлпорфи-

ринами // Изв. ВУЗов, сер. химия и химическ. Технология. – 2010. – Т. 53. – Вып.9. – С.12-15.

2. Гилянская Л.Г. Спектры ЭПР комплексов V(IV) и структура нефтяных порфиринов // Журн. структурной химии. – 2008. – Т. 49. – № 2. – С. 259-268.

3. Зубков В.С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы C–H–N–O–S в PT-условиях верхней мантии // Геохимия. –2001. – № 2. – С. 131–145.

4. Кудрявцев Н.А. Генезис нефти и газа. – Л., Недра, – 1973. – 216 с.

5. Леворсен А. Геология нефти и газа. – М., Мир, – 1970. – 640 с.

6. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. Конденсационные превращения эндогенного метана под воздействием серы- возможный путь генезиса нефти // Российский химический журнал. – 2004. –Т.XLVIII. –№ 6.–С.135-147.

7. Микенин П.Е., Цырульников П.Г., Котолевич Ю.С., Загоруйко А.Н. Ванадий-оксидные катализаторы селективного окисления сероводорода на основе структурированных микроволнистых носителей // Международная конференция «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии» октябрь 2013, Ташкент, Республика Узбекистан: сборник тезисов докладов изд. Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия, –2013.–С. 54-55.

8. Насиров Р.Н., Солодовников С.П., Якуцени С.П. Сопоставление результатов определения ванадия в нефтях методами ЭПР и ФРПА //Нефтяное хозяйство.–1992.–№10. – С. 27-28.

9. Неорганическая химия / под ред. акад. Д. Третьякова. том 3, Химия переходных элементов.– М., Академия, –2007. – Книга 1. – Т.3. – 352 с.

10. Рюмин А.А., Копятевич М.С., Грибков В.В. О типизации ванадиеносных нефтей // Геология нефти и газа. – 1989. – №6.

11. Симонян Г.С., Пирумян Г.П. Роль азота в генезисе нефти // Фундаментальные и прикладные проблемы науки: сб. научных трудов. – М.: РАН, – 2013. – С.142-151.

12. Симонян Г.С. Металлоносность нефтей как генетическая характеристика. conference. kazntu. kz/?q=en / download/621f

13. Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа: Учеб. Пособие.–Уфа, УГНТУ, –2002. –109 с.

14. Те Л.А. Физико-химические исследования парамагнитных отложений Прикаспийской впадины. Автореф. диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Караганда, 2007. – 21с.

15. Холодов В.Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия.– М.: Наука, 1973. – 275 с.

16. Эйгенсон А.С. О противостоянии двух концепций нефтегазообразования // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – №3. – С. 3-5.

17. Якуцени С.П. Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. – Спб., Недра, – 2005. – 372 с.

18. Якуцени С.П. Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2010. – Т. 5. – № 2. – [http://www.ngtp.ru/rub/7/30\\_2010.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/7/30_2010.pdf).